Optimizing Production and Modification of Surface Morphology of Nano-Fibrous Polysulfone Membranes

AMIN NAJAFI¹, ZAHRA EMAM-DJOMEH^{2*}, GHOLAMREZA ASKARI³

1. Graduate MSc student, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and

Technology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

2. Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, College

of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

3. Assistant Professor, Department of Food Science and Technology, Faculty of Agricultural Engineering and Technology, College of Agriculture and Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

(Received: Apr. 28, 2018- Revised: May. 18, 2019- Accepted: May. 25, 2019)

ABSTRACT

The scope of this research was to model and optimize the electrospun parameters for the production of nanofiber membrane from polysulfone (PSF) polymer using the response surface methodology (RSM) with application in membrane systems. For this purpose, the influence of applied voltage (12-18 KV), flow rate (0.3-0.6 mL/h), the distance between needle and collector (10.5-17.5 cm) and effect of non-ionic surfactant Triton x-100 (TR-100) on the morphology and structure of nanofibers membrane was investigated. The optimal conditions for the fabrication of nanofibers were found to be as follow: the voltage 16.31 kV, the flow rate 0.39 mL/h, and the spinning distance 15.45 cm. The results of SEM demonstrated that with the addition of the surfactant, the fiber diameter reduced about 20% and the morphological properties of PSF nanofiber improved and homogeneous nanofibers have been produced. The contact angle of the developed nanofibers demonstrated that their surfaces were hydrophobic (PSF and PSF/TR-100).

Keywords: Electrospinning, Nanofiber Membrane, Surfactant, Polysulfone.

بهينهسازي توليد و اصلاح خصوصيات سطحي غشاء نانوفيبري پليسولفون ابگريز

امین نجفی'، زهرا امام جمعه'*، غلامرضا عسکری"

۱. دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران ۲. استاد، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشگده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳. استادیار، گروه مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده مهندسی و فناوری کشاورزی، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۲/۸ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۸/۲/۲۸ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۸/۳/۴)

چکیدہ

هدف از تحقیق حاضر، مدلسازی و بهینهسازی پارامترهای دستگاه الکتروریسی برای تولید غشاء نانوالیافی با کاربرد در سیستمهای غشایی از پلیمر پلیسولفون (PSF) با استفاده از روش سطح پاسخ میباشد. برای این منظور، تاثیر ولتاژ (۱۸-۱۲ کیلو ولت)، سرعت جریان محلول پلیمری (۶/۰–۳/۰ میلیلیتر در ساعت) و فاصله بین سوزن و جمع کننده (۱۷/۵-۱۰/۵ سانتیمتر) و اثر سورفکتانت غیر یونی (Triton x-100 (TR-100) بر مورفولوژی و ساختار غشاء نانوالیافی مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه برای تولید نانوالیاف به این صورت میباشد: ولتاژ اعمال شده ۱۶/۳۱ کیلوولت، سرعت جریان محلول پلیمری ۱۹/۹۰ میلیلیتر در ساعت و فاصله الکتروریسی ۱۵/۴۵ سانتیمتر. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد با افزودن سورفکتانت، قطر نانوالیاف حدود ۲۰ درصد کاهش یافته و خواص مورفولوژیکی نانوالیاف بهبود یافته و نانوالیاف یکدست و همگن تولید گردیده است. زاویه تماس غشاءهای نانوالیافی مورد از گرفت و نتایج بیانگر آبگریز بودن هر دو غشاء (PSF)

واژەھاى كليدى: الكتروريسى، غشاء نانواليافى، سورفكتانت، پلىسولفون

مقدمه

روش الکتروریسی یک فناوری مدرن و انعطاف پذیر برای تولید نانوالیاف نابافته با استفاده از نیروی الکترواستاتیک میباشد. در این روش، یک میدان الکتریکی قوی بر محلول پلیمری در حال خروج از سرنگ اعمال می گردد (Suja *et al.*, 2017). نانوالیاف تولیدی دارای ویژگیهای برجستهای همچون نسبت سطح به حجم خیلی بالا، قطر کم، انعطاف پذیری در عملکرد و مقاومت مکانیکی مطلوب میباشند. سیستم الکتروریسی شامل یک منبع تامین ولتاژ بالا، پمپ سرنگی به همراه یک سوزن فلزی یا پلاستیکی و الکترود انباشتگر فلزی میباشد (2017, Suja *et al.*, 2017). مورفولوژی و کیفیت نانوالیاف تحت تاثیر چند پارامتر و شرایط شامل وزن مولکولی، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی، کشش شامل وزن مولکولی، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی، کشش شده، فاصله الکتروریسی و سرعت جریان محلول پلیمری میباشد شده، فاصله الکتروریسی و سرعت جریان محلول پلیمری میباشد

سنتزی، پلی سولفون یک پلیمر ترموپلاستیک و آبگریز می باشد که با توجه به مقاومت بالای مکانیکی، شیمیایی و حرارتی آن، به طور گسترده برای تولید غشاء استفاده می شود (Uzal et al., (2017. در سال ۲۰۱۷ Kerianne و همکاران ساخت غشاء پليمرى پلىسولفون به همراه سلولز استات توسط روش الکتروریسی را گزارش کردند و عملکرد آن را در فرآیند اولترافيلتراسيون مورد بررسى قرار دادند. ميانگين قطر الياف و ضخامت غشاء به ترتیب ۱ و ۵۰ میکرون بدست آمد. آنها گزارش دادند که نانوفیبرهای بدست آمده به طور موثری عملکرد جداسازی را بهبود میبخشد و موجب افزایش شار عبوری می شوند (Dobosz et al., 2017). کشش سطحی و ویسکوزیته محلول پلیمری از مهمترین عوامل موثر بر مورفولوژی نانوالیاف هستند (Kriegel et al., 2008). به طور کلی کشش سطحی باید به اندازه کافی پائین باشد تا نیروی الکترواستاتیک بتواند بر آن غلبه كند و ویسكوزیته باید به اندازه كافی بالا باشد تا از تجزیه جت به قطرات جلوگیری شود (Rogina, 2014). افزودن

سورفكتانت موجب افزايش هدايت الكتريكي و كاهش كشش سطحی می شود و همچنین جت پلیمری راحت ر تشکیل می-گردد و در نهایت اثر مثبت روی مورفولوژی و یکنواختی نانوالیاف دارد. (Broumand et al., 2014a). دارد. (Broumand et al., 2014a) یونی می باشد و با کاهش کشش سطحی محلول پلیمری، کیفیت و يكنواختى نانوالياف را بهبود مىدهد (Yu et al., 2012). سورفکتانت در هنگام تشکیل جت پلیمری موجب افزایش هدایت الكتريكي مي شود (Broumand et al., 2015). روش سطح پاسخ (RSM) مجموعهای از تکنیکهای آماری است که در بهینهسازی فرآیندهای به کار می رود که پاسخ مورد نظر توسط تعدادی از متغيرها تحت تاثير قرار مي گيرد (Heidari et al., 2017). روش سطح پاسخ می تواند یک روش مطلوب برای بهینه سازی تولید نانوالياف الكتروريسي باشد (Sarlak et al., 2012). برومند و همکاران در سال ۲۰۱۴ تولید نانوالیاف سلولزاستات را با استفاده از روش سطح پاسخ بهینهسازی کردند و قطر نانوالیاف بهینه بدست آمده ۸۳ نانومتر بدست آمد (Broumand et al., 2014b).

