

کنترل شکل شناسی نانوالیاف پلی (وینیلیدن فلئورید) تولید شده به روش الکتروریسی

Tuning Morphology of Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers Produced by Electrospinning Technique

حسین فشندی*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

تاریخ دریافت: ۹۲/۱۰/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۳

چکیده

کنترل شکل شناسی نانوالیاف الکتروریسی شده از محلول پلی (وینیلیدن فلئورید) در دی متیل فرمامید (PVDF/DMF) با در نظر گرفتن تقدم رخدادهای جدیدی فاز مایع - مایع و جامد - مایع (بلورینگی) هدف پیش رو در پژوهش حاضر است. بدین منظور، از ظرف حاوی ضدحلال (آب) به عنوان جمع کننده در فاصله های مختلف از نازل الکتروریسی استفاده شد. در چنین حالتی، کاهش فاصله نازل تا جمع کننده زمان جدایی فاز مایع - مایع را کاهش داده و تولید الیافی متخلخل را باعث شد. از سوی دیگر، تبخیر حلال و کششی که در میدان الکتریکی بر جت الکتروریسی وارد می شود، موجب به وجود آمدن بلورهای PVDF در الیاف حاصل شد. مولکول های پلیمر فقط پس از خروج از نازل و پیش از برخورد با مایع ضدحلال، فرصت بلورینگی را دارند، بنابراین به محض برخورد با ضدحلال از تحرک مولکول ها کم شده و امکان بلورینگی از آن ها سلب می شود. به عبارت دیگر می توان گفت، ساختار الیاف با وقوع جدایی فاز مایع - مایع تثبیت می شود. اما مشاهده شد، تشکیل بلورها نمی تواند از جدایی فاز مایع - مایع و شکل گیری حفره ها ممانعت کند. نتایج حاصل از آزمون های میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، طیفسنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، گرماسنجی پویشی تفاضلی و پراش پرتو X نشان داد، با افزایش فاصله الکتروریسی، درصد بلورهای β در الیاف حاصل افزایش می یابد و می توان انتظار داشت که وب تولید شده از خاصیت پیزوالکتریک زیادی برخوردار باشد.

مقدمه

که یک بعد (ابعاد) کمتر از ۱۰۰ nm داشته باشند، اما در الیاف، این محدوده به ۰/۵ یا حتی $1 \mu\text{m}$ افزایش می یابد [۳].

در مقایسه با روش های مختلف تولید نانوالیاف نظیر الکتروریسی، فناوری دمش مذاب، کشش با میکروپیپت، خودگردهمایی (self-assembly) و سنتز قالب (template synthesis)، الکتروریسی به عنوان روشی در حال توسعه و امیدبخش شناخته شده است که امکان تولید نانوالیاف را در مقیاس صنعتی نیز فراهم می آورد.

الیاف الکتروریسی شده از سطح ویژه زیاد برخوردارند، به طوری که مقدار $300 \text{ m}^2/\text{g}$ برای آنها گزارش شده

تولید نانوالیاف، زمینه پژوهشی رو به رشد در سرتاسر جهان است که در دهه اخیر، اهمیت بسیار زیادی یافته است. ایده اولیه تهیه نانوالیاف پلیمری با استفاده از روش الکتروریسی را در سال ۱۹۰۲ [۱،۲] در قالب ثبت اختراع های ارائه شده برای سیالات باید جست و جو کرد. در این راستا و در سال ۱۹۳۴ Formhals [۱] ثبت اختراع تولید الیاف با استفاده از اعمال میدان الکتریکی را منتشر کرد. به طوری که وی به عنوان مخترع روش الکتروریسی در مقالات مربوط شناخته می شود [۲]. تعاریف مختلفی برای واژه نانوالیاف ارائه شده است. پیشوند نانو اغلب برای موادی به کار می رود

کلمات کلیدی

پلی (وینیلیدن فلئورید)، جدایی فاز جامد-مایع (بلورینگی)، جدایی فاز مایع-مایع الکتروریسی، شکل شناسی نانوالیاف

*پیام نگار: h.fashandi@cc.iut.ac.ir

در آن‌ها TGTG' است (T بیانگر صورت‌بندی ترانس و G و G' نشان‌دهنده صورت‌بندی گوش برای پیوندهای درون‌مولکولی است).

۲- فاز قطبی β که زنجیرهای پلیمری در این فاز از صورت‌بندی تمام ترانس (TTTT) برخوردارند.

۳- فازهای γ و ϵ که زنجیرهای پلیمری در این فازها صورت‌بندی TTTGTTTG' را انتخاب می‌کنند.

در PVDF هنگامی که زنجیرهای پلیمری در شبکه‌های بلوری مرتب می‌شوند، دو قطبی‌های آن‌ها یا در یک جهت است و اثر افزایشی روی هم دارند، یا چیدمانی تصادفی دارند که اثر یکدیگر را خنثی می‌کنند. حالت اول در بلورهای γ ، β و ϵ رخ می‌دهد، در حالی که در بلورهای α و δ حالت دوم برقرار است. فاز α در اکثر موارد هنگامی که PVDF از حالت مذاب خنک می‌شود، به‌وجود می‌آید، در حالی که فاز β که به دلیل خواص پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک از محبوبیت بیشتری برخوردار است، با استفاده از کشش مکانیکی الیاف یا فیلم‌های تهیه شده از مذاب در محدوده دمایی مشخص [۲۲، ۲۳]، اعمال میدان‌های الکتریکی زیاد روی فاز α [۲۳] یا افزودن نانوسیلیکات‌های لایه‌ای آلی اصلاح‌شده [۲۴] قابل حصول است. بنابراین می‌توان گفت، الیاف الکترورسی‌شده از PVDF فقط در شرایطی که شامل درصد زیادی از فازهای بلوری β باشند، می‌توانند مفید واقع شوند.

