

The Influence of Fibers Diameter on Water Vapor Permeability, Waterproof and Windproof Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membrane

Golchehr Amini^{1,2}, Mohammad Karimi^{1*}, and Farzin Zokae Ashtiani³

1. Department of Textile Engineering, 2. Nanotechnology Institute, 3. Department of Chemical Engineering; Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 23 August 2019, accepted: 30 December 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Waterproof breathable membranes are used in different fields such as protective clothing, hospital textiles and sport wears. Breathability is an important factor in clothing comfort.

Methods: The influence of fiber diameter on breathability, waterproof and windproof properties of poly(vinylidene fluoride) membrane was investigated in this study. Hence, membranes composed of fiber with diameters of 133, 203, 551 and 1018 nm were produced through electrospinning process. It was attempted to use dimethyl sulfoxide as a green solvent in this process. Porosity, pore size, water contact angle, air permeability and hydrostatic pressure of the membranes were assessed. Thermogravimetric analysis (TGA) was employed to measure the water vapor permeability of the membranes.

Findings: The hydrostatic pressure of the membranes increased from 10 kPa to 100 kPa by reducing the fibers' diameter (from 1018 nm to 133 nm) and subsequently the pores size of the membranes. The air permeability of the samples decreased from 9 mL/s.cm² to 1.4 mL/s.cm² (at pressure drop of 500 Pa) with decreasing fiber diameter. The results showed that the membranes composed of finer fibers have better waterproof and windproof properties. This is while the reduction in fiber diameter and subsequently reduction in the pore size have not led to reduction in the breathability, and the amount of water vapor permeability remained approximately 12.7 kg/m².day. Hence, it seems that the ordinary diffusion (molecular diffusion) is the dominant mechanism of water vapor diffusion in pore size ranging from 761 nm to 3860 nm and it is independent of the fiber diameter in the membranes

Keywords:

protective clothing,
waterproof,
windproof,
breathable,
electrospun membrane

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mkarimi@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Amini G., Karimi M., and Zokae Ashtiani F., The Influence of Fiber Diameter on Water Vapor Permeability, Waterproof and Windproof Properties of Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 485-495, 2020.

اثر قطر الیاف بر تراوایی بخار آب و خواص ضدآب و ضدباد غشای الکتروریسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید)

گلچهر امینی^۱، محمد کریمی^{۱*}، فرزین ذکایی آشتیانی^۳

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵:

۱- دانشکده مهندسی نساجی، ۲- گروه مستقل نانو تکنولوژی، ۳- دانشکده مهندسی شیمی

دریافت: ۱۳۹۸/۶/۱، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۹

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و دوم، شماره ۶

صفحه ۴۹۵-۴۸۵، ۱۳۹۸

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1703

چکیده

فرضیه: غشاهای ضدآب تنفسی در بسیاری از زمینه‌ها از جمله منسوجات محافظ و بیمارستانی و پوشاک ورزشی کاربرد دارند. تنفس‌پذیری، عامل مهمی در راحتی پوشاک است. **روش‌ها:** در این پژوهش، اثر قطر الیاف بر تنفس‌پذیری و خواص ضدآب و ضدباد غشای پلی(وینیلیدن فلوئورید) بررسی شد. از این رو، غشاهای شامل الیاف با قطرهای ۱۲۳، ۲۰۳، ۵۵۱ و ۱۰۱۸ nm به کمک فرایند الکتروریسی تولید شدند. تلاش شد تا از دی‌متیل سولفوکسید به عنوان حلال سبب در این فرایند استفاده شود. درصد تخلخل، اندازه منافذها، زاویه تماس قطره آب، نفوذپذیری هوا و فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها اندازه‌گیری و ارزیابی شد. تراوایی بخار آب نمونه‌ها با روش گرماوزن‌سنجی بررسی شد.

یافته‌ها: فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها با کاهش قطر الیاف (از ۱۰۱۸ nm به ۱۳۳ nm) و در نتیجه آن کاهش اندازه منافذ غشا، به ترتیب از ۱۰ kPa به ۱۰۰ kPa افزایش یافت. نفوذپذیری هوای نمونه‌ها نیز با کاهش قطرالیاف، از ۹ mL/s.cm² تا ۱/۴ mL/s.cm² در افت فشار ۵۰۰ kPa، کم شد. نتایج بیانگر این است که غشاهای تولیدشده با الیاف ظریف‌تر خواص ضدآب و ضدباد بهتری را نشان می‌دهند. درحالی که کاهش قطر الیاف و در نتیجه آن کاهش اندازه منافذهای موجود در غشا به کاهش تنفس‌پذیری لایه منجر نشده و مقدار تراوایی بخار آب حدود ۱۲/۷ kg/m².day باقی مانده است. بنابراین به نظر می‌رسد، سازوکار غالب نفوذ بخار آب در این محدوده از اندازه منفذ (۷۶۱ nm تا ۳۸۶۰ nm)، نفوذ مولکولی و مستقل از اندازه قطر الیاف در غشاست.

واژه‌های کلیدی

پوشاک محافظ،

ضدآب،

ضدباد،

تنفسی،

غشای الکتروریسی شده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mkarimi@aut.ac.ir

مقدمه

غشاهای آب‌گریز تنفسی در بسیاری از حوزه‌ها از جمله منسوجات پزشکی، غشاهای تقطیر و به‌ویژه در منسوجات محافظ کاربرد دارند. این دسته از غشاهای طوری طراحی می‌شوند تا در برابر قطره‌های آب نفوذناپذیر بوده اما قابلیت عبور بخار آب را داشته باشند [۳-۱]. پوشاک محافظ بخش مهمی از تجهیزات حفاظت شخصی هستند که برای محافظت در برابر یک یا چند عامل مضر سلامتی و ایمنی، به‌کار گرفته می‌شوند. مسئله مهم و شایان توجه در طراحی این دسته از منسوجات، در نظر گرفتن راحتی مصرف‌کننده است. طبق گزارش ارائه‌شده توسط Silverman، ۸۱٪ از مصرف‌کنندگان منسوجات، راحتی را مهم‌ترین شاخص پوشاک می‌دانند. پژوهشگران تعاریف متفاوتی را برای راحتی بیان کرده‌اند.

Slater [۴] راحتی را حالت خوشایندی از هماهنگی فیزیولوژیکی، روانشناختی و فیزیکی، میان انسان و محیط تعریف کرده است. راحتی فیزیولوژیکی، توانایی بدن انسان برای ادامه زندگی، راحتی روانشناختی توانایی ذهن برای ادامه عملکرد رضایت‌بخش آن و راحتی فیزیکی اثر محیط خارجی بر بدن است. از جمله عوامل مؤثر بر ایجاد راحتی، انتقال مناسب گرما و رطوبت از منسوج برای حفظ دمای طبیعی بدن است [۵،۶].