هدف از پژوهش حاضر، بهینهیابی، مدل سازی و تولید غشاء نانوالیافی الکترویسی پلیمر پلی سولفون با حداکثر تخلخل و حداقل قطر الیاف با استفاده از روش سطح پاسخ میباشد. علاوه بر این، تاثیر افزودن سورفکتانت TR-100، بر خواص فیزیکی، شیمیایی و ویژگیهای سطحی غشاء نانوفیبری و همچنین افزایش در میزان تخلخل غشاء و شار عبوری بالاتر مورد بررسی قرار می گیرد. در نهایت غشاء بهینه جهت کاربرد ویژه در صنعت غذا و آبمیوه با ویژگیهای مهندسی شده معرفی و تولید می گردد.

مواد و روشها

مواد اوليه

پلی سولفون با وزن مولکولی ۶۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت BASF آلمان تهیه گردید. حلالهای دی متیل فرمامید (DMF) و اتانول از شرکت مرک خریداری شد. سورفکتانت غیر یونی (TR-100) از شرکت Bio basic کانادا تهیه و خریداری گردید.

روشها

آمادهسازى محلول پليمرى

برای آمادهسازی محلول پلیمری پلیسولفون، ابتدا مقدار معینی از پلیمر به حلال دی متیل فرمامید (DMF) اضافه گردید به طوری که نسبت نهایی کل مواد جامد حل شده به ۲۰ درصد (وزنی/حجمی) رسید. این آمیزه به مدت ۴ ساعت در دمای C° ۲

± ۴۰ تحت شرایط همزنی یکنواخت با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه قرار گرفت. در مرحله بعد، سورفکتانت TR-100 به نسبت ۱ درصد (وزنی/وزنی) محلول پلیسولفون اضافه گردید. پس از این زمان، محلول همگن و شفاف به دست آمد و سپس این محلول به شیشههای دربدار منتقل گردید تا برای آزمون از پیش تعیین شده ویسکوزیته به کار برده شود (Ray et al., 2017).

اندازه گیری ویسکوزیته محلول پلیمری

ویسکوزیته هر یک از محلولهای پلیمری در سرعت برشی ثابت ^۱ s⁻¹ و در دمای محیط با استفاده از ویسکومتر بروکفیلد Brookfield DV-III, LV Viscometer, USA) با اسپیندل SC4-18 اندازه گیری شد.

طراحی آزمایشها و آنالیز آماری

طرح مرکب مرکزی⁽ (CCD) برای ارزیابی اثر متغیرهای مستقل (ولتاژ اعمالي: ١٨-١٢ كيلوولت، سرعت خروج محلول پليمري: ۳/۶-۱۰/۵ میلی لیتر بر ساعت و فاصله الکتروریسی: ۱۰/۵-۱۷/۵ سانتیمتر) بر متغیرهای پاسخ (قطر الیاف و تخلخل غشاء) به کار برده شد. در تحلیل دادههای بدست آمده در بخشهای مختلف، از نرمافزارهای Design Expert 10 و Microsoft excel 2016 استفاده شد. برای به حداقل رساندن اثر خطاهای آزمایشی بر یاسخهای مشابه شده، همهی آزمونها تا اندازه ممکن در زمان-های مشابه انجام شدند. همهی دادههای گزارش شده در این پایاننامه، میانگین ۳ تکرار به همراه انحراف استاندارد است. مورفولوژی و سطوح نانوفیبرهای الکتروریسی با استفاده از SEM, Vega 3 TESCAN) ميكروسكوپ الكترونى روبشى (Model) مشاهده شد. قبل از انجام عکسبرداری، سطوح نانوفيبرها با يک لايه نازک طلاپوشانی شد. ميانگين قطر نانوفيبرها با استفاده از نرم افزار (Image j (windows version و اندازه گیری حداقل ۱۰۰ نانوفیبر بررسی گردید (Dobosz et al., .2017)

تخلخل كلى غشاء نانوفيبرى

تخلخل کلی (٤) غشاءهای نانوفیبری الکتروریسی با استفاده از روش وزنسنجی اندازه گیری شد ;2013 Liao *et al.*, 2013 کروش (Liao *et al.*, 2013 Shokrollahzadeh and Tajik, 2018). به مدت ۲۴ ساعت در اتانول قرار داده شدند و پس از خارج نموندن از ظرف اتانول، وزن شدند (w₁). سپس غشاءها به مدت ۱۰ ساعت در دسیکاتور قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند و وزن شدند (w₂). معادله زیر برای محاسبه تخلخل استفاده شد:

$$\varepsilon = \frac{\frac{w1-w2}{\rho_1}}{\frac{w1-w2}{\rho_1} + \frac{w2}{\rho_2}}$$
 (رابطه ۱)
و ρ_1 و ρ_2 به ترتيب دانسيته اتانول و پليمر پلې سولفون مي باشند.

اندازه گیری مقاومت مکانیکی غشاء

مقاومت مكانيكي غشاء نانوفيبرى ساخته شده با استفاده از دستگاه آنالیز بافتسنج (Testometric Co. Ltd., Rochdale,) U.K.) اندازه گیری شد. ابعاد غشاء نانوفیبری برای اندازه گیری ۱۰ میلیمتر × ۱۰۰ میلیمتر (عرض × طول) بود و فاصله بین دو گیره دستگاه بافتسنج ۶۰ میلیمتر بود.

اندازه گیری ضخامت غشاء

ضخامت غشاء نانوفيبرى با استفاده از ميكرومتر ديجيتال (Mitutoyo 689037, Detroit, MI) با دقت ۱/۰۱ میلی متر و به طور تصادفی از ۱۰ نقطه غشاء اندازه گیری شد.

زاویه تماس آب با سطح غشاء

زاویه تماس آب با سطح غشاء نانوفیبری با استفاده از دستگاه زاویه سنج و دوربین مخصوص اندازه گیری شد. برای این منظور، یک قطره آب مقطر از فاصله ۱ سانتیمتری توسط یک میکروسرنگ بر روی سطح غشاء ریخته شد. این زاویه، زاویه بین سطح جامد و تانژانت سطح مقطع مايع است. هر چقدر اين زاويه بزرگتر باشد، بیانگر آبگریزتر بودن سطح غشاء میباشد.