Yee و همکاران [۲۱] شکل‌شناسی، رفتار چندشکلی و آرایش مولکولی را در الیاف PVDF الکترورسی‌شده بررسی کردند. آن‌ها فرایند الکترورسی PVDF را با استفاده از مخلوط حلال‌های دی‌متیل‌فرامید (DMF) و استون با نسبت‌های وزنی مختلف انجام دادند و الیاف را روی سطحی دوار با سرعت تنظیم‌شدنی، جمع‌آوری کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد، از میان نیروهای مختلفی (نیروی برشی ناشی از حرکت محلول درون سوزن، نیروی کولنی حاصل از میدان الکتریکی و نیروی مکانیکی ناشی از دوران جمع‌کننده) که جت الکترورسی متحمل می‌شود، نیروی کولنی نقش معین‌کننده را در ایجاد فازهای بلوری β دارد. در ادامه کارهای آنها، Yu و همکاران [۲۳] اثر نانوسیلیکات‌های لایه‌ای اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده را روی رفتار چندشکلی PVDF بررسی و عنوان کردند، نانوسیلیکات لایه‌ای می‌تواند فاز β را افزایش دهد و از رشد فاز بلوری α ممانعت کند. همچنین، اصلاح سطح نانوسیلیکات لایه‌ای با ترکیبات آلی موجب افزایش بیشتر فاز β در الیاف می‌شود.

اگرچه پژوهشی روی رفتار چندشکلی PVDF در فرایند الکترورسی و نیز کنترل آن انجام شده است، اما هنوز ابهامات زیادی درباره چگونگی شکل‌گیری فاز β در الیاف الکترورسی‌شده از PVDF باقی است. بنابراین انجام پژوهش برای درک بیشتر این پدیده، اهمیتی دوچندان پیدا می‌کند. همچنین، آگاهی از اینکه چگونه فرایندهای جدایی فاز مایع - مایع و جامد - مایع در الکترورسی یکدیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهند و باعث تغییر در شکل‌شناسی الیاف می‌شوند، از اهداف دیگر این کار پژوهشی بوده است.

در کار پژوهشی حاضر تلاش شده است، چگونگی تغییرات درصد

است و علت آن را قطر کوچک الیاف الکترورسی شده عنوان کرده‌اند که می‌تواند تا چند ده نانومتر باشد [۴]. ویژگی قابل توجه الیاف الکترورسی شده، از تغییر بسیار زیاد خواص مواد با کاهش ابعاد آنها به مقیاس نانومتر، نشأت می‌گیرد. این ابعاد کوچک منجر به بروز خواص غیرقابل انتظاری می‌شوند که با خواص ماده توده متفاوت است. از این‌رو، الیاف مزبور می‌توانند در محدوده گسترده‌ای از کاربردهای فنی استفاده شوند [۵]. از جدیدترین کاربردهای این نوع الیاف، می‌توان به استفاده از آن‌ها به عنوان مواد پیزوالکتریک اشاره کرد [۶].

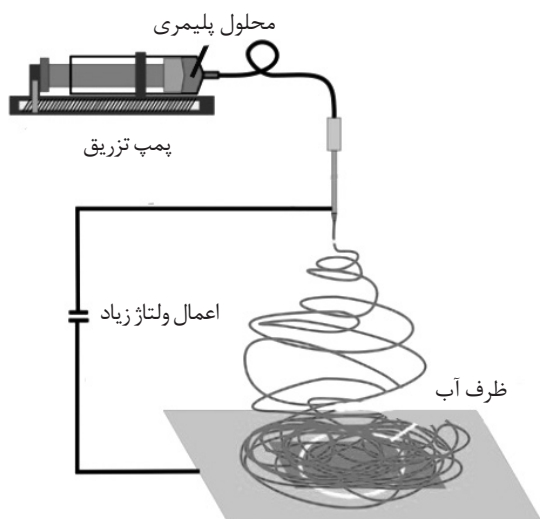
در فرایند الکترورسی محلول پلیمری باردار شده با ویژگی‌های مشخص، از افشانک (nozzle) به داخل میدان الکتریکی با ولتاژ زیاد تغذیه شده و پس از غلبه نیروهای الکتروستاتیک ناشی از میدان الکتریکی بر کشش سطحی محلول، جتی پیوسته، شکل گرفته و به سمت الکتروود جمع‌کننده جذب می‌شود. جت حاصل، ناپایداری‌های زیادی را متحمل می‌شود که این ناپایداری‌ها همراه با ویژگی‌های محلول، شکل‌شناسی نانو ساختارهای جمع‌آوری شده روی جمع‌کننده را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۷].

با مروری بر مقالات و متون علمی، عوامل مؤثر بر تغییرات شکل‌شناسی در الیاف الکترورسی شده را می‌توان در قالب چهار دسته کلی زیر ارزیابی کرد:

- ۱- پارامترهای دستگاهی مرتبط با فرایند الکترورسی شامل ولتاژ کاربردی، فاصله افشانک تا جمع‌کننده که با عنوان فاصله کاری شناخته می‌شود و نیز سرعت تغذیه محلول [۸، ۹]،
- ۲- عوامل مؤثر بر خواص محلول پلیمری شامل ویژگی‌های حلال [۱۰]، کشسانی سیال [۱۱]، غلظت پلیمر، وزن مولکولی پلیمر [۱۲]، گره‌خوردگی زنجیر [۱۳]، کشش سطحی [۹] و رسانایی محلول [۹]،
- ۳- شرایط محیطی شامل دما و رطوبت نسبی محیط ریسندگی [۱۴-۱۹] و غلظت بخار حلال در محیط الکترورسی [۱۶] و
- ۴- رفتار فازی سامانه سه‌تایی ضدحلال - حلال - پلیمر و جدایی فاز مایع - مایع [۱۷-۱۹].