عرق کردن از مهم‌ترین روش‌های انتقال گرمای اضافی بدن به‌شمار می‌آید. بدن انسان حین فعالیت انرژی زیادی را به‌شکل گرما آزاد می‌کند و برای اینکه دمای بدن حدود 37°C باقی بماند، لازم است، این گرما به محیط منتقل شود. انتقال گرما از بدن به روش‌های رسانش، همرفت، تابش و از همه مهم‌تر تبخیر انجام می‌شود. در فعالیت‌های سنگین نقش اصلی را تبخیر برعهده دارد. بدین منظور، پوشاک باید طوری طراحی شوند تا قابلیت عبور عرق بدن به محیط بیرون را داشته و به اصطلاح تنفس‌پذیر (تنفسی) باشند [۷-۹].

پژوهشگران روش‌های مختلفی را برای تولید غشاهای تنفسی و آب‌گریز به‌کار گرفته‌اند. از این میان، الکترورسی از روش‌های رایج تولید غشاهای انعطاف‌پذیر با ساختار متخلخل است. محدوده گسترده‌ای از پلیمرها را می‌توان با استفاده از این روش ریسید و غشای متخلخل تولید کرد. انعطاف‌پذیری، سبکی و ساختار متخلخل از جمله ویژگی‌هایی است که به استفاده روزافزون این روش تولید غشاهای متخلخل منجر شده است [۱۰-۱۲]. پلی‌یورتان از پلیمرهایی بوده که به‌طور گسترده برای تولید غشاهای آب‌گریز تنفسی استفاده شده است [۱۳،۱۴]. گرجی و همکاران [۱۵] تنفس‌پذیری و آب‌گریزی لایه نانولیفی تولیدشده از پلی‌یورتان را بررسی کردند. سایر پلیمرها از جمله پلی‌آکریلونیتریل [۱۶] و پلی‌پروپیلن [۱۷] نیز

برای تولید این دسته از غشاهای به‌کار گرفته می‌شوند. در تمام این نمونه‌ها فشار هیدروستاتیک لازم برای نفوذ آب از غشا و تراوایی بخار آب نمونه‌ها مقدار چشمگیری نبود [۲۰-۱۸].

گفتنی است، منظور از فشار هیدروستاتیک فشاری بوده که برای رانده شدن آب مایع به درون حفره‌های غشا نیاز است. این فشار از راه وزن ستون آب مایع یا در اثر اعمال فشار عوامل بیرونی حاصل می‌شود. روش‌های مختلفی برای بهبود خواص ضدآب و تنفس‌پذیری این لایه‌ها، از جمله هیبرید کردن لایه‌ها با مواد آب‌دوست به‌منظور بهبود تنفس‌پذیری، یا استفاده مواد آب‌گریز از جمله ترکیبات فلئوئورداد در سطح به منظور بهبود آب‌گریزی، به‌کار گرفته شده است [۲۱-۲۳]. در این روش‌ها نیاز است، از فرایند و مواد اضافی دیگری در تولید غشا استفاده شود. Yang و همکاران [۱۸] استفاده از پلی(وینیلیدن فلئوئورید) را بدین منظور پیشنهاد دادند. آن‌ها با روش الکترورسی، غشایی را با تراوایی بخار آب $11/5 \text{ kg/m}^2\cdot\text{day}$ و فشار هیدروستاتیک 110 kPa تولید کردند.

با بررسی پژوهش‌های انجام‌شده در زمینه به‌کارگیری لایه الکترورسی‌شده پلی(وینیلیدن فلئوئورید) به‌عنوان غشای آب‌گریز تنفسی، به‌نظر می‌رسد، بررسی اثر قطر الیاف بر خواص نهایی غشا از جمله آب‌گریزی و تراوایی بخار آب اهمیت زیادی دارد و نیاز به پژوهش در این بخش احساس می‌شود. افزون بر این، تعیین شرایط الکترورسی این پلیمر با حلالی با سمیت کمتر به منظور جایگزین شدن با حلال‌های رایج نیز حائز اهمیت است.

این پژوهش با هدف بررسی اثر قطر الیاف بر تراوایی بخار آب، نفوذپذیری هوا و آب‌گریزی لایه الکترورسی‌شده پلی(وینیلیدن فلئوئورید) انجام شده است. بدین منظور، شرایط الکترورسی به‌گونه‌ای تنظیم شد تا الیاف با قطرهای متفاوت (از حدود 133 nm تا 1018 nm) تولید شود. پلی(وینیلیدن فلئوئورید) به‌واسطه آب‌گریزی، زیست‌سازگاری، استحکام قابل قبول و مقاومت خوب در برابر عوامل شیمیایی، توجه بسیاری از پژوهشگران را در زمینه تولید غشاهای تقطیر و منسوجات محافظ جلب کرده است [۲۴]. در اکثر مقالات از حلال‌های دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل استامید برای الکترورسی این پلیمر استفاده شده است. این در حالی است که استفاده از جایگزینی مناسب‌تر (با سمیت کمتر) برای این دو حلال در تولید غشا، چالشی برای پژوهشگران است. در این پژوهش تلاش شد تا از حلال دی‌متیل سولفوکسید در فرایند الکترورسی، به‌عنوان حلال جایگزین مناسب با سمیت کمتر استفاده شود. دی‌متیل سولفوکسید حلالی با سمیت نسبتاً کم، شفاف و قطبی است. این ماده به‌عنوان حلال در داروسازی کاربرد دارد [۲۵،۲۶].

تجربی

تصویر با نرم افزار پردازش تصویر (microstructure measurement) اندازه گیری و میانگین نتایج گزارش شد.

مواد

در این پژوهش، از پلی(وینیلیدن فلوئورید)، (PVDF, kynar 720) (DMSO, Arkema, $M_w = 265 \text{ kDa}$) و حلال‌های دی‌متیل سولفوکسید، (DMF, Merck)، استون (AC, Merck) و دی‌متیل فرمامید (DMF, Merck)، برای تولید محلول‌های الکترورسی نمک لیتیم کلرید (LiCl, Merck) استفاده شد. حلال ایزوپروپیل الکل (Merck) در آزمون تعیین اندازه تخلخل‌ها به کار گرفته شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