طيفسنجي فروسرخ تبديل فوريه' (FT-IR)

آنالیز طیفسنجی FT-IR نانوالیاف الکتروریسی در دمای محیط و با استفاده از طیفسنج مادون قرمز (Thermo Avatar, USA) انجام شد. اندازه گیری در دامنه عدد موجی ¹-4000 -500 و با رزولویشن 4 cm^{-1} صورت پذیرفت.

میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM)

مورفولوژی و زبری نسبی سطح غشاء نانوفیبری با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی (NT-MDT, Moscow, Russia) در حالت غیر تماسی (سطح مورد بررسی ۱۲ میکرون × ۱۲ میکرون) و در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

برازش مدل مطالعات اولیه برای به دست آوردن محدوده مناسب پارامترهای الکتروریسی در طراحی این آزمایش انجام شد. اثر های سه متغیر

مستقل شامل ولتاژ اعمالی، سرعت خروج محلول پلیمری و فاصله الكتروريسي بر متغيرهاي پاسخ شامل قطر الياف و تخلخل غشاء بررسی شد. جدول (۱) طرح مرکب مرکزی و نتایج آزمایشات برای پاسخ قطر و تخلخل را نشان میدهد. آنالیز واریانس (ANOVA) برای میانگین قطر فیبرها و تخلخل غشاء نانوفیبری پلی سولفون در جدول (۲) نشان داده شده است. به منظور بررسی کفایت مدل، روشهای مختلفی مورد استفاده قرار می گیرند که شامل تجزیه و تحلیل باقیماندهها، سنجش باقیماندهها، خطای پیشبینی شده باقیماندههای مجموع مربعات و امتحان کردن عدم تطابق مىباشند (.Hinkelmann, n.d). P-value معنىدار بودن یا نبودن مدل را نشان می دهد و مقدار P-value کمتر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنی دار بودن مدل است (Khuri, 2011; Yolmeh) and Jafari, 2017). همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، مقدار P-value مدل چند جملهای برای پاسخهای قطر الياف و تخلخل غشاء معنى دار بوده و مدل درجه دوم به طور دقيق رابطه بین یاسخها را پیشبینی نموده است. عدم تطابق، واگرایی مدل را از مقادیر تجربی نشان میدهد. بیمعنی بودن عدم تطابق (P > 1/0) تاکیدی بر کارایی و کفایت مدل است. کفایت مدل ${
m R}^2$ با استفاده از ضریب تعیین (${
m R}^2$) هم بررسی می شود. در واقع، نشان دهنده درصد تغییرات مدل است که توسط متغیر مستقل پاسخ داده می شود (Broumand *et al.*, 2015). هر چه مقدار R² بیشتر باشد نشان میدهد خطای استاندارد کمتر است، که احتمال یک پیشبینی دقیقتر را در مدل ارائه شده افزایش می دهد.

مقدار R^2 برای قطر الیاف و تخلخل غشاء به ترتیب P^{9} و ۰/۹۵ بدست آمده است. البته لازم به ذکر است که R² به تنهایی نمی تواند دقت و صحت مدل را مورد سنجش قرار دهد، زیرا این پارامتر در واقع مقیاسی از کاهش میزان قابلیت تغییر پذیری پاسخ^۳ بدست آمده با استفاده از متغیرهای مانع شونده^۴ در مدل است. بنابراین از ضریب دیگری به نام ضریب تعیین تعدیل شده (Adj-R²) استفاده می شود که اثرات شانسی متغیرها را بر برازش و بهبود مدل پیشنهادی کاهش میدهد (Myers and) Montgomery, 2002). ضريب پراکندگی^۵ (CV) ميزان پراکندگی دادهها را از میانگین نشان میدهد. به طور کلی، CV و Adj-R² مناسب بودن مدل را ارزیابی میکنند و به ترتیب برای تخلخل ۳/۱ و ۹/۹ و قطر الياف ۶/۴۱ و ۸/۸ مي باشند.

⁴ Repressor Variables

⁵ Coefficient Of Variation

^{1.} Fourier-Transform Infrared Spectroscopy

^{2.} Atomic Force Microscopy

³ Variability Of Response

متغيرهاي وابسته					
تخلخل	قطر الياف	فاصله الكتروريسي	سرعت خروج محلول	ولتاژ	شماره تيمار
(درصد)	(نانومتر)	(سانتىمتر)	(میلیلیتر بر ساعت)	(كيلوولت)	
84/31	٩٧۴	۱۷/۵	۰ /٣	١٨	١
89/41	1802	۱ • /۵	• / ۶	١٢	٢
۷۷/۹۶	١١٩٨	14	۰/۴۵	۱۵	٣
83/12	١١٧٩	۱۷/۵	• / ۶	١٨	۴
۶۵/۵۳	1.4.	۱ • /۵	• / ۶	١٨	۵
۶۰/۴	٩٢٨	14	•/٢	۱۵	۶
۶١/٣	٩٨٨	14	۰/۴۵	۲.	٧
8.124	٩٣٠	٨	۰/۴۵	۱۵	٨
۶۸/۸۸	١٠٨٩	۲.	۰/۴۵	۱۵	٩
۶۷/۹۸	1384	14	۰/۴۵	١.	۱.
۷۸/۳۶	1710	14	۰/۴۵	۱۵))
۷۵/۵۶	17.1	14	۰/۴۵	۱۵	١٢
۷۹/۵	1771	14	۰/۴۵	۱۵	١٣
8818T	1771	14	• /Y	۱۵	14
<i>۲۶/۳۶</i>	17.1	14	۰/۴۵	۱۵	۱۵
۶۳/۹۲	1784	۱ • /۵	۰/٣	١٢	18
۶۳/۱۳	107.	۱٧/۵	• ۶	١٢	١٧
۲۶/۹۶	١١٩٨	14	۰/۴۵	۱۵	١٨
۶٩/٩٨	14.9	۱Υ/۵	•/٣	١٢	١٩
۵۸/۹۸	1.7.	۱ • /۵	٠/٣	١٨	۲.

جدول ۱. طرح مرکب مرکزی و نتایج آزمایشات

جدول ۲. آنالیز واریانس بهینهسازی تولید نانوالیاف

تخلخل غشاء (درصد)		قطر الياف (نانومتر)				
P-value	مجموع مربعها	P-value	مجموع مربعها	درجه ارادی	مشحصه	
• / • • •)	<u>አ</u> ፈ/ፈծ	•/••١۵	4801.9/97	٩	مدل	
•/• 1 \ 1	۳۸/۴۰	• / • • • ١	W 79/9V	١	ولتاژ (A)	
•/• ٩٨ ١	۱۵/۳۵	•/••٣٧	٨٦١٩١/۵	١	سرعت جريان (B)	
•/•۵۵٨	T 1/VT	•/•٣٩۵	٣٣٢٠۴/٨٩	١	فاصله (C)	
•/Y9Y8	۵/۶۳	•/٩٧٨٣	۴/۵	١	AB	
•/8131	1/54	•/7914	۷۲۰۰	١	AC	
• / • • 人を	۵ • /۳۵	•/٣١۴٨	8491	١	BC	
•/•••۴	188/6.	٠/•٨•٩	22108/98	١	A ²	
• / • • •)	Ψ• ۲/۶•	•/7879	7417/41	١	B ²	
• / • • •)	$T\Delta \mathcal{P}/V $	•/• ١٢١	۵۶۱۸۳/۶۵	١	C ²	
-	4.108	-	۵۱۵۹۲/۸۱	٩	Residual	
•/• 9 Y N	Ψ・/Ψ)	•/\•\٧	γ	۴	Lack of Fit	
-	۱ • /۲۵	-	13881/0	۵	Pure Error	
_	AVA/AT	-	۵۱۷۳۰۲/۷۳	۲.	Total	