دسته‌بندی گفته شده، به‌طور عمده برای پلیمرهای بی‌شکل که قابلیت بلورینگی ندارند، از جامعیت بیشتری برخوردار است. در ساختار پلیمرهای نیمه‌بلوری که بلورها را نیز شامل می‌شوند، موضوع پیچیده‌تر است. از سوی دیگر، اگر پلیمر قابلیت تشکیل چند فاز بلوری را داشته باشد، بر پیچیدگی موضوع افزوده می‌شود. از جمله پلیمرهای نیمه‌بلوری که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفتند، می‌توان پلی(وینیلیدن فلئورید) (PVDF) را نام برد. PVDF پلیمر معروفی است که از ویژگی‌های قیمت مناسب، انعطاف‌پذیری و ثابت دی‌الکتریک زیاد، خواص پیزوالکتریک، پیروالکتریک و فروالکتریک برخوردار است که آن را در گروه پلیمرهای استفاده شده در فرایندهای تولید انرژی، کنترل و نمایش و نیز ساخت حسگرها، غشاهای فیلترهای جداسازی قرار می‌دهد [۲۰]. از سوی دیگر، PVDF به عنوان پلیمری نیمه‌بلوری شناخته شده که شامل پنج فاز بلوری مختلف است [۲۰، ۲۱]:

- ۱- فازهای غیرقطبی α و δ که صورت‌بندی زنجیرهای پلیمری



شکل ۱- تصویر کلی دستگاه الکترورسی استفاده شده.

آن‌ها با لایه‌ای از طلا به ضخامت ۱۰ nm پوشش داده شد. برای مشاهده شکل‌شناسی داخل الیاف تولید شده، تمام آنها در نیتروژن مایع با دمای ۱۹۶°C شکسته شدند.

تغییرات فازهای بلوری مختلف در الیاف تولیدی با طیف‌سنجی زیرقرمز و پراش پرتو X (WAXS) بررسی شد. برای گرفتن طیف‌های زیرقرمز از دستگاه Perkin ساخت آلمان بهره گرفته شد. طیف‌ها در محدوده عدد موجی $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ، با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} و پس از ۴۰ مرتبه پوشش جمع‌آوری شدند. الگوهای حاصل از پراش پرتو X با استفاده از دستگاه PANalytical XRD به دست آمد. الگوهای مزبور در محدوده 2θ برابر $5-40^\circ$ با گام 0.5° اندازه‌گیری شدند. ولتاژ و جریان دستگاه به ترتیب ۴۰ kV و ۲۰ mA در نظر گرفته شد.

خواص گرمایی نمونه‌ها شامل ذوب بلورها با استفاده از گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) مدل 2010 ساخت شرکت آمریکایی TA بررسی شد.

بدین منظور، ۵-۷ mg از وب درون ظرف ویژه آزمون (pan) قرار داده شده و درب آن بسته شد. دمای شروع و پایان آزمون به ترتیب 50°C و 200°C انتخاب و سرعت گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

برای مطالعه تغییرات فازهای بلوری در الیاف PVDF، الیاف تولید شده از محلول ۲۰٪ PVDF/DMF در ظرف حاوی ضدحلال (آب) در فاصله‌های مختلف از افشانک، جمع‌آوری شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی به دست آمده از وب‌های حاصل در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که تصاویر شکل ۲ نشان می‌دهد، با افزایش فاصله جمع‌کننده از افشانک (فاصله کاری) در شرایطی که سایر

فازهای بلوری در جت الکترورسی با دورشدن آن از افشانک و کنترل تقدم رخداد جدایی فاز مایع - جامد و جدایی فاز جامد - مایع (بلورینگی) بررسی شود. بدین منظور، جت الکترورسی در ظرفی حاوی مایع ضدحلال (آب) در فاصله‌های مختلفی از افشانک در آرایش عمودی از دستگاه الکترورسی جمع‌آوری شد. شکل‌شناسی سطحی و داخلی و نیز رفتار چندشکلی الیاف با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)، پراش پرتو X (WAXS) و میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) ارزیابی شد.

تجربی

مواد

PVDF با نام تجاری Kynar 740 از شرکت آمریکایی Elf Autochem و حلال دی‌متیل‌فرمامید (DMF) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. از آب دو بار تقطیر شده به عنوان ضدحلال برای جمع‌آوری الیاف الکترورسی شده بهره گرفته شد. تمام مواد به شکل خریداری شده و بدون انجام عملیات خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه محلول الکترورسی

تجربه‌های پیشین [۱۷-۱۹] نشان داد، حلال DMF در بررسی شکل‌شناسی الیاف در فرایند الکترورسی بسیار مفید است. چرا که سرعت تبخیر آن کم است و امکان ردیابی تغییرات شکل‌شناسی در الیاف را فراهم می‌آورد. همچنین، ثابت دی‌الکتریک زیاد این حلال و تمایل شدید آن برای جذب آب و در نتیجه به وجود آمدن جدایی فاز مایع - مایع، پارامترهایی هستند که استفاده از این حلال را به خوبی توجیه می‌کند. برای تهیه محلول الکترورسی، گرانول‌های PVDF به حلال DMF اضافه شد و ۲۴ h در دمای 40°C تحت هم‌زدن مداوم قرار گرفت تا محلولی شفاف با غلظت ۲۰٪ (وزنی - وزنی) تهیه شد.