الکترورسی

نمونه‌ها در شرایط متفاوت الکترورسی و الیاف با قطرهای متفاوت تولید شدند. غلظت محلول‌های استفاده شده برای الکترورسی و شرایط الکترورسی نمونه‌ها در **جدول ۱** آمده است. پلیمر و حلال با نسبت بیان شده در جدول ۱ به مدت ۴ h روی همزن مغناطیسی در دمای 50°C قرار داده شدند تا محلولی شفاف حاصل شود. محلول پلیمری به وسیله پمپ سرنگ با سرعت تغذیه 0.5 mL/h از سوزن با قطر داخلی 0.6 mm (سنجه ۲۰) تغذیه شد. الکتروود مثبت دستگاه تأمین کننده ولتاژ زیاد (Gamma, ES50P) به سوزن و الکتروود منفی آن به استوانه متحرک جمع کننده الیاف با سرعت 12 rpm متصل شد. فاصله سر نازل تا استوانه جمع کننده 22 cm تنظیم شد. فرایند الکترورسی تا زمان دستیابی به لایه نانولیفی با ضخامت $55 \pm 5 \mu\text{m}$ ادامه یافت. ضخامت لایه‌های الکترورسی شده با ضخامت سنج Mitotoyo ساخت ژاپن اندازه گیری شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

برای بررسی اثر شرایط الکترورسی بر شکل شناسی لایه‌های نانولیفی و اندازه گیری قطر الیاف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (XL30, Philips) بررسی شد. قطر 50 قسمت از الیاف موجود در هر

جدول ۱- شرایط الکترورسی نمونه‌های مختلف.

اندازه گیری قطر منافذها و درصد تخلخل نمونه‌ها
برای اندازه گیری قطر منافذ، با روش جابه جایی گاز-مایع دستگاه دست ساز به کار گرفته شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها به شکل دایره با قطر 28 mm بریده شده و در حلال ایزوپروپیل الکل (به عنوان حلال ترکننده) غوطه ور شدند تا حلال در میان حفره‌های آن نفوذ کند. گفتمنی است، نمونه‌ها در ایزوپروپیل الکل متورم نمی شدند. پس از قراردادن نمونه در فک دستگاه، هوا با فشار مشخص از یک سمت نمونه وارد فک شد. فشار هوای ورودی به تدریج افزایش داده شد تا حدی که حلال از منافذ نمونه خارج شود. شار هوای خروجی بر حسب فشار هوای ورودی ثبت شد. در نهایت، اندازه منافذ نمونه از معادله Young-Laplace به دست آمد [۲۷]:

$$d_p = \frac{4\gamma\cos\theta}{p} \quad (1)$$

در این معادله، d_p قطر منافذ، γ و θ به ترتیب کشش سطحی و زاویه تماس مایع ترکننده است. P فشاری است که در آن حلال موجود در حفره‌های نمونه، به وسیله هوا بیرون رانده می شود [۲۸، ۲۹]. با توجه به اینکه ایزوپروپیل الکل نمونه‌ها را تر می کند، زاویه θ صفر در نظر گرفته می شود و کشش سطحی ایزوپروپیل الکل نیز $21/27 \text{ mJ/m}$ در نظر گرفته شد [۳۰]. میانگین سه اندازه گیری برای هر نمونه گزارش شد. درصد تخلخل نمونه‌ها با استفاده از معادله (۳) تعیین شد:

$$\text{porosity (\%)} = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، ρ_0 چگالی پلی(وینیلیدن فلوئورید) و ρ_1 چگالی لایه الکترورسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید) است. چگالی لایه‌ها با اندازه گیری وزن نمونه‌ای با طول، عرض و ضخامت مشخص محاسبه شد. میانگین پنج اندازه گیری برای هر نمونه گزارش شد.

Table 1. Electrospinning condition of the different samples.

Sample code	Polymer concentration (wt%)	solvent	LiCl content (wt%)	Voltage (kV)
L ₁₀₀	24	DMF: AC (4:1)	0.04	22
L ₂₀₀	21	DMSO: AC (4:1)	0.04	22
L ₅₀₀	23	DMSO: AC (3:2)	-	14
L ₁₀₀₀	27	DMSO: AC (3:2)	-	14

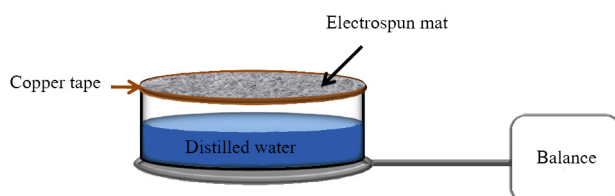
مختلف (۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ Pa) استفاده شد. سطحی با اندازه 5 cm^2 از هر نمونه درون فک دستگاه مورد آزمون قرار گرفت. پنج بخش مختلف از هر نمونه آزمون و میانگین نتایج گزارش شد.

تراوایی بخار آب

از دستگاه گرماوزن‌سنجی (TGA) به همراه ظرف پلاتینی ویژه دستگاه برای اندازه‌گیری مقدار تراوایی بخار آب نمونه‌ها استفاده شد. از آنجا که این دستگاه مجهز به ترازویی بسیار حساس است و قابلیت کنترل دمای محفظه را دارد. بنابراین، می‌تواند جایگزین مناسبی برای روش‌های متداول اندازه‌گیری تراوایی بخار آب یا حلال‌های مختلف از نمونه‌ها باشد. بدین منظور، نمونه با قطر $7 \times 7 \text{ mm}^2$ روی دهانه ظرف پلاتینی محتوی 40 mg آب مقطر قرار گرفت. اطراف نمونه با دقت به کمک چسب مسی درزگیری شد. کاهش وزن آب موجود در ظرف پلاتینی در هر لحظه با ترازوی حساس اندازه‌گیری و ثبت شد و میانگین سه اندازه‌گیری برای هر نمونه گزارش شد. طرحواره آزمون تراوایی بخار آب در **شکل ۲** نشان داده شده است. گفتنی است، در این آزمون یک سمت غشا در تماس با هوای خشک (هوای رطوبت‌گیری شده) قرار گرفته و سمت داخلی غشا نیز در معرض بخار آب اشباع‌شده (داخل ظرف محتوی آب مقطر) قرار می‌گیرد.

نتایج و بحث

تصاویر میکروسکوپی الکترونی نمونه‌ها به همراه نمودار توزیع قطری در **شکل ۳** نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با ازدیاد غلظت پلیمر، کاهش ولتاژ و افزایش نسبت استون موجود در محلول، قطر الیاف افزایش می‌یابد. ازدیاد غلظت پلیمر به افزایش گرانیوی محلول منجر شده که در نهایت موجب تولید الیاف ضخیم‌تر می‌شود [۳۱]. فتاحی جویباری و کریمی [۳۲] نیز افزایش قطر الیاف سلولوز



شکل ۲- طرحواره تجهیزات اندازه‌گیری تراوایی بخار آب.

Fig. 2. Schematic of water vapor permeability measurement setup.