جدول آنالیز واریانس (۲) نشان دهنده بالا بودن مقدار ضریب تعیین برای دو پاسخ تخلخل غشاء و قطر الیاف میباشد که بیانگر مناسب بودن مدل ارائه شده برای پیش بینی متغیرهای وابسته است. علاوه بر این، جدول آنالیز واریانس نشان داده است که برای پاسخ قطر الیاف مشخصههای A، B، C و ²7 معنیدار BC ،AC ،AB و ²8 غیر معنیدار هستند (۵-/۰< P). برای پاسخ تخلخل غشاء نانوالیافی، مشخصههای A، BC ،A² و ²7 معنیدار غشاء نانوالیافی، مشخصههای A، BC ،A² و ²7 معنیدار بدست آمدند و به شرح زیر می با حذف مشخصههای غیرمعنی دار بدست آمدند و به شرح زیر می باشند:

Porosity = $77.42 - 2.07A - 2.5$ BC - $4.03 A^2 - 4.7 B^2 - 4.33 C^2$	(رابطه ۲)
Diameter = 1230.23 – 183.18 A + 79.44 B + 49.3 C – 64.01 C ²	(رابطه ۳)
به ترتیب ولتاژ، سرعت جریان و فاصله الکتروریسی	A، B و C
	ہے باشند.

اثر پارامترهای الکتروریسی بر قطر الیاف

ولتاژ

ولتاژ اعمال شده یکی از پارامترهای مهم و اساسی برای تولید

نانوفیبرهای یکنواخت و همگن است. در واقع، با افزایش شدت ولتاژ در یک فاصله ثابت، به دلیل افزایش نیروی الکترواستاتیک و اعمال نیروی بیشتر بر قطرات، میانگین قطر فیبرها به طور متناوب شروع به کاهش میکند. پس از مدتی به علت کاهش زمان پرواز و در نتیجه کاهش نیروهای اعمال شده برای کشش جت در فاصله ثابت، میانگین قطر نانوفیبرها بعد از یک نقطه مشخص به آرامی شروع به افزایش می کند. به طور کلی، افزایش ولتاژ میتواند هم تعداد و اندازه مهره و گرهها را افزایش دهد و هم می تواند آنها را حذف کند و میانگین قطر نانوفیبرها را کاهش دهد (Myers and Montgomery, 2002). در این تحقیق، یک رابطه معكوس بين قطر الياف و ولتاژ اعمالي بدست آمده است. همانطور که در شکل (۱) نشان داده شده است قطر فیبرها در شرایط فاصله ثابت، با افزایش ولتاژ اعمالی کاهش یافتهاند. Ahmadipourroudposht و همکاران در سال ۲۰۱۵، تولید نانوالیاف پلىوينيل الكل را با استفاده از روش سطح پاسخ بهينه نمودند و متغیر پاسخ، میزان قطر الیاف و توزیع آن بود. دو پارامتر سرعت جریان و ولتاژ اعمال شده در ارزیابی اولیه به عنوان مهمترین عوامل شناخته شدند. طراحی کامپوزیت مرکزی برای بهینهسازی متغیر توزيع قطر استفاده شد (Ahmadipourroudposht et al., 2015).



شکل ۱. نمودار سه بعدی اثر ولتاژ بر قطر نانوفیبر در سرعت جریان ۴۵/۰ میلیلیتر بر ساعت

سرعت خروج محلول پليمرى

سرعت جریان خروج محلول پلیمری اثر مهم و قابل توجهی بر مورفولوژی نانوالیاف الکتروریسی دارد و مقدار محلول مورد استفاده در فرآیند الکتروریسی را تعیین مینماید. قطر الیاف با سرعت جریان محلول پلیمری رابطه مستقیمی دارد. در واقع با

افزایش سرعت جریان محلول پلیمری، قطر و ضخامت الیاف افزایش مییابند. در هر زمانی، در طول تشکیل نانوفیبر اگر گره و مهره تشکیل شوند، افزایش سرعت خروج محلول پلیمری باعث افزایش اندازه آنها می شود. همچنین سرعت جریان بیش از میزان بحرانی، می تواند باعث اتصال الیاف به یکدیگر شود. این

پدیده هنگامی رخ میدهد که زمان کافی برای تبخیر حلال وجود ندارد، به طوری که الیافی که در کنار هم قرار دارند، به خوبی خشک نمیشوند و از مناطق مختلف به یکدیگر متصل میشوند. در نتیجه، حداقل سرعت جریان خروج محلول پلیمری برای تشکیل یک مخروط تیلور پایدار در نوک سوزن پیشنهاد می گردد (1) نشان داده شده است، قطر الیاف به علت افزایش سرعت جریان خروج محلول از نوک سوزن، افزایش یافته است. به طور کلی، توصیه می گردد که سرعت جریان محلول برای تشکیل نانوفیبرهای یکنواخت و نازک

به اندازه کافی پایین باشد. در همین راستا، Ray و همکاران در سال ۲۰۱۱ از روش سطح پاسخ برای پیشبینی قطر نانوالیاف Tio2 استفاده نمودند و اثر پارامترهای دستگاه الکتروریسی (سرعت جریان محلول پلیمری، فاصله الکترودها و ولتاژ اعمال شده) را بررسی نمودند. نتایج آنها بیانگر آن بود در شرایط شده) را بررسی نمودند. نتایج آنها ایکترودها ۲۲/۵ سانتیمتر اختلاف پتانسیل ۴۰ کیلوولت، فاصله الکترودها ۲۲/۵ سانتیمتر و حداقل سرعت جریان محلول پلیمری (۶/۰ میلیلیتر بر ساعت)، حداقل قطر الیاف ۴۳ نانومتر و توزیع مناسب بدست میآید (Ray) and Lalman, 2011)



شکل ۲. نمودار سه بعدی اثر سرعت خروج محلول پلیمری بر قطر الیاف در فاصله ۱۴ سانتیمتر