الکترورسی و تهیه الیاف

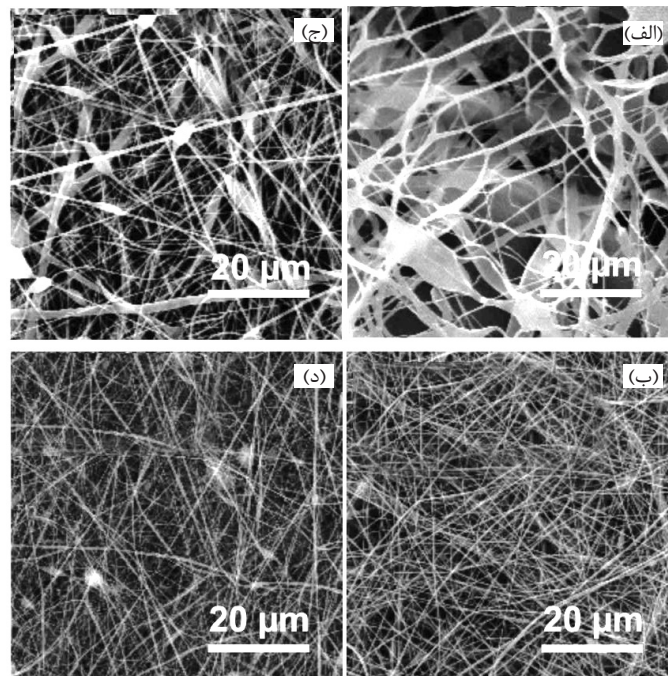
در این پژوهش، از دستگاه الکترورسی با آرایش عمودی استفاده شده و الیاف در ظرف حاوی آب جمع‌آوری شدند. تصویر کلی دستگاه در شکل ۱ نشان داده شده است. سرعت تغذیه محلول به درون میدان الکتریکی $0.2 \text{ mL}/\text{h}$ ، ولتاژ ۱۸ kV و فاصله افشانک تا جمع‌کننده، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ cm در نظر گرفته شد.

بررسی شکل‌شناسی و ویژگی‌های مختلف الیاف الکترورسی شده برای بررسی شکل‌شناسی سطح و داخل الیاف و نیز ویژگی‌های وب تولید شده اعم از قطر الیاف و توزیع آن و تشکیل یا عدم تشکیل دانه تسبیح، از میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل TESCAN VEGA 2007 ساخت کشور چک استفاده شد. پیش از مشاهده الیاف با میکروسکوپ، سطح

الکتروریسی، متحمل کاهش شدیدی می‌شود که نمی‌توان آن را تنها به خروج حلال نسبت داد. بلکه کشش جت به واسطه نیروهای الکتریکی اعمال شده بر آن در میدان الکتروستاتیک، در این شرایط اهمیت بسزایی دارد [۲۵]. با افتادن جت الکتروریسی روی جمع‌کننده امکان کشش بیشتر برای آن فراهم نیست، ولی بسته به نوع حلال استفاده شده و مقدار فراریت آن، امکان بازآرایی مولکولی درون جت فراهم می‌شود. به بیان دیگر، در شرایطی که حلال فراریت کم و دمای جوش زیاد دارد، در فواصل نزدیک‌تر به افشانک، امکان وجود حلال درون جت قرار گرفته روی جمع‌کننده وجود دارد. ولی، با افزایش فاصله ریسندگی این احتمال کاهش می‌یابد. حلال استفاده شده در این مقاله (DMF) حلالی غیرفرار به‌شمار می‌آید. بنابراین هنگامی که جت الکتروریسی به مایع ضدحلال (در اینجا آب) برخورد می‌کند، حلال از جت خارج شده و آب وارد آن می‌شود. در نتیجه کیفیت ترمودینامیکی حلال کاهش می‌یابد و جدایی فاز مایع - مایع به‌وقوع می‌پیوندد. در چنین شرایطی جت الکتروریسی به دو فاز غنی از پلیمر و فاز غنی از حلال تبدیل می‌شود. حلال موجود در فاز غنی از حلال تبخیر شده و در نهایت منجر به شکل‌گیری حفره‌هایی در بستر تشکیل شده به وسیله فاز غنی از پلیمر می‌شود [۱۹-۱۷].

نکته دیگری که در شکل ۲ می‌توان مشاهده کرد، کاهش مقدار دانه تسبیح‌ها با افزایش فاصله ریسندگی است. به‌طوری که در وب حاصل از الیاف الکتروریسی شده در فاصله کاری ۲ cm شامل دانه تسبیح‌هایی با شکل‌های نایک‌نواخت است. با افزایش فاصله کاری به ۵ cm، دانه تسبیح‌ها شکل یکنواخت‌تری پیدا می‌کنند و در فواصل کاری ۱۰ و ۲۰ cm از بین می‌روند. علت به‌وجود آمدن دانه تسبیح در فرایند الکتروریسی، غلبه کشش سطحی محلول ریسندگی بر نیروهای ناشی از ناپایداری شلاقی به واسطه میدان الکتریکی است. با دورشدن جمع‌کننده از افشانک، جت الکتروریسی فرصت بیشتری برای کش‌آمدن به دلیل ناپایداری شلاقی دارد و در نتیجه از مقدار دانه تسبیح‌ها به‌شدت کاسته می‌شود.