اندازه‌گیری زاویه تماس قطره آب

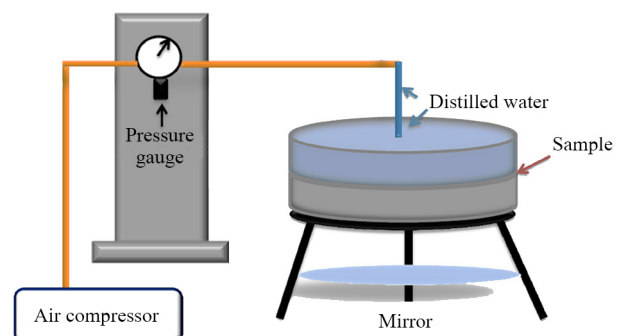
برای اندازه‌گیری زاویه تماس ایستای قطره آب از دستگاه دست‌ساز مجهز به دوربین Dino-Lite استفاده شد. بدین منظور قطره‌ای (به حجم $5 \mu\text{L}$) روی نمونه چکانده شد و تصویر قطره پس از گذشت 60 s ذخیره و با نرم‌افزار Image J پردازش شد. میانگین زاویه تماس پنج قطره برای هر نمونه گزارش شد.

اندازه‌گیری فشار هیدروستاتیک

در این آزمون فشار هیدروستاتیک لازم برای نفوذ آب از غشا اندازه‌گیری می‌شود. هرچقدر فشار لازم برای نفوذ آب از غشا بیشتر باشد، نمونه خاصیت ضدآب بهتری دارد. طرح‌واره دستگاه دست‌ساز اندازه‌گیری فشار هیدروستاتیک در **شکل ۱** نشان داده شده است. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها با قطر 40 mm درون فک دستگاه قرار می‌گیرند. سپس، به بخش بالایی فک، لوله انعطاف‌پذیری متصل می‌شود. از بخش آزاد لوله انعطاف‌پذیر آب مقطر وارد فک دستگاه می‌شود تا بخش بالایی فک و نیمی از لوله را پر کند. پس از اتصال سر آزاد لوله انعطاف‌پذیر به کمپرسور هوا، هوای فشرده ضمن عبور از سنج تنظیم فشار وارد لوله انعطاف‌پذیر می‌شود. فشار هوای خروجی از کمپرسور با سرعت 6 kPa/min افزایش می‌یابد. اعمال فشار بر سطح آب موجود در لوله تا جایی ادامه می‌یابد که سه قطره آب بر سطح خارجی نمونه دیده شود. این فشار به‌عنوان فشار هیدروستاتیک نمونه گزارش می‌شود. در این پژوهش، میانگین پنج اندازه‌گیری برای هر نمونه گزارش شد.

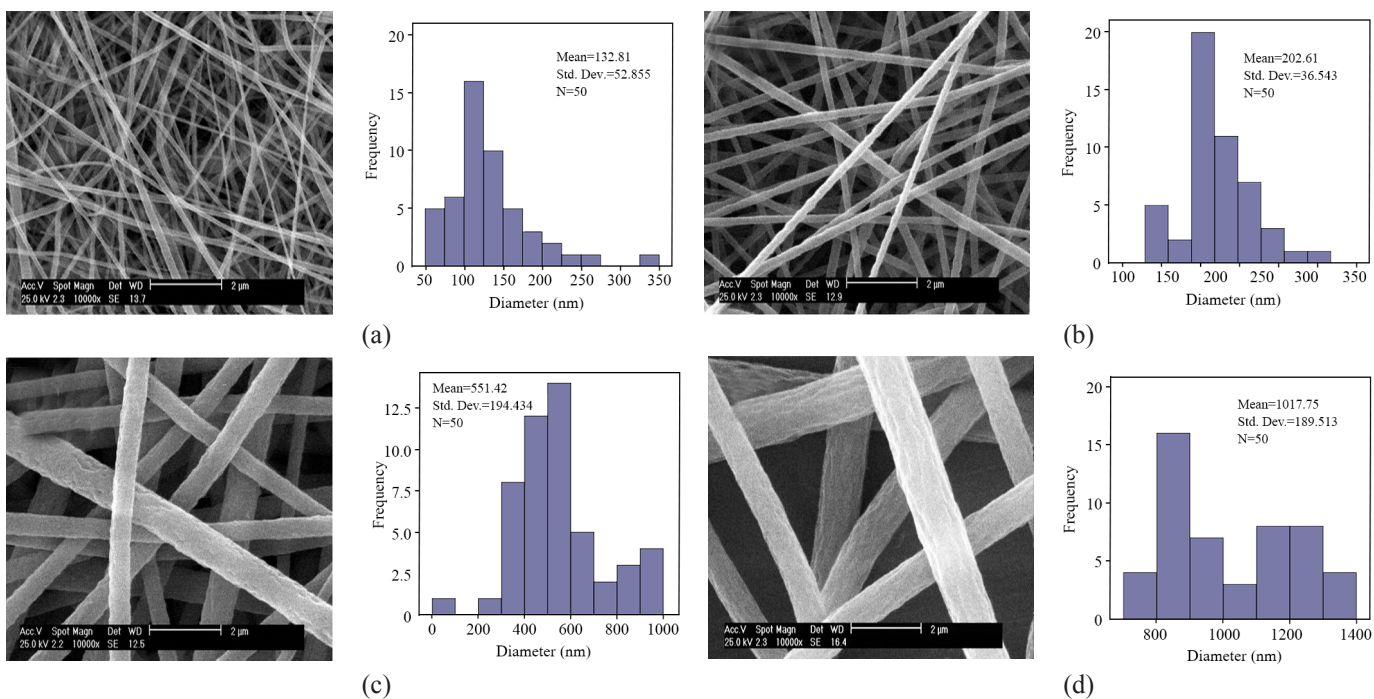
اندازه‌گیری نفوذپذیری هوا

از دستگاه اندازه‌گیری نفوذپذیری هوا، مدل MO215 ساخت شرکت Shirley برای اندازه‌گیری مقدار عبور هوا از نمونه‌ها در افت فشارهای



شکل ۱- طرحواره آزمون اندازه‌گیری فشار هیدروستاتیک.

Fig. 1. Schematic of the hydrostatic pressure measuring test.

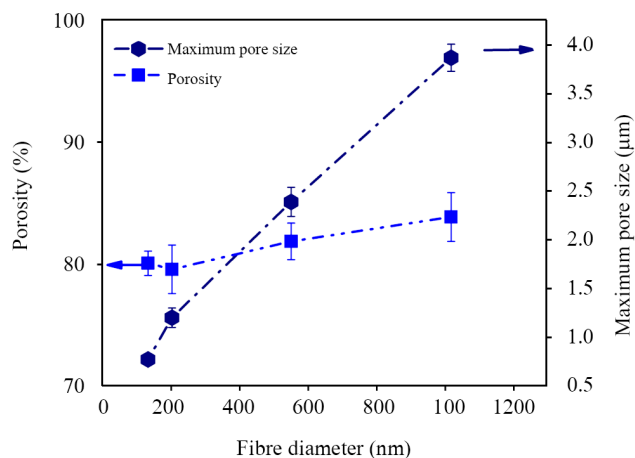


شکل ۳- تصاویر SEM و نمودار توزیع قطری الیاف نمونه‌های: (a) L_{100} (b) L_{200} (c) L_{500} (d) و L_{1000}

Fig. 3. SEM images and fiber diameter distribution of samples: (a) L_{100} , (b) L_{200} , (c) L_{500} , and (d) L_{1000}

قطر الیاف افزایش یافت که نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. کمترین بیشینه قطر تخلخل 760 nm و مربوط به نمونه L_{100} با قطر الیاف 133 nm بود. بیشترین قطر تخلخل‌ها مربوط به نمونه L_{1000} با قطر 3860 nm بود.

نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس ایستای نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش قطر الیاف زاویه



شکل ۴- تخلخل و بیشینه اندازه منافذ غشاهای برحسب قطر الیاف.

Fig. 4. The porosity and the maximum pore size of the membranes versus fiber diameter.

استات را با افزایش غلظت محلول الکتروریسی گزارش کردند. افزایش نسبت استون موجود در محلول پلیمری موجب افزایش قطر الیاف الکتروریسی شده است که این مسئله را می‌توان به تبخیر سریع‌تر حلال و کمتر کشیده شدن جت پلیمری نسبت داد. در واقع، در این پژوهش با استفاده از افزایش غلظت محلول و افزایش نسبت استون موجود در محلول، قطر الیاف زیاد شده است (نمونه‌های L_{500} و L_{1000}). برای تولید الیاف با قطر ظریف‌تر از نمک لیتیم کلرید استفاده شد. افزودن نمک به محلول پلیمری موجب افزایش رسانندگی الکتریکی محلول پلیمری شده و در نتیجه می‌تواند به کاهش قطر الیاف و تعداد دانه تسبیحی (بید) منجر شود. Liao و همکاران [۳۳] اثر افزودن نمک لیتیم کلرید را بر شکل‌شناسی الیاف الکتروریسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید) بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن نمک به محلول پلیمری به کاهش تعداد دانه تسبیحی‌ها و قطر الیاف الکتروریسی شده منجر می‌شود. در این پژوهش، با افزودن 0.4% وزنی نمک لیتیم کلرید و افزایش ولتاژ تا 22 kV ، الیافی ظریف‌تر با متوسط قطر 133 nm و تولید شد (به ترتیب نمونه‌های L_{100} و L_{200}). تخلخل نمونه‌ها با اندازه‌گیری چگالی غشاهای از معادله (۲) محاسبه شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزایش قطر الیاف اثر چشم‌گیری بر افزایش درصد تخلخل غشاهای نداشته است. بیشینه اندازه منافذ غشاهای همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش

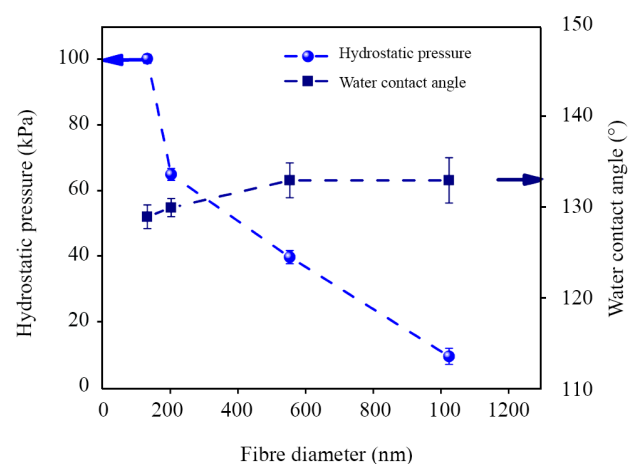
زیادبودن فشار هیدروستاتیک نیز توجه کرد. همانطور که در معادله Young-Laplace (معادله (۱)) دیده می‌شود، زاویه تماس مایع و اندازه منفذهای ماده دو عامل اثرگذار بر نفوذ مایع در تخلخل هاست. بر این اساس هرچه قدر زاویه تماس مایع در سطح منسوج بیشتر و اندازه منفذهای نمونه نیز کوچکتر باشد، فشاری که لازم است تا مایع درون حفره‌ها نفوذ کند، بیشتر می‌شود و در نتیجه منسوج خاصیت ضدآب بهتری را نشان می‌دهد. این موضوع در شکل ۵ دیده می‌شود. اگرچه با افزایش قطر الیاف زاویه تماس قطره آب در سطح تا حدی افزایش می‌یابد، اما همانطور که دیده می‌شود، اثر کاهش اندازه منافذ در افزایش فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها، غالب است. برای تولید منسوج ضدباد باید تلاش کرد تا نفوذپذیری هوا از نمونه کاهش یابد. انتقال گاز از ماده متخلخل با اندازه منافذ $0.1 \mu\text{m}$ تا $10 \mu\text{m}$ زمانی که فشار کلی دو طرف غشا برابر نیست، از قانون Poiseuille پیروی می‌کند که به شکل معادله (۳) بیان می‌شود:

$$J = \frac{r^2 \varepsilon M P \Delta P}{8 \eta R T \delta} \quad (3)$$

در این معادله، J شار گاز و ε و τ به ترتیب شعاع منفذها، درصد تخلخل و پیچش (tortuosity) تخلخل در غشاست. ΔP افت فشار در عرض غشا و P متوسط فشار در داخل غشاست. η گرانیوی سیال، δ ضخامت غشا، R ثابت گازها، T دمای مطلق و M وزن مولکولی گاز است [۳۶، ۳۷]. طبق قانون Poiseuille با کاهش شعاع حفره‌ها می‌توان نفوذپذیری گاز به داخل غشا را کاهش داد. پس تولید غشا با اندازه حفره‌های کوچکتر برای تولید منسوج ضدباد ضروری است. نتایج آزمون نفوذپذیری هوا در شکل ۶ نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، با کاهش شعاع منفذها، نفوذپذیری هوا در نمونه‌ها کاهش می‌یابد. Gu [۳۸] و همکاران نیز به کاهش نفوذپذیری هوا با کاهش اندازه منافذ در الیاف الکتروریسی شده پلی‌یورتان اشاره کردند. مقدار نفوذپذیری هوا در افت فشارهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ Pa اندازه‌گیری و گزارش شده است. با افزایش افت فشار هوای نفوذکننده در غشا، مقدار نفوذپذیری غشا افزایش می‌یابد که این مقدار افزایش با کاهش اندازه منافذ غشا کم می‌شود. در نظر گرفتن راحتی منسوج موضوع ضروری در طراحی منسوجات محافظ، بیمارستانی و ورزشی است. برای بررسی راحتی غشای پلی (وینیلیدن فلئوئورید) الکتروریسی شده، تراوایی بخار آب نمونه‌ها ارزیابی شد. نتایج تراوایی بخار آب در ۲۴ h از سطح یک متر مربع از هر نمونه در شکل ۷ نشان داده شده است. تراوایی بخار آب نمونه‌ها با اندازه منفذهای مختلف، تفاوت معناداری را نشان