فاصله بین نوک سوزن و الکترود انباشتگر

فاصله بین نوک سوزن و الکترود انباشتگر تاثیر مستقیم بر زمان پرواز جت الکتروریسی و نیروی میدان الکتریکی دارد. هنگامی که فاصله بین نوک سوزن و الکترود انباشتگر کاهش یابد، جت الکتروریسی در زمان کمتری به الکترود انباشتگر میرسد. به طور خلاصه، اگر این فاصله بیش از حد کوتاه باشد، زمان کافی برای تبخیر حلال وجود ندارد و حلال باقیمانده سبب اتصال فیبرها به یکدیگر و فرو رفتن در یکدیگر و ایحاد نقط اتصال میشود افزایش فاصله بین نوک سوزن و الکترود انباشتگر میتواند به کاهش میانگین قطر الیاف منجر شود، در بعضی موارد مشاهده میشود که قطر الیاف با افزایش فاصله، افزایش مییابد. این پدیده ممکن است به دلیل کاهش نیروی میدان الکترواستاتیک و در نتیجه باعث کمتر کشیده شدن الیاف میشود و میانگین قطر

آنها افزایش مییابد. شکل (۳) تاثیر فاصله الکتروریسی را بر میانگین قطر الیاف نشان میدهد. تغییر در فاصله الکتروریسی اثر قابل توجهی بر قطر الیاف نداشته است و احتمالاً به دلیل کاهش قدرت میدان الکتریکی میباشد، که باعث کمتر کشیده شدن الیاف میشود.

اثر پارامترهای الکتروریسی بر تخلخل غشاء نانوفیبری

یکی از مهمترین ویژگیهای غشاءهای نانوفیبری، تخلخل بسیار بالا آنها میباشد. تخلخل نسبت حجم خالی منافذ به حجم کل از غشاء است. میزان تخلخل غشاءهای نانوفیبری علاوه بر ویژگی-های شیمیایی و سطحی، تحت تاثیر پارامترهای الکتروریسی هم میباشد (Moghadam *et al.*, 2015). در این مطالعه، اثر تمام پارامترهای الکتروریسی به تخلخل غشاء نانوفیبری الکتروریسی بررسی قرار گرفت. همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، از میان پارامترهای الکتروریسی فقط ولتاژ اعمالی تاثیر

معنی دار بر تخلخل غشاء دارد و سرعت خروج محلول پلیمری و فاصله الکتروریسی اثر معنی دار ندارند. شکل (۴) اثر ولتاژ اعمالی بر تخلخل غشاء را توصیف می کند. علاوه بر این، ولتاژ اعمال شده اثر دوگانهای بر تخلخل غشاء دارد و با افزایش ولتاژ تا ۱۵ کیلوولت، تخلخل افزایش یافته است اما پس از آن، افزایش ولتاژ منجر به کاهش تخلخل غشاء شده است که احتمالاً دلیل آن

اعمال نیروی بیشتر از حد است که موجب کاهش زمان پرواز می گردد و حلال به خوبی تبخیر نشده است. در واقع، برای رسیدن به حداکثر تخلخل، مقدار بهینه از سرعت جریان محلول پلیمری و فاصله الکتروریسی باید به دست آید. در این مطالعه، حداکثر مقدار تخلخل در نرخ سرعت جریان ۰/۴۵ میلی لیتر در ساعت و فاصله الکتروریسی ۱۴ سانتی متر به دست آمد.



شکل ۳. اثر فاصله الکتروریسی بر میانگین قطر الیاف در سرعت جریان ۰/۴۵ میلیلیتر در ساعت



شکل ۴. اثر ولتاژ اعمال شده بر تخلخل غشاء نانوفیبری در سرعت جریان ۰/۴۵ میلیلیتر در ساعت و فاصله ۱۴ سانتیمتر

اعتبارسنجی مدلهای پیشبینی شده

اعتبارسنجی مدل یک روش ایده آل برای تعیین کارایی مدل است. به منظور تولید یک غشاء نانوفیبری یکنواخت، دارای تخلخل بالا و با ویژگیهای قطر کم و عدم تشکیل مهره و گرهها، شرایط مطلوب ذکر شده در این تحقیق باید مورد توجه قرار گیرد. بنابراین، بهینهسازی نهایی برای متغیرهای وابسته صورت پذیرفت. مقادیر بهینه بدست آمده برای ولتاژ اعمال شده، سرعت

جریان و فاصله نوک سوزن تا الکترود انباشتگر به ترتیب ۱۶/۳۱ کیلوولت، ۲۹/۰ میلیلیتر در ساعت و ۱۵/۴۴ سانتیمتر می باشد. جدول ۳ نشان می دهد که مقادیر تجربی و پیش بینی شده به یکدیگر نزدیک هستند و مقدار انحراف کمتر از ۵ درصد است و در نتیجه عملکرد مدل تأیید شده است. جدول ۴ نشان دهنده مشخصات غشاءهای PSF و PSF/TR-100 می باشد.

				6. 07	•	
خطا (درصد)	واقعى	پیشبینی شدہ	بيشترين	كمترين	هدف	متغير
۴/۷۸	$1.89 \pm 1.1\%$	1177/VW	107.	٩٢٨	كم بودن	قطر (نانومتر)
γ_{Δ}	VV/F7	۷۴/۶۵	V9/49	$\Delta \Lambda / \Im \Lambda$	زياد بودن	تخلخل (درصد)

جدول ۳. نتایج حاصل از مقادیر تجربی و پیشبینی متغیرهای وابسته

اثر سورفکتانت TR-100 بر مورفولوژی سطحی غشاء نانوفیبری مورفولوژی سطحی غشاء نانوفیبری با استفاده از تصاویر الکترونی (SEM) مشاهده و مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۵) نشان دهنده اثر سورفکتانت بر یکنواختی نانوفیبرها و مورفولوژی سطح غشاء است. همانطور که در این شکل مشاهده میشود، کیفیت و

یکنواختی نانوفیبرها افزایش و بهبود یافتهاند و قطر نانوفیبرها حدود ۲۰ درصد کاهش یافته است که دلیل آن به خاطر کاهش کشش سطحی محلول پلیمری و تشکیل راحت تر مخروط تیلور و جت الکتروریسی میباشد و الیاف بیشتر کشیده شدهاند و قطر کاهش یافته است.



