

ORIGINAL RESEARCH PAPER

Optimizing the Electrospinning Process of PAN/ZIF8 Multifunctional Nanofiber Substrates and Using Them in Respiratory Protection Masks

Adel Jafari, Farshid Ghorbani Shahna, Abdulrahman Bahrami, Majid Habibi Mohraz*

Center of Excellence for Occupational Health Engineering, Occupational Health and safety Research Center, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Received: 2022-07-14

Accepted: 2023-03-01

ABSTRACT

Introduction: With the spread of the COVID-19 pandemic and the lack of adequate protection by existing protective equipment, many researchers' attention has turned to developing improved respiratory protection equipment. Considering their special properties and nanoscale dimensions, electrospun nanofibers are a suitable option for improving operational characteristics of substrates used in conventional facemasks. This study aimed to optimize the electrospinning process of polyacrylonitrile nanofibers (PAN) containing ZIF8 and use the optimized substrate in medical facemasks to increase their protective performance.

Material and Methods: This study employed an environmentally friendly method to synthesize ZIF8 in an aqueous environment. Then, PAN/ZIF8 polymer solutions were prepared in dimethylformamide. The effects of electrospinning parameters, including electrospinning voltage, polymer solution concentration, electrospinning distance, and polymer injection flow rate on diameter and uniformity of nanofibers were investigated. Electrospinning conditions were optimized using response surface methodology (RSM) and central composite design (CCD) to obtain desired values for response (dependent) variables. Finally, optimized PAN/ZIF8 and PAN nanofibers were electrospun on spun-bond substrate. Base weight, average diameter of fibers, filtration performance, pressure drop, and quality factor of fabricated substrates were assessed.

Results: According to results, optimal conditions for electrospinning of PAN/ZIF8 polymeric solution for polymer concentration (A), electrospinning voltage (B), electrospinning distance (C), and polymer injection flow rate (D) were respectively 70 w/v%, 20 kV, 18 cm, and 0.4 ml/h. Moreover, despite lower base weight of PAN/ZIF8 nanofiber mask, it displayed higher filtration performance (98.51%), lower pressure drop (31.42 Pa), and higher quality factor (0.140 Pa₋₁) in comparison to other studied masks.

Conclusion: Experimental models developed in this study provide acceptable values for filtration efficiency and quality factor for filtration applications. Additionally, they serve as a guideline for subsequent experiments to produce uniform and continuous nanofibers with desired diameter for future applications in absorbent media (intermediate absorbent layers) of respirators.

Keywords: Electrospinning, Optimization, Nanofiber substrate, Polyacrylonitrile, ZIF8

HOW TO CITE THIS ARTICLE

Jafari A, Ghorbani Shahna F, Bahrami A, Habibi Mohraz M. Optimizing the Electrospinning Process of PAN/ZIF8 Multifunctional Nanofiber Substrates and Using Them in Respiratory Protection Masks. *Journal of Health and Safety at Work*. 2023; 13(2): 384-403.

1. INTRODUCTION

Global COVID-19 outbreaks have led researchers to develop respiratory protection materials that offer better properties and are more

cost-effective. A key aspect of these efforts is their emphasis on the importance of using modern methods and protective equipment. Currently, the most promising approach to prevent contamination by nanoparticles and hazardous gases in the

* Corresponding Author Email: m.habibi@umsha.ac.ir

atmosphere is air filtration. Using electrospinning and a variety of chemical compounds, researchers aim to develop multifunctional filter media that can simultaneously remove air contaminants. Metal-organic frameworks (MOFs) have also been noticed as adsorbents for atmospheric pollutants due to their excellent properties, such as open crystal structure, high availability, low density, adjustable and predictable pore size, and other surface properties. Among these materials, ZIF8 has been extensively studied. This material is characterized by MOFs' unique properties but also exhibits chemical stability and strong mechanical strength and is easy to synthesize at room temperature. A further distinction is that ZIF8 possesses the property of a macromolecular rotation gate, allowing it to adsorb materials with larger pore diameters than its own. Combining PAN and ZIF8 is expected to increase nanoparticle filtration rates.

Therefore, our study presents the fabrication and optimization of specific electrospinning parameters for PAN/ZIF8 nanofibers for air filtration. Future studies can use empirical models developed in this study to fabricate uniform and continuous nanofibers for air purification applications.

2. MATERIAL AND METHODS

Electrospinning parameters such as polymer concentration, applied voltage, needle tip-to-collector distance, and polymer flow rate were optimized to achieve the desired fiber diameter. Other electrospinning variables were kept constant. Pilot studies were conducted to determine the boundary values for the investigated electrospinning parameters and to ensure the formation of continuous fibers without breaking into droplets.

The experimental design was created using Design-Expert software (version 7) and Response Surface Methodology (RSM) based on a central composite design (CCD). This was done to evaluate the effects of process conditions on fiber diameter and uniformity of electrospun PAN/ZIF8.

Polyacrylonitrile (12 wt %) was dissolved in dimethylformamide to prepare the polymer solution. Different concentrations of ZIF8 zeolite frames (with weight percentages of 30, 50, and 70) were then prepared. The electrospinning conditions were determined according to the experimental design and included needle tip-to-collector distance (8-20 cm), polymer solution

concentration (30, 50, and 70%), electrospinning voltage (10-20 kV), and polymer solution flow rate (0.3-1.0 mL/h). The solutions were transferred to a 5 mL syringe and nanofiber layers were collected on aluminum foil for each experiment.