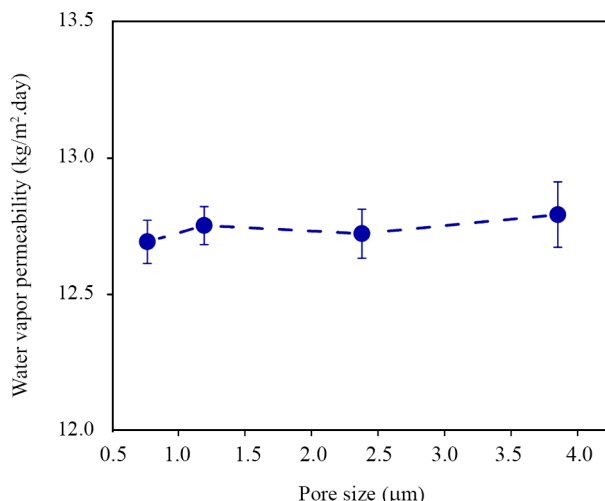
تماس قطره آب افزایش یافته است که این مسئله را می‌توان به افزایش ناهمواری‌های سطحی غشا بر اثر افزایش قطر نسبت داد. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های L_{500} و L_{1000} ناهمواری‌های سطحی بیشتر و بزرگ‌تری در سطح الیاف قابل دیدن است. بیشتر بودن نسبت استون موجود در محلول پلیمری به سریع‌تر جامدشدن سطح الیاف منجر می‌شود، در حالی که هنوز داخل الیاف حلال وجود دارد. با ادامه این روند و تبخیر حلال موجود در لایه‌های داخلی، روی سطح الیاف چین و چروک ایجاد می‌شود و به نظر می‌رسد، وجود این ناهمواری‌ها در سطح الیاف نیز بر افزایش زاویه تماس آب اثرگذار بوده است. این نتایج با یافته‌های Zhou و همکاران [۳۴] مطابقت دارد.

نتایج فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. هر چه قدر فشار هیدروستاتیک نمونه بیشتر باشد، منسوج خاصیت ضدآب بیشتری دارد. گفتنی است، از مفاهیم مختلفی در زمینه ایجاد مقاومت نمونه در برابر آب استفاده می‌شود. این مفاهیم عبارت از قابلیت دفع آب و ضدآب‌بودن است. قابلیت دفع آب، به مقاومت منسوج در برابر خیس شدن گفته می‌شود. این نوع منسوجات در برابر باران‌های معمولی از نفوذ آب جلوگیری می‌کنند و قطره‌های آب روی آن‌ها سر می‌خورد. اما در شرایط بارانی شدید و با افزایش فشار هیدروستاتیک، یا افزایش زمان تماس آب با سطح منسوج، آب به داخل آن‌ها نفوذ می‌کند. اما منسوجات ضدآب، در فشارهای زیاد نیز در برابر نفوذ آب مقاومت می‌کنند و برای استفاده در شرایط بارانی شدید مناسب هستند [۳۵]. بنابراین، برای تولید منسوج ضدآب باید افزون بر توجه به آب‌گریزی و زیادبودن زاویه تماس آب در سطح، به



شکل ۵- زاویه تماس قطره آب و فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها بر حسب قطر الیاف.

Fig. 5. The water contact angle and the hydrostatic pressure of the samples versus fiber diameter.



شکل ۷- تراوایی بخار آب نمونه‌ها برحسب اندازه منفذ.

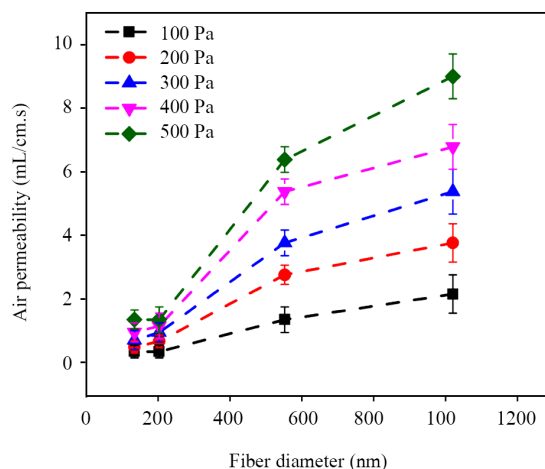
Fig. 7. Water vapor permeability of the samples versus pore size.

هنگامی که قطر منافذ بسیار بزرگ‌تر از مسیر پویش آزاد مولکول‌های بخار باشد و نیروی محرک برای انتقال جرم نیز وجود داشته باشد، انتقال جرم از راه نفوذ مولکولی به‌وقوع می‌پیوندد. شار مربوط به نفوذ مولکولی را می‌توان به‌شکل معادله (۵) نوشت (معادله با توجه به شرایط آزمایش انجام‌شده در این مقاله نوشته شده است):

$$J_M = \frac{\varepsilon D_{va}}{\tau} \frac{\Delta p_v}{RT\delta} = -D_M \frac{\Delta p_v}{RT\delta} \quad (5)$$

J_M شار انتقال گاز با نفوذ مولکولی است. D_M ضریب نفوذ و Δp_v اختلاف فشار بخار در دو طرف غشاست. همان‌طور که دیده می‌شود، درصد تخلخل ماده عامل اثرگذار بر انتقال جرم از راه نفوذ مولکولی است [۳۸-۴۰].

جریان گرانیو زمانی اتفاق می‌افتد که قطر منافذ بزرگ‌تر از مسیر پویش آزاد مولکول‌های بخار باشد و اختلاف فشار کلی میان دو طرف غشا وجود داشته باشد. معادله شار مربوط به جریان گرانیو مطابق با معادله (۳) بوده که در بالا توضیح داده شده است. از آنجا که در آزمون انجام‌شده در این پژوهش فشار کلی در دو طرف غشا برابر است، بنابراین جریان گرانیو را می‌توان نادیده گرفت. سازوکار دیگر انتقال جرم در ماده متخلخل جذب سطحی است. جذب سطحی زمانی اتفاق می‌افتد که مولکول‌های بخار یا گاز جذب سطح داخلی متخلخل‌ها شوند و از این راه داخل منافذ مهاجرت کنند [۴۱]. با توجه به شرایط آزمون و جذب کم آب به‌وسیله پلیمر استفاده‌شده، می‌توان



شکل ۶- نفوذپذیری هوای نمونه‌ها با قطر الیاف متفاوت در فشارهای مختلف.