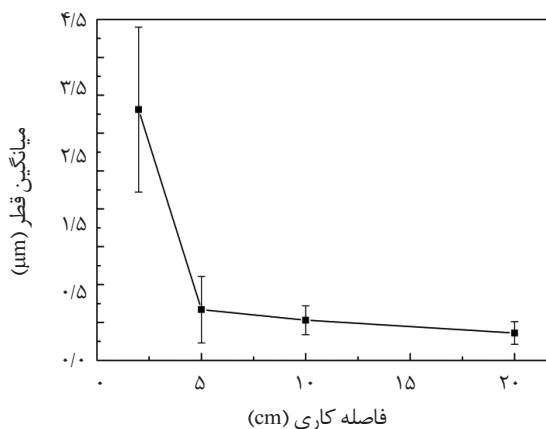
تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی به‌دست‌آمده از سطح الیاف جمع‌آوری شده در آب در فواصل کاری مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، در فواصل کاری ۲ و ۵ cm حفره‌ها و ناهمواری‌هایی روی سطح الیاف شکل می‌گیرد که می‌توان آن را به جدایی فاز مایع - مایع و به‌وجود آمدن نواحی با غلظت کم پلیمر نسبت داد که در نهایت به حفره تبدیل می‌شوند. تصویر گرفته شده از سطح مقطع الیاف (شکل ۵) نیز وقوع این نوع از جدایی فاز را در سطح مقطع لیف نشان می‌دهد. با افزایش فاصله کاری به ۱۰ و ۲۰ cm حفره‌های روی سطح الیاف مشاهده نمی‌شود (شکل ۴)، اما سطح مقطع متخلخل الیاف تولید شده در فاصله کاری ۲۰ cm (شکل ۵) حاکی از وقوع جدایی فاز در ساختار الیاف در این شرایط است. تشکیل نشدن حفره‌های سطحی روی الیاف در فواصل کاری ۱۰ و ۲۰ cm را می‌توان به تکامل تدریجی ساختارهای ناشی از جدایی فاز در فاصله افشانک تا جمع‌کننده نسبت داد. چنین تکاملی منجر به از بین رفتن حفره‌ها و تشکیل پوسته‌ای



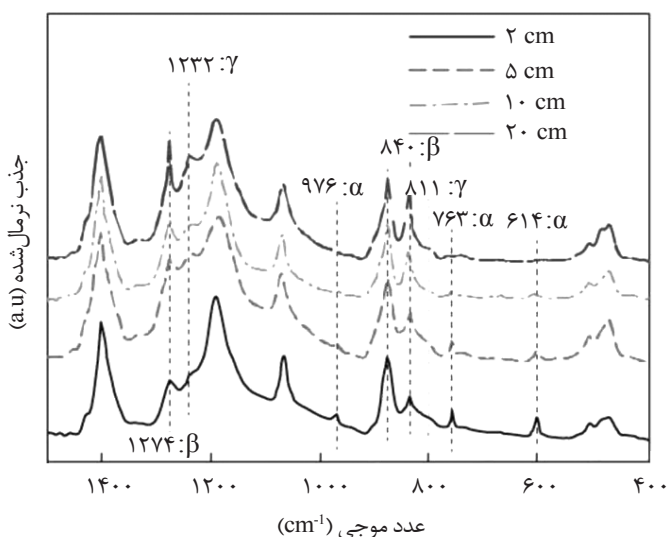
شکل ۲- تصاویر SEM گرفته شده از وب جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری مختلف: الف) ۲ cm، ب) ۵ cm، ج) ۱۰ cm و د) ۲۰ cm.

متغیرهای الکتروریسی ثابت نگه داشته شده‌اند، قطر الیاف تولیدی کم شده و افزون بر این توزیع قطر الیاف نیز یکنواخت‌تر می‌شود. تغییرات میانگین قطر الیاف تولیدی با افزایش فاصله کاری در شکل ۳ نشان داده شده است.

در فرایند الکتروریسی، کاهش قطر الیاف متأثر از ناپایداری شلاقی (whipping instability) است که از نیروهای وارد بر جت الکتروریسی در میدان الکتریکی نشأت می‌گیرد. قطر افشانک و اندازه قطره ایجاد شده، در مقیاس میلی‌متر است. اما جتی که ابتدا تشکیل می‌شود، قطری در حدود چند صد میکرون دارد که با حرکت و انتقال جت پلیمری در میدان الکتریکی خارجی، قطر آن کاهش یافته و الیافی با قطری در حدود چند ده نانومتر تا چند میکرون به‌وجود می‌آید. در این مسیر، حلال از جت تبخیر می‌شود. اما قطر جت در فرایند



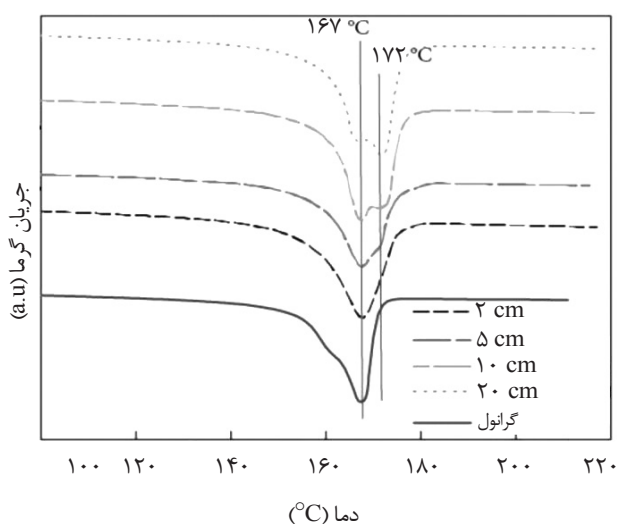
شکل ۳- میانگین قطر الیاف جمع‌آوری شده در آب در فاصله‌های کاری مختلف.