شكل ۵. تصاوير الكتروني مربوط به غشاءهاي نانوفيبري (A) PSF (C) و PSF/TR-100 (B) و PSF (C) و منحني توزيع قطر الياف غشاءها (PSF (C)

مقاومت کششی (مگاپاسکال)	زاویه تماس (درجه)	تخلخل (درصد)	ميانگين قطر الياف (نانومتر)	نوع غشاء	
۴/۸۳	٩ • /٧٧	${\rm YY}/{\rm A}\pm {\rm F}/{\rm A}^{\rm a}$	$1.84 \pm \gamma \chi/\gamma_{ea}$	PSF	
۶/۱۳	۱ • ٣/٣۵	$\lambda \boldsymbol{\cdot} / \Delta \pm \boldsymbol{f}^{\mathrm{b}}$	$919/T \pm FF/\Lambda9^{b}$	PSF/TR-100	

جدول ۴. مشخصات غشاءهای PSF و PSF/TR-100

ويسكوزيته محلولهاى پليمرى

ويسكوزيته محلول پليمري يك ويژگي مهم محلول پليمري است که بر تشکیل و مورفولوژی نانوفیبر تاثیر بسزایی دارد. به عنوان مثال، گزارش شده است که برای محلولهای پلیمری با غلظت بالا و ویسکوز، قدرت کافی برای کشش محلول پلیمری و تشکیل مخروط تیلور به دلیل انرژی الکتریکی کم وجود ندارد و قادر به توليد نانوفيبر نمى باشند (Gupta et al., 2005). علاوه بر اين، زمانی که ویسکوزیته کم باشد جت الکترویسی ممکن است به قطرات کوچک شکسته شود و هیچگونه الیافی شکل نگیرد. بر اساس منابع موجود و تحقیقهای صورت گرفته، ویسکوزیته محلول پلیمری به طور عمده وابسته به وزن مولکولی پلیمر است. پلی سولفون یک پلیمر با وزن مولکولی کم است و به این ترتیب انتظار مىرود كه اين پليمر مناسب براى تشكيل فيبر باشد. ويسكوزيته محلول PSF و PSF/TR-100 به منظور بررسی اثر سورفاکتانت در تشکیل الیاف اندازه گیری شد. ویسکوزیته PSF و PSF/TR-100 به ترتيب ۱/۰۰۶ و ۰/۷۱۵ پاسکال.ثانيه بود. بنابراین، انتظار می رود که اضافه کردن سورفاکتانت به محلول پلی سولفون به دلیل کاهش ویسکوزیته آن، منجر به بهبود کیفیت الیاف شود. Aykut و همکاران در سال ۲۰۱۳ گزارش نمودند که با افزودن TR-100 به محلول پلیمری پلی آکریل نیتریل (PAN) $R_{q} = 355.84 \text{ nm}$

موجب کاهش قطر الیاف و افزایش یکنواختی شده است. آنها همچنین گزارش نمودند که کاهش قطر الیاف به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین سورفکتانت TR-100 و محلول پلی آکریل نیتریل و همچنین تعامل آبگریز زنجیره کربنی TR-100 و پلی آکریل نیتریل است (Aykut et al., 2013).

ویژگیهای توپوگرافی

تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به طور گستردهای برای تجزیه و تحلیل ویژگیهای توپوگرافی فیلمها و غشاءها مورد استفاده قرار میگیرند. در واقع، این روش برای مشخص کردن زبری سطح (پارامتر کمی) و ویژگیهای ساختاری (پارامتر کیفی) استفاده شده است. ویژگیهای سطحی غشاء نانوفیبری ساخته شده با آنالیز AFM مورد بررسی قرار گرفته است و شکل (۶) نشاندهنده تصاویر AFM میباشد. در این تصاویر مشاهده می-گردد که غشاء نانوفیبری پلیسولفون بدون سورفکتانت دارای R گردد که غشاء نانوفیبری پلیسولفون بدون سورفکتانت دارای د و pR به ترتیب ۵۹۳/۱۵ و ۲/۱۶۶ نانومتر میباشد و بعد از افزودن سورفکتانت، کاهش قابل توجهی در زبری سطح مشاهده گردیده است دلیل آن کاهش قطر الیاف تشکیل دهنده غشاء میباشد که موجب کاهش زبری کل سطح غشاء شده است و نتایج آن با



شکل ۶. تصاویر میکروسکوپ انیروی اتمی (A: PSF/TR-100 و B: (PSF/TR-100)

میزان آبگریزی سطح غشاء

اندازه گیری زاویه تماس سطح غشاء نانوفیبری به منظور ارزیابی میزان آبگریز بودن آن انجام شد. اندازه زاویه تماس عمدتاً وابسته به ترکیب شیمیایی و ساختار هندسی سطح غشاء نانوفیبری است (Ahmed, 2015). همچنین ثابت شده است که زاویه تماس زیر ۳۰ درجه نشان دهنده یک سطح بسیار آبدوست است

(Salarbashi et al., 2018). زاویه تماس غشاء نانوفیبری ساخته شده با PSF و PSF/TR-100 به ترتیب ۹۰ و ۱۰۳ درجه بود، که نشان داد سطوح هر دو غشاء نانوفیبری ساخته شده، آبگریز است. علاوه بر این، افزودن سورفکتانت به محلول پلیسولفون موجب افزایش زاویه تماس غشاء میشود. همچنین افزایش میزان آبگریزی را میتوان به تغییرات توپوگرافی غشاء در اثر افزودن Salarbashi *et al.*, 2016). این پارامتر با استفاده از معادله زیر محاسبه میشود (Ahmed, 2017; Fleming *et al.*, 2011): A = (1 + cos θ). y_L

در این فرمول A، heta و y_L به ترتیب برابر نیروی چسبندگی، زاویه تماس و کشش سطحی مایع (کشش سطحی آب مقطر برابر با ۷۲/۸ میلینیوتن بر متر) است.

مقدار نیروی چسبندگی برای پلیسولفون و پلیسولفون به همراه سورفکتانت به ترتیب ۴/۰۷ و ۱۵/۸۵ بدست آمد و میتوان نتیجه گرفت که افزودن سورفکتانت موجب افزایش هر دو پارامتر زاویه تماس و نیروی چسبندگی میشود. سورفکتانت نسبت داد. در واقع، به علت کاهش زبری سطح، سطح تماس بین سطح جامد و قطره تغییر کرد و در نتیجه میزان (Dhakate *et al.*, 2010; این نتیجه توسط تجزیه و تحلیل AFM (AFM این شرح داده شده، تائید می گردد. Rao و همکاران در سال که در بالا شرح داده شده، تائید می گردد. محم و همکاران در سال (۲۰۱۰، نشان دادند که زاویه تماس با آب یک پارامتر مهم برای تعیین ویژگی میزان جذب آب است. علاوه بر این، سطوح با مقدار زاویه تماس کمتر (آبدوستتر) برای پوشش دادن ذرات از طریق فعل و انفعالات الکترواستاتیک و قطرات آب مناسبتر هستند (Ahmed, 2015). نیروی چسبندگی نیز جهت بررسی ترشوندگی سطوح مواد جامد استفاده می شود (2015, 2016)



شکل ۷. میزان زاویه تماس برای غشاءهای نانوفیبری (A: PSF و B: 100-PSF/TR)

طيفسنجى فروسرخ تبديل فوريه

تغییر و جا به جایی در محل پیکها مشاهده نشده است و ساختار اولیه حفظ شده است. با این حال، افزودن سورفکتانت به محلول پلیمری منجر به افزایش اندکی در ناحیه زیر پیک ۳۵۰۰ شده است که مربوط به تعامل سورفکتانت و پلیمر پلیسولفون میباشد که باعث عدم دسترسی به گروههای هیدروکسیل میشود.