Fig. 6. Air permeability of the samples with different fibers diameter in different pressures.

نمی‌دهد. برای بررسی دلیل این موضوع لازم است تا سازوکارهای انتقال بخار آب از غشا متخلخل را بررسی کرد. انتقال بخار آب از منافذ ماده متخلخل می‌تواند از راه جریان Knudsen، نفوذ معمولی (یا نفوذ مولکولی)، جریان گرانیو و جذب سطحی مولکول‌های گاز اتفاق بیفتد [۳۸-۴۰]. عدد Knudsen (K_n) که به شکل نسبت مسیر پویش آزاد (mean free path) مولکول‌های گاز (بخار آب) به قطر تخلخل‌ها تعریف می‌شود، در تعیین نوع سازوکار انتقال جرم اثرگذار است. هنگامی که مسیر پویش آزاد مولکول‌های گاز بسیار بزرگ‌تر از قطر منافذها باشد ($K_n > 1$) و نیروی محرک برای انتقال جرم (اختلاف غلظت ماده نفوذ کننده و اختلاف دما) نیز وجود داشته باشد، در این حالت برخورد مولکول‌ها با دیواره تخلخل‌ها از برخورد مولکول‌ها با یکدیگر پیشی می‌گیرد و انتقال جرم را می‌توان با معادله (۴) (جریان Knudsen) توضیح داد [۳۸-۴۰]:

$$J_k = \frac{2\varepsilon}{3\tau} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_v}} \frac{\Delta p_v}{RT\delta} = -D_k \frac{\Delta p_v}{RT\delta} \quad (4)$$

در این معادله، J_k و τ و ε به ترتیب شار گاز، شعاع منافذها و درصد تخلخل ماده، δ ضخامت غشا، R ثابت گازها، T دمای مطلق، M_v جرم مولکولی گاز و τ پیچش تخلخل غشاست. D_k در این معادله ضریب نفوذ Knudsen است. همان‌طور که دیده می‌شود، شار ناشی از نفوذ Knudsen با افزایش درصد تخلخل و اندازه منافذ افزایش می‌یابد. در واقع، شار ناشی از نفوذ Knudsen تابع قطر منافذهاست.

از حلال دی‌متیل سولفوکسید به‌عنوان جایگزینی سالم‌تر به‌جای حلال‌های رایج در الکتروریسی این پلیمر استفاده شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری قطر منافذ لایه‌ها با روش جابه‌جایی گاز-مایع نشان داد که اندازه منافذ غشاها با ازدیاد قطر الیاف (از ۷۶۱ nm تا ۳۸۶۰ nm)، افزایش می‌یابد. ازدیاد قطر الیاف به افزایش زاویه تماس قطره آب روی سطح غشا از ۱۲۹° تا ۱۳۳° منجر شده است که نتیجه افزایش ناهمواری‌های سطحی در نمونه‌ها با الیاف ضخیم‌تر است. نتایج آزمون فشار هیدروستاتیک نمونه‌ها نشان داد، کاهش قطر الیاف در نتیجه آن کاهش اندازه منافذ موجود در غشا موجب افزایش فشار هیدروستاتیک تا ۱۰۰ kPa می‌شود. خواص ضدباد نمونه‌ها با اندازه‌گیری مقدار نفوذپذیری هوای نمونه‌ها ارزیابی شد. نتایج نشان داد، با کاهش قطر الیاف خاصیت ضدباد غشا بهبود می‌یابد (کاهش نفوذپذیری هوا تا ۱/۴ mL/s.cm² در افت فشار ۵۰۰ Pa). این مسئله را می‌توان طبق قانون Poiseuille به کاهش اندازه منافذ غشا نسبت داد. تراوایی بخار آب با تغییر قطر الیاف تغییر قابل ملاحظه‌ای را نشان نداد. مقدار تراوایی بخار آب نمونه‌ها تقریباً ۱۲/۷ kg/m².day بود که مقدار قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه است. از آنجا که مقدار تراوایی بخار آب غشاها با اندازه تخلخل متفاوت تقریباً یکسان است، می‌توان نتیجه گرفت، در این محدوده از اندازه منافذ (۷۶۱ nm تا ۳۸۶۰ nm)، نفوذ معمولی سازوکار غالب انتقال بخار آب از نمونه‌هاست. به‌طور کلی نتایج نشان داد، غشای الکتروریسی شده پلی(وینیلیدن فلوئورید) گزینه مناسبی برای تولید غشاهای ضدآب، ضدباد و تنفسی است. هرچقدر قطر الیاف غشاهای تولیدشده ظریف‌تر باشد، غشا خواص ضدآب و ضدباد بهتری را نشان می‌دهد، در حالی که از تنفس‌پذیری مطلوبی نیز برخوردار است.

مراجع

- Gugliuzza A. and Drioli E., A Review on Membrane Engineering for Innovation in Wearable Fabrics and Protective Textiles, *J. Member. Sci.*, **446**, 350-375, 2013.
- Lomax G.R., Breathable Polyurethane Membranes for Textile and Related Industries, *J. Mater. Chem.*, **17.27**, 2775-2784, 2007.
- Tehrani-Bagha A.R., Waterproof Breathable Layers—A Review, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, **268**, 114-135, 2019.
- Slater K., Discussion Paper the Assessment of Comfort, *J. Text. I.*, **77**, 157-171, 1986.
- Wilusz E., *Military Textiles*, Woodhead, Cambridge, 1st ed., 71-75, 2008.
- Li Y. and Wong A.S.W., *Clothing Biosensory Engineering*, Woodhead, Cambridge, 1st ed., 1-7, 2006.
- Mukhopadhyay A. and Midha V.K., A Review on Designing the Waterproof Breathable Fabrics Part I: Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics, *J. Ind. Text.*, **37.3**, 225-262, 2008.