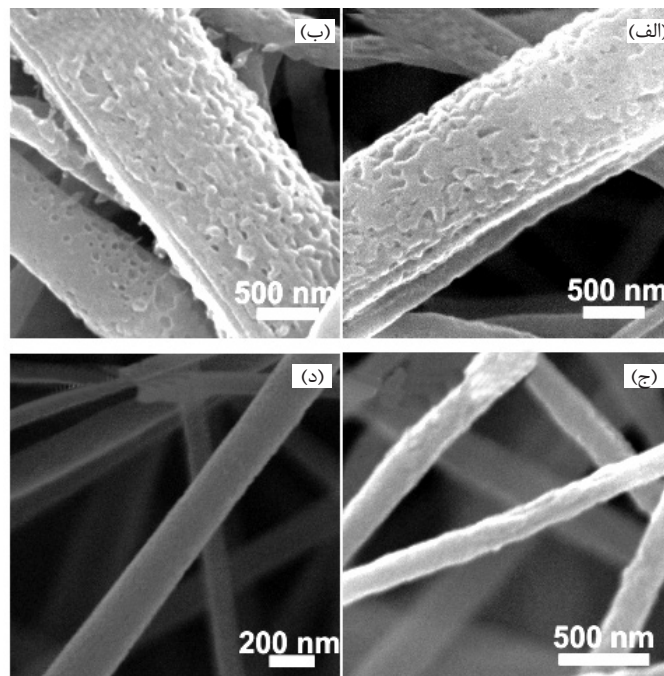
شکل ۶- طیف‌های زیرقرمز گرفته شده از الیاف جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری مختلف.

(پیک موجود در عدد موجی 877 cm^{-1}) نرمال شده‌اند. فازهای بلوری مختلف α ، β و γ و عدد موجی مربوط به هر یک از آنها روی شکل مشخص شده‌اند.

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، هنگامی که الکترورسی در فاصله کاری ۲ cm انجام می‌شود، فاز بلوری α که پیک مربوط به آن در اعداد موجی ۶۱۴، ۷۶۳ و 976 cm^{-1} ظاهر می‌شود، به مقدار قابل توجهی در ساختار الیاف مشاهده می‌شود. افزون بر این، پیک‌های مربوط به فاز β که قطبیت قابل توجهی دارند و مسئول ایجاد خواص پیزوالکتریک در الیاف هستند، نیز در نمونه مزبور در اعداد موجی ۸۴۰ و 1274 cm^{-1} یافت می‌شوند. با افزایش فاصله کاری به مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ cm به تدریج از شدت پیک‌های مربوط به فاز بلوری α کم شده و بر شدت پیک‌های



شکل ۷- دمانگاشت‌های DSC حاصل از الیاف جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری مختلف.

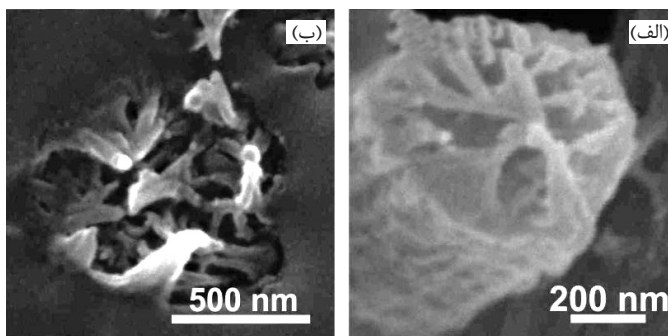


شکل ۴- تصاویر SEM گرفته شده از سطح الیاف جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری مختلف: (الف) ۲ cm، (ب) ۵ cm، (ج) ۱۰ cm و (د) ۲۰ cm.

متراکم روی سطح لیف می‌شود. این پدیده در کار پژوهشی پیشین [۱۷] به تفصیل بررسی شده است.

پس از بررسی وقوع جدایی فاز مایع - مایع و چگونگی اثر آن بر شکل‌شناسی الیاف حاصل از PVDF در فرایند الکترورسی، در این مرحله، چگونگی اثرپذیری ساختار الیاف از جدایی فاز مایع - جامد بررسی می‌شود که به واسطه شکل‌گیری بلورها در نتیجه تبخیر حلال از جت در فاصله افشانک تا جمع‌کننده ایجاد می‌شود. با استفاده از نتایج این بخش و بخش پیشین مشخص می‌شود، جدایی فاز مایع - مایع چگونه تحت تأثیر جدایی فاز جامد - مایع (تشکیل بلورها) قرار می‌گیرد.

طیف‌های نرمال‌شده زیرقرمز مربوط به الیاف تولید شده در فاصله‌های کاری مختلف در شکل ۶ آمده است. شایان ذکر است، هر یک از طیف‌های موجود در این شکل با استفاده از شدت پیک مرجع



شکل ۵- تصاویر SEM گرفته شده از سطح مقطع الیاف جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری: (الف) ۵ cm و (ب) ۲۰ cm.

ایجاد می‌شود که نمایانگر وجود فاز بلوری β است. با افزایش بیشتر فاصله الکتروریسی به مقدار ۱۰ cm به تدریج شانه ظاهر شده در دمای 172°C به یک پیک واضح تبدیل می‌شود که در فاصله کاری ۲۰ cm شدت پیک موجود در دمای 172°C از شدت پیک ظاهر شده در دمای 167°C (نشان‌دهنده فاز بلوری α) بیشتر می‌شود.