مقاومت مكانيكي غشاء نانوفيبري

خصوصیات مکانیکی غشاءهای نانوفیبری پلیسولفون و پلیسولفون به همراه سورفکتانت با اندازهگیری مقاومت کششی^۱ (TS) و افزایش طول تا نقطه شکست^۲ (EB) مورد تجزیه و تحلیل طیفهای FTIR مربوط به پلی سولفون و پلی سولفون به همراه سور فکتانت در شکل (۸) نشان داده شده است. در پیک مربوط به نمونه پلی سولفون، چند پیک در عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ تا مشاهده می شود. پیکهای مربوط در دامنه عدد موجی ۳۲۰۰ تا ۳۵۰۰ مربوط به کشش گروههای هیدروکسیل می باشد و پیک اصلی در دامنه عدد موجی ۲۸۵۰ تا ۲۹۵۰ مربوط به ارتعاش (Fleming *et al.*, 2011; Rupiasih *et al.*, استا (C-H است , 2013) در یک مربوط به نمونه پلی سولفون به همراه سور فکتانت در دامنه عدد موجی ۳۵۰۰ تا ۳۵۰۰، بعد از افزودن سور فکتانت قرار گرفت. مقاومت کششی، مقاومت مکانیکی غشاء را نشان می دهد دهد که توسط نیروهای منسجم در زنجیرههای نانوفیبری ایجاد شیه شده است. افزایش طول تا نقطه شکست، نشان دهنده انعطاف داده پذیری غشاء میباشد. ضخامت غشاءهای مورد اندازه گیری ۱۵۰ به د میکرون بود و مقاومت کششی غشاء نانوفیبری پلیسولفون، ۴/۸۳ مگاپاسکال بدست آمد که نشان دهنده مقاومت کششی پائین می یابد باشد. قابل توجه است که با افزودن سورفکتانت به محلول پلیمری، فیبر مقاومت کششی غشاء به طور قابل توجهی افزایش یافت و به ۶/۱۳ مقاپاسکال رسیده است. عوامل مختلفی از جمله ترکیب نقاط شیمیایی، خواص ساختاری و تعاملاتی بین نانوفیبرها با دیگر اجزا ممکن است خواص مکانیکی غشاء نانوفیبری را تحت تأثیر قرار تا نق

دهد. اثر مثبت افزودن سورفکتانت ممکن است به دلیل تعامل شیمیایی با پلیسولفون باشد که با تجزیه و تحلیل FT-IR نسبت داده شد و همچنین میتوان نتیجه گرفت با افزودن سورفکتانت به دلیل کاهش قطر نانوالیاف و افزایش نسبت سطح به حجم و ایجاد نقاط اتصال بین نانوالیاف، مقاومت کششی غشاء افزایش می یابد زیرا مقاومت مکانیکی غشاهای نانوفیبری ناشی از مقاومت یابد زیرا مقاومت مکانیکی غشاهای نانوفیبری ناشی از مقاومت با یکدیگر است. در نتیجه هر چه قطر آنها کاهش یابد تعداد نقاط تماس بیشتری ایجاد میشود. از سوی دیگر، افزودن سورفکتانت اثر معنیدار و قابل توجهی روی میزان افزایش طول تا نقطه پارگی نداشت.



شکل ۸. طیف FTIR مربوط به نمونههای PSF و PSF/TR-100

نتيجهگيرى

در این پژوهش از روش سطح پاسخ بر پایه مرکب مرکزی برای بهینه سازی و تولید غشاء نانوالیافی الکتروریسی از پلیمر پلی-سولفون استفاده شده است. متغیرهای مستقل شامل ولتاژ اعمالی، سرعت جریان محلول پلیمری و فاصله الکتروریسی بودند و متغیرهای وابسته قطر نانوالیاف و تخلخل غشاء است. شرایط بهینه برای ولتاژ اعمالی، سرعت جریان محلول پلیمری و فاصله الکتروریسی به ترتیب ۱۶/۳۱ کیلوولت، ۲۹/۰ میلی لیتر بر ساعت و ۱۵/۴۴ اسانتی متر بدست آمد. ضریب تبیین بالای بدست آمده

Optical Study on Electrospun Nanofibers of PVDF/PAN Blends. Fiber Integr. Opt. 36, 78–90. https://doi.org/10.1080/01468030.2017.1280098

Ahmed, R.M., 2015. Surface and spectroscopic properties of CdSe/ZnS/PVC nanocomposites. Polym. Compos. 38, 749–758. https://doi.org/10.1002/pc.23634

مدل نشان بودن کفایت و عملکرد بالای مدل میباشد. اضافه نمودن سورفکتانت TR-100، باعث بهبود مورفولوژی سطح، یکنواختی و کیفیت نانوالیاف شده است. نتایج آزمون AFM بیانگر کاهش قابل توجه در زبری سطح نانوالیاف با افزودن سورفکتانت میباشد که با نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی همخوانی دارد. همچنین افزودن سورفکتانت موجب افزایش آبگریزی و افزایش مقاومت مکانیکی غشاء نانوالیافی شده است. به طور کلی، غشاء-های نانوالیافی توسعه یافته را میتوان به عنوان یک غشاء مناسب برای کاربردهای غذایی و دارویی استفاده نمود.

REFERENCES

Ahmadipourroudposht, M., Fallahiarezoudar, E., Yusof, N.M., Idris, A., 2015. Application of response surface methodology in optimization of electrospinning process to fabricate (ferrofluid/polyvinyl alcohol) magnetic nanofibers. Mater. Sci. Eng. C 50, 234–241.