8. Fan J. and Hunter L., *Engineering Apparel Fabrics and Garments.*, Woodhead, Cambridge, 1 st ed., 201-260, 2009.
9. Shishoo R., *Textiles in Sport*, Woodhead, Cambridge, 1 st ed., 177-203, 2005.
10. Jiang G., Luo L., Tan L., Wang J., Zhang S., Zhang F., and Jin J., Microsphere-Fiber Interpenetrated Superhydrophobic PVDF Microporous Membranes with Improved Waterproof and Breathable Performance, *ACS. Appl. Mater. Inter.*, **10.33**, 28210-28218, 2018.
11. Yoon B. and Lee S., Designing Waterproof Breathable Materials Based on Electrospun Nanofibers and Assessing the Performance Characteristics, *Fiber. Polym.*, **12.1**, 57-64, 2011.
12. Xi Y., Wu X., Si Y., Wang X., Yu J., and Ding B., Waterproof and Breathable Electrospun Nanofibrous Membranes, *Macromol. Rapid. Comm.*, **40**, 1800931, 2019.
13. Gu X., Li N., Luo J., Xia X., Gu H., and Xiong J., Electrospun Polyurethane Microporous Membranes for Waterproof and Breathable Application: The Effects of Solvent Properties on Membrane Performance, *Polym. Bull.*, **75**, 3539-3553, 2018.
14. Sheng J., Zhao J., Yu X., Liu L., Yu J., and Ding B., *Electrospinning: Nanofabrication and Applications*, William Andrew, Norwich, 1st ed., 543-570, 2019.
15. Gorji M., Asgharian Jeddi A.A., and Gharehaghaji A.A., Fabrication and Characterization of Polyurethane Electrospun Nanofiber Membranes for Protective Clothing Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125.5**, 4135-4141, 2012.
16. Bagherzadeh R., Latifi M., Najar S.S., Tehran M.A., and Gorji M., As a Breathable Barrier Textile Material. *Text. Res. J.*, **82**, 70-76, 2012.
17. Lee S. and Kay Obendorf S., Developing Protective Textile Materials as Barriers to Liquid Penetration Using Melt Electrospinning, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3430-3437, 2006.
18. Yang F., Li Y., Yu X., Wu G., Yin X., Yu J., and Ding B., Hydrophobic Poly(vinylidene fluoride) Fibrous Membranes with Simultaneously Water/Windproof and Breathable Performance, *RSC. Adv.*, **6.90**, 87820-87827, 2016.
19. Ahn H.W., Park C.H., and Chung S.E., Waterproof and Breathable Properties of Nanoweb Applied Clothing. *Text. Res. J.*, **81**, 1438-1447, 2011.
20. Gharehaghaji A.A., *Nanotechnology in Sport Clothing. In Materials in Sports Equipment*, Woodhead, Cambridge, 521-568, 2019.
21. Huizing R., Mérida W., and Ko F., Impregnated Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Vapor Transport Applications, *J. Membr. Sci.*, **461**, 146-60, 2014.
22. Wang J., Li Y., Tian H., Sheng J., Yu J., and Ding B., Waterproof and Breathable Membranes of Waterborne Fluorinated Polyurethane Modified Electrospun Polyacrylonitrile Fibers, *RSC. Adv.*, **4.105**, 61068-61076, 2014.
23. Sheng J., Zhang M., Xu Y., Yu J., and Ding B., Tailoring Water-resistant and Breathable Performance of Polyacrylonitrile Nanofibrous Membranes Modified by Polydimethylsiloxane, *ACS. Appl. Mater. Int.*, **8.40**, 27218-27226, 2016.
24. Yao M., Woo Y.C., Tijing L.D., Shim W.G., Choi J.S., Kim S.H., and Shon H.K., Effect of Heat-press Conditions on Electrospun Membranes for Desalination by Direct Contact Membrane Distillation, *Desalination*, **378**, 80-91, 2016.
25. Figoli A., Marino T., Simone S., Nicolo E.D., Li X.M., He T., Tornaghi S., and Drioli E., Towards Non-toxic Solvents for Membrane Preparation: A Review, *Green. Chem.*, **16**, 4034-4059, 2014.
26. Wang Z., Richter S.M., Belletini J.R., Pu Y.M., and Hill D.R., Safe Scale-up of Pharmaceutical Manufacturing Processes with Dimethyl Sulfoxide as the Solvent and a Reactant or a Byproduct, *Org. Process. Res. Dev.*, **18**, 1836-1842, 2014.
27. Liu H. and Guoxin C., Effectiveness of the Young-Laplace Equation at Eanoscale, *Sci. Rep.*, **6**, 23936, 2016.
28. Ansari N. and Haghghatkish M., Capillary Water Transport in Yarns, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **8**, 87-96, 1995.
29. Amirabedi P., Yegani R., and Akbari A., Evaluation of Wetting Behavior of Nanocomposite Polypropylene Hollow Fiber Membrane as a Membrane Contactor for CO₂ Removal, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 331-344, 2018.
30. Shao P., Huang R.Y.M., Feng X., and Anderson W., Gas-Liquid Displacement Method for Estimating Membrane Pore-Size Distributions, *AIChE J.*, **50**, 557-565, 2004.
31. 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.
32. Fattahi Juybari H. and Karimi M., Electrospinning of Nanoporous Cellulose Acetate Fibers under Humidified Condition, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **6**, 495-504, 2016.
33. Liao Y., Wang R., Tian M., Qiu C., and Fane A.G., Fabrication of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofiber Membranes by Electro-spinning for Direct Contact Membrane Distillation, *J.*

- Membr. Sci.*, **425**, 30-39, 2013.
34. Zhou Z. and Wu X.F., Electrospinning Superhydrophobic-Superoleophilic Fibrous PVDF Membranes for High-efficiency Water–Oil Separation, *Mater. Lett.*, **160**, 423-427, 2015.
 35. Carmen L., Ciobanu L., Ionesi D., Loghin E., and Cristian I., *Waterproof and Water Repellent Textiles and Clothing*, Woodhead, Cambridge, 3-24, 2018.
 36. Schofield R.W., Fane A.G., and Fell C.J.D., Gas and Vapour Transport Through Microporous Membranes. I. Knudsen-Poiseuille Transition. *J. Membr. Sci.*, **53**, 159-171, 1990.
 37. Kast W. and Hohenthanner C.R., Mass Transfer within the Gas-phase of Porous Media, *Int. J. Heat. Mass. Trans.*, **43.5**, 807-823, 2000.
 38. Gu X., Li N., Cao J., and Xiong J., Preparation of Electrospun Polyurethane/Hydrophobic Silica Gel Nanofibrous Membranes for Waterproof and Breathable Application, *Polym. Eng. Sci.*, **58**, 1381-1390, 2018.
 39. Martínez L., Florido-Díaz F.J., Hernandez A., and Prádanos P., Characterisation of Three Hydrophobic Porous Membranes Used in Membrane Distillation: Modelling and Evaluation of Their Water Vapour Permeabilities, *J. Membr. Sci.*, **203.1-2**, 15-27, 2002.
 40. Min J. and Hu T., Moisture Permeation Through Porous Membranes, *J. Membr. Sci.*, **379.1-2**, 496-503, 2011.
 41. Alsyouri H.M. and Lin J.Y., Gas Diffusion and Microstructural Properties of Ordered Mesoporous Silica Fibers, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 13623-13629, 2005.
 42. Phattaranawik J., Jiratananon R., and Fane A.G., Effect of Pore Size Distribution and Air Flux on Mass Transport in Direct Contact Membrane Distillation, *J. Membr. Sci.*, **215.1-2**, 75-85, 2003.