به‌طور کلی می‌توان گفت، طبق نتایج گرماسنجی پویشی تفاضلی، با افزایش فاصله کاری مقدار فازهای α در نانوالیاف کم شده و مقدار فازهای بلوری β زیاد می‌شود. از این رو مشاهده می‌شود، نتایج حاصل از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی تطابق بسیار خوبی با نتایج به‌دست آمده از طیف‌سنجی زیرقرمز ارائه می‌دهد که صحت نتیجه‌گیری مزبور را تأیید می‌کند. شکل ۸ شامل الگوهای پراش پرتو X حاصل از نانوالیاف تولید شده در فاصله‌های کاری مختلف است. با توجه به این شکل، الگوی مربوط به الیاف تولیدی در فاصله کاری ۲ cm پیک ضعیفی را در 2θ برابر $20/6^\circ$ دارد که نشان‌دهنده فاز بلوری β است. با ازدیاد فاصله کاری به مقادیر ۵، ۱۰ و ۲۰ cm به تدریج بر شدت پیک ظاهر شده در این موقعیت افزوده می‌شود که حاکی از افزایش فاز بلوری β در نانوالیاف تولیدی با ازدیاد فاصله کاری است.

نتیجه‌گیری

اثرپذیری شکل‌شناسی نانوالیاف PVDF از فرایندهای جدایی فاز مایع - مایع و جامد - مایع (بلورینگی) با الکتروریسی محلول PVDF/DMF با غلظت ۲۰٪ وزنی - وزنی بررسی شد. بدین منظور، از ظرف حاوی ضدحلال (آب) به عنوان جمع‌کننده استفاده شد. توصیف شکل‌شناسی الیاف با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی، طیف‌سنجی زیرقرمز، گرماسنجی پویشی تفاضلی و پراش پرتو X انجام شد. طبق نمودارهای نرمال شده حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز، با افزایش فاصله کاری، شدت پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۶۱۴، ۷۶۳ و 976 cm^{-1} که مربوط به فاز بلوری α است، کم شده و بر شدت پیک‌های مربوط به فاز بلوری β (840 و 1274 cm^{-1}) افزوده می‌شود. تغییرات مشابهی در دامنگاشت‌های حاصل از گرماسنجی پویشی تفاضلی در پیک‌های مربوط به فاز α (دمای 167°C) و فاز β (دمای 172°C) و نیز پراش پرتو X در پیک مشاهده شده در 2θ برابر $20/6^\circ$ (مربوط به فاز بلوری β) ملاحظه شد.

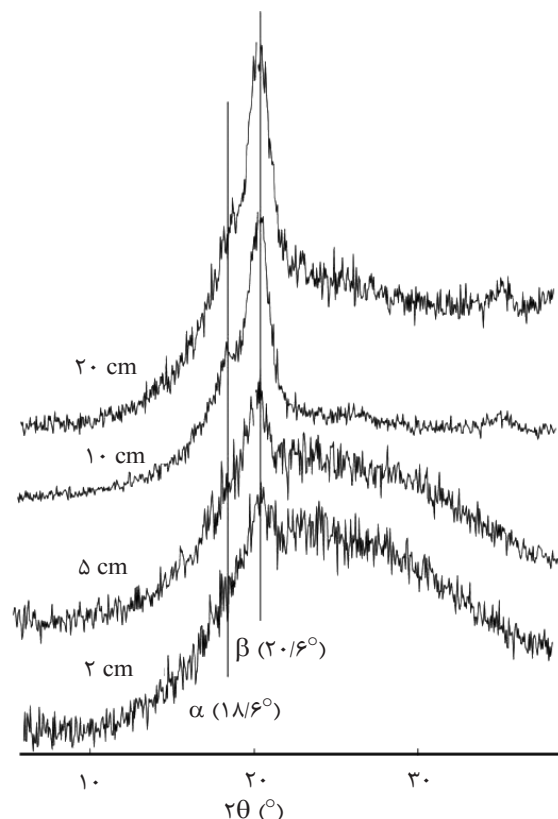
به‌طور کلی، نتایج حاصل از آزمون‌های مزبور تطابق بسیار خوبی با یکدیگر دارد و همگی مؤید این نتیجه است که با افزایش فاصله کاری در فرایند الکتروریسی مقدار فازهای بلوری α در نمونه کم شده و فازهای بلوری β زیاد می‌شود.

بنابراین، افزایش فاصله افشانک تا جمع‌کننده لازمه دستیابی به درصد زیاد فاز بلوری β در نانوالیاف PVDF است. همچنین مشاهده شد، شکل‌گیری بلورها نمی‌تواند جدایی فاز مایع - مایع را تحت تأثیر قرار دهد، چرا که الیاف جمع‌آوری شده در فاصله کاری ۲۰ cm سطح مقطعی متخلخل دارند.

مربوط به فاز بلوری β افزوده می‌شود. افزایش اندکی نیز در شدت پیک‌های مربوط به فاز γ (پیک‌های ظاهر شده در اعداد موجی ۸۱۱ و 1232 cm^{-1}) با ازدیاد فاصله کاری مشاهده می‌شود.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، طبق نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز با افزایش فاصله ریسندگی که جت کشش بیشتری را در میدان الکتریکی به واسطه نیروهای کولنی متحمل می‌شود، فازهای بلوری α کم و فازهای بلوری β و γ زیاد می‌شود.