Ahmed, R.M., 2017. Surface Characterization and

- Angammana, C.J., Jayaram, S.H., 2016. Fundamentals of electrospinning and processing technologies. Part. Sci. Technol. 34, 72–82. https://doi.org/10.1080/02726351.2015.1043678
- Aykut, Y., Pourdeyhimi, B., Khan, S.A., 2013. Effects of surfactants on the microstructures of electrospun polyacrylonitrile nanofibers and their carbonized analogs. J. Appl. Polym. Sci. 130, 3726–3735. https://doi.org/10.1002/app.39637
- Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Khodaiyan, F., Davoodi, D., Mirzakhanlouei, S., 2014a. Optimal fabrication of nanofiber membranes from ionizedbicomponent cellulose/polyethyleneoxide solutions. Int. J. Biol. Macromol. 66, 221–228. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac. 2014.02.042
- Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Khodaiyan, F., Davoodi, D., Mirzakhanlouei, S., 2014b. Optimal fabrication of nanofiber membranes from ionizedbicomponent cellulose/polyethyleneoxide solutions. Int. J. Biol. Macromol. 66, 221–228. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac. 2014.02.042
- Broumand, A., Emam-Djomeh, Z., Khodaiyan, F., Mirzakhanlouei, S., Davoodi, D., Moosavi-Movahedi, A.A., 2015. Nano-web structures constructed with a cellulose acetate/lithium chloride/polyethylene oxide hybrid: Modeling, fabrication and characterization. Carbohydr. Polym. 115, 760–767. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2 014.06.055
- Dhakate, S.R., Singla, B., Uppal, M., Mathur, R.B., 2010. Effect of processing parameters on morphology and thermal properties of electrospun polycarbonate nanofibers. Adv. Mater. Lett. 1, 200–204.
- Dobosz, K.M., Kuo-Leblanc, C.A., Martin, T.J., Schiffman, J.D., 2017. Ultrafiltration Membranes Enhanced with Electrospun Nanofibers Exhibit Improved Flux and Fouling Resistance. Ind. Eng. Chem. Res. 56, 5724–5733. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b00631
- Fleming, R.R., Pardini, L.C., Brito, C.A.R., Oliveira, M.S., Alves, N.P., Massi, M., 2011. Plasma treatment of polyacrylonitrile/vinyl acetate films obtained by the extrusion process. Polym. Bull. 66, 277–288. https://doi.org/10.1007/s00289-010-0318-6
- Gupta, P., Elkins, C., Long, T.E., Wilkes, G.L., 2005. Electrospinning of linear homopolymers of poly(methyl methacrylate): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. Polymer (Guildf). 46, 4799–4810. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.04.021
- Heidari, M., Bahrami, H., Ranjbar-Mohammadi, M., 2017. Fabrication, optimization and characterization of electrospun poly(caprolactone)/gelatin/graphene nanofibrous mats. Mater. Sci. Eng. C 78, 218–229. https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2017.04.095

- Hinkelmann, K., n.d. Design and Analysis of Experiments.
- Khuri, A.I., 2011. Response Surface Methodology BT -International Encyclopedia of Statistical Science, in: Lovric, M. (Ed.), . Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 1229–1231. https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2_492
- Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D.J., Weiss, J., 2008. Fabrication, Functionalization, and Application of Electrospun Biopolymer Nanofibers. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 48, 775– 797. https://doi.org/10.1080/10408390802241325
- Li, Z., Wang, C., 2013. One-Dimensional nanostructures. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3
- Liao, Y., Wang, R., Tian, M., Qiu, C., Fane, A.G., 2013. Fabrication of polyvinylidene fluoride (PVDF) nanofiber membranes by electro-spinning for direct contact membrane distillation. J. Memb. Sci. 425–426, 30–39. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2 012.09.023
- Moghadam, B.H., Haghi, A.K., Kasaei, S., Hasanzadeh,
 M., 2015. Computational-Based Approach for Predicting Porosity of Electrospun Nanofiber
 Mats Using Response Surface Methodology and Artificial Neural Network Methods. J. Macromol.
 Sci. Part B 54, 1404–1425. https://doi.org/10.1080/00222348.2015.1090654
- Myers, R.H., Montgomery, D.C., 2002. Response Surface Methodology: Process and Product in Optimization Using Designed Experiments, 1st ed. John Wiley {&} Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Noruzi, M., 2016. Electrospun nanofibres in agriculture and the food industry: a review. J. Sci. Food Agric. 96, 4663–4678. https://doi.org/10.1002/jsfa.7737
- Pokorny, M., Novak, J., Rebicek, J., Klemes, J., Velebny, V., 2015. An Electrostatic Spinning Technology with Improved Functionality for the Manufacture of Nanomaterials from Solutions. Nanomater. Nanotechnol. 5, 17. https://doi.org/10.5772/60773
- Rao, M.S., Kanatt, S.R., Chawla, S.P., Sharma, A., 2010. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. Carbohydr. Polym. 82, 1243–1247. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2 010.06.058
- Ray, S., Lalman, J.A., 2011. Using the Box–Benkhen design (BBD) to minimize the diameter of electrospun titanium dioxide nanofibers. Chem. Eng. J. 169, 116–125.
- Ray, S.S., Chen, S.-S., Hsu, H.-T., Cao, D.-T., Nguyen, H.-T., Nguyen, N.C., 2017. Uniform hydrophobic electrospun nanofibrous layer composed of polysulfone and sodium dodecyl sulfate for improved desalination performance. Sep. Purif. Technol. 186, 352–365. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur. 2017.06.032

- Rogina, A., 2014. Electrospinning process: Versatile preparation method for biodegradable and natural polymers and biocomposite systems applied in tissue engineering and drug delivery. Appl. Surf. Sci. 296, 221–230. https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2014.01.098
- Rupiasih, N.N., Suyanto, H., Sumadiyasa, M., Wendri, N., 2013. Study of effects of low doses UV radiation on microporous polysulfone membranes in sterilization process. Open J. Org. Polym. Mater. 3, 12.
- Salarbashi, D., Mortazavi, S.A., Noghabi, M.S., Fazly Bazzaz, B.S., Sedaghat, N., Ramezani, M., Shahabi-Ghahfarrokhi, I., 2016. Development of new active packaging film made from a soluble soybean polysaccharide incorporating ZnO nanoparticles. Carbohydr. Polym. 140, 220–227. https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2015.12.043
- Salarbashi, D., Tafaghodi, M., Bazzaz, B.S.F., 2018. Soluble soybean polysaccharide/TiO2 bionanocomposite film for food application. Carbohydr. Polym. 186, 384–393. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2 017.12.081
- Sarlak, N., Nejad, M.A.F., Shakhesi, S., Shabani, K., 2012. Effects of electrospinning parameters on titanium dioxide nanofibers diameter and morphology: An investigation by Box–Wilson central composite design (CCD). Chem. Eng. J. 210, 410–416.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012. 08.087 Shokrollahzadeh, S., Tajik, S., 2018. Fabrication of thin film composite forward osmosis membrane using electrospun polysulfone/polyacrylonitrile blend nanofibers as porous substrate. Desalination 425, 68–76. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dogol.201

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.017

- Suja, P.S., Reshmi, C.R., Sagitha, P., Sujith, A., 2017. Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Purification. Polym. Rev. 57, 467–504. https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1309664
- Uzal, N., Ates, N., Saki, S., Bulbul, Y.E., Chen, Y., 2017. Enhanced hydrophilicity and mechanical robustness of polysulfone nanofiber membranes by addition of polyethyleneimine and Al2O3 nanoparticles. Sep. Purif. Technol. 187, 118–126. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur. 2017.06.047
- Yolmeh, M., Jafari, S.M., 2017. Applications of Response Surface Methodology in the Food Industry Processes. Food Bioprocess Technol. 10, 413–433. https://doi.org/10.1007/s11947-016-1855-2
- Yu, D.G., Chatterton, N.P., Yang, J.H., Wang, X., Liao, Y.Z., 2012. Coaxial electrospinning with triton X-100 solutions as sheath fluids for preparing PAN nanofibers. Macromol. Mater. Eng. 297, 395–401. https://doi.org/10.1002/mame.201100258
- Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., Wang, Z., 2008. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. J. Mater. Chem. 18, 621–633.