برای بررسی بیشتر تغییرات چندشکلی در الیاف الکتروریسی شده از PVDF در فاصله‌های کاری مختلف، دامنگاشت‌های حاصل از گرماسنجی پویشی تفاضلی مربوط به الیاف مزبور به همراه گرانول اولیه در محدوده ذوب (دمای 100°C تا 200°C) اندازه‌گیری شده و در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل ملاحظه می‌شود، گرانول اولیه که به‌طور عمده شامل فاز بلوری α است، فقط یک پیک در دمای 167°C نشان می‌دهد که نمایانگر فاز بلوری α است. در الیاف تولید شده در فاصله کاری ۲ cm نیز فقط یک پیک در دمای 167°C مشاهده می‌شود که بیانگر این بوده که بخش عمده ریزساختار الیاف تولید شده در این فاصله فاز بلوری α است. با افزایش فاصله کاری به ۵ cm یک شانه روی پیک ذوب در دمای 172°C



شکل ۸- الگوهای حاصل از پراش پرتو X گرفته شده از الیاف جمع‌آوری شده در ظرف حاوی آب در فاصله‌های کاری مختلف.

مراجع

- Formhals A., Process and apparatus for preparing artificial threads, *US Pat. 1975504*, 1934.
- Bognitzki M., Czado W., Frese T., Schaper A., Hellwig M., Steinhart M., Rainer A., and Wendorff J.H., Nanostructured fibers via electrospinning, *Adv. Mater.*, 13, 70-72, 2001.
- Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., and Ramakrishna S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 2223-2253, 2003.
- Reneker D.H. and Fong H., *Polymeric Nanofibers: Introduction*, ACS Symposium Series, 918, 1-6, 2006.
- Luo C.J., Stoyanov S.D., Stride E., Pelan E., and Edirisinghe M., Electrospinning versus fiber production methods: From specifics to technological convergence, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4708-4735, 2012.
- Liu Z.H., Pan C.T., Lin L.W., and Lai H.W., Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning, *Sensor. Actuat. A-Phys.*, 193, 13-24, 2013.
- Doshi J. and Reneker D.H., Electrospinning process and applications of electrospun fibers, *J. Electrostat.*, 35, 1698-1703, 1995.
- 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.
- Theron S.A., Zussman E., and Yarin A.L., Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions, *Polymer*, 45, 2017-2030, 2004.
- Luo C.J., Stride E., and Edirisinghe M., Mapping the influence of solubility and dielectric constant on electrospinning polycaprolactone solutions, *Macromolecules*, 45, 4669-4680, 2012.
- Yu J.H., Fridrikh S.V., and Rutledge G.C., The role of elasticity in the formation of electrospun fibers, *Polymer*, 47, 4789-4797, 2006.
- 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.
- Shenoy S.L., Bates W.D., Frisch H.L., and Wnek G.E., Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvents, non-specific polymer-polymer interaction limit, *Polymer*, 46, 3372-3384, 2005.
- 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.
- Vrieze S.D., Camp T.V., Nelvig A., Hagstrom B., Westbroek P., and Clerck K.D., The effect of temperature and humidity on electrospinning, *J. Mater. Sci.*, 44, 1357-1362, 2009.
- Tripatanasuwan S., Zhong Z., and Reneker D.H., Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution, *Polymer*, 48, 5742-5746, 2007.
- Fashandi H. and Karimi M., Pore formation in polystyrene fibers by superimposing temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere, *Polymer*, 53, 5832-5849, 2012.
- Fashandi H. and Karimi M., Evidence for the impression of phase behavior of nonsolvent/solvent/polymer ternary system on morphology of polyethersulfone electrospun nanofibers, *Fiber. Polym.*, In Press, 2014.
- 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.
- Martins P., Lopes A.C., and Mendez S.L., Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications, *Prog. Polym. Sci.*, In Press, 2014.
- Yee W.A., Kotaki M., Liu Y., and Lu X., Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers, *Polymer*, 48, 512-521, 2007.
- Humphreys J. and Ward I.M., A Study of the Drawing Behavior of Polyvinylidene fluoride, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 4069-4079, 1985.
- Humphreys J., Lewis E.L.V., and Ward I.M., A study of the mechanical anisotropy of high-draw, low-draw, and voided PVDF, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 26, 141-158, 1988.
- Dillon D.R., Tenneti K.K., Li C.Y., Ko F.K., Sics I., and Hsiao B., On the structure and morphology of polyvinylidene fluoride-nanoclay nanocomposites, *Polymer*, 47, 1678-1688, 2006.

25. Shin Y.M., Hohman M.M., Brenner M.P., and Rutledge G.C., Experimental characterization of electrospinning: The

electrically forced jet and instabilities, *Polymer*, 42, 09955-09967, 2001.

Tuning Morphology of Poly(vinylidene fluoride) Nanofibers Produced by Electrospinning Technique

H. Fashandi*

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received 31 December 2013; Accepted 13 January 2014

Abstract

The morphology of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) nanofibers, electrospun from dimethylformamide (DMF), was tuned considering the priority in liquid-liquid (L-L) and solid-liquid (S-L) (crystallization) phase separation events. To this end, electrospun fibers were collected on a vessel containing water as non-solvent bath. To change the timing in L-L phase separation, the distance of vessel from the nozzle (known as working distance) was varied. Further, travelling of jet in electrical field was followed by solvent evaporation as well as crystallization. The morphology of the produced nanofibers was characterized using SEM, FTIR, DSC and XRD analyses. The results showed that since crystals were formed prior to structure freezing, the S-L phase separation could account for morphology evolution before L-L phase de-mixing. However, S-L phase de-mixing could not impede L-L phase separation during electrospinning. In addition, the polar b phase crystals were formed in nanofibers and their fraction increased with increasing working distance. Hence, the produced web at high working distance was considered as an appropriate candidate for high-tech applications such as devices with piezoelectric capabilities.

Keywords

poy(vinylidene fluoride),
liquid-solid phase
separation (crystallization),
liquid-liquid phase
separation,
electrospinning,
nanofiber morphology

(*) Email: h.fashandi@cc.iut.ac.ir