The morphology of the fibers was studied using a scanning electron microscope (Philips XL-30 ESEM). The average diameter of the nanofibers was analyzed using an image analyzer (ImageJ 1.44p software) with 50 measurements of random fibers taken from SEM images.

For the filtration test, a PAN/ZIF8 nanofiber layer was prepared using the proposed optimal conditions on a spun-bond substrate with a thickness of about 90 μm and a basis weight of 25 g/m². This was compared with a surgical mask. Additionally, a PAN nanofiber layer was coated on the spun-bond substrate to investigate the effect of ZIF8 and its filtration performance was evaluated.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents the SEM images and fiber morphology obtained from different experimental runs. The minimum mean fiber diameter belongs to STD 14 (concentration 30 wt%, applied voltage 10 kV, distance 8 cm, and injection flow rate: 0.3 mL/h). The maximum mean fiber diameter is achieved in standard experiment 20 (STD 20) with a concentration of 70 wt%. According to Table 1, the highest CV% (uniformity) of nanofiber diameter is achieved in experiment standard 30, while the lowest CV% (uniformity) is found in experiment standard 2.

Table 2 shows the individual influences of concentration, applied voltage, electrospinning distance, and injection flow rate on average fiber diameter and CV% (uniformity) while holding three other factors constant. Solution concentration exhibits the strongest positive correlation with fiber diameter and significantly affects fiber size more than the other predictor variables ($r = 0.614$, $P < 0.01$). The injection flow rate parameter exhibits the highest correlation with the average fiber diameter of nanofibers ($r = 0.527$, $P < 0.01$). A significant inverse relationship was observed between electrospinning voltage and nanofiber diameter ($r = -0.449$, $P < 0.05$). The polymer injection flow rate showed a positive and significant correlation with the uniformity of PAN/ZIF8 nanofibers ($r = 0.248$) and was negatively correlated with polymer concentration ($r = -0.399$).

Filtration Performance Evaluation: Table

Table 1: Design of experiment and average fiber diameter (nm) and uniformity (CV%) of filter media

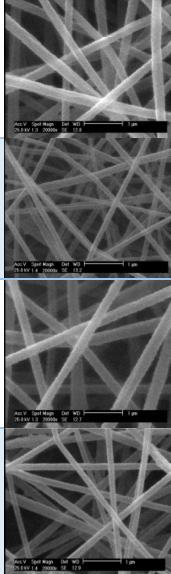
Run	Electrospinning Parameters				Response Variables		SEM images
	Polymer Concentration (wt %)	Applied voltage (kV)	Electrospinning distance (cm)	Injection flow rate (ml. h ⁻¹)	Average Fiber Diameter (nm)	CV% of the nanofiber diameter (uniformity)	
2	50	10	13	0.65	223.17	40.47	
14	30	10	8	0.3	152.91	29.33	
20	70	10	18	1	253.45	39.67	
30	70	20	8	0.3	167.43	22.47	

Table 2: Correlation coefficients between electrospinning parameters and response variables.

Electrospinning Parameter	Response Variables	
	Mean diameter (nm)	CV% of the nanofiber diameter (uniformity)
Polymer concentration (wt %)	0.614**	-0.399*
Applied voltage (kV)	-0.449*	-0.089
Electrospinning distance (cm)	0.043	-0.020
Polymer injection flow rate (ml. h⁻¹)	0.527**	0.248*
*Correlation is significant at the 0.01 level. **Correlation is significant at the 0.05 level.		

Table 3: Filtration performance and characteristics of layers.

Sample name	Electrospinning duration (min)	Number of layers	Filter Weight (g/m ²)	Thickness (mm)	Pressure Drop (Pa)	Filtration efficiency(%)	Quality factor (Pa ⁻¹)
Media PAN/ZIF8	20	SB-SBN-SB	2.21	163.42	31.42 ± 2.83	8.71 ± 0.48	0.1401 ± 0.005
			17.06	8321			
Media PAN	20	SB-SBN-SB	2.20	346.14	49.82 ± 4.19	90.21 ± 0.79	0.0481 ± 0.001
			17.10	8295			
Three layer Surgical mask	-	Spon-bond	17.12	8178	57.17 ± 4.48	64.53 ± 3.21	0.0183 ± 0.001
		Meltblown	24.83	3251			
		Spon-bond	17.07	8359			

3 shows that the filtration performance of the PAN/ZIF8 nanofiber layer coated on a spun-bond substrate (polypropylene) was evaluated at a velocity of 9.8 m/s and a particle range between 10 and 1000 nm and compared with a three-layer surgical mask. A three-layer PAN/ZIF8 coating on a spun-bond substrate showed improved filtration performance (98.71 vs. 64.53%) and lower pressure drops (31.42 vs. 57/17).

According to the results of Design Expert statistical software, the optimal conditions for electrospinning the polymer PAN/ZIF8 are: electrospinning solution concentration of 70% w/v (A), applied voltage of 20 kV (B), electrospinning distance of 18 cm (C), and injection flow rate of 0.4 mL/h (D).

Optimization of the obtained responses can be performed using Design-Expert software. This involves measuring several combinations of input parameters to achieve the desired response conditions. Since nanofiber diameter is a significant parameter for filtration efficiency and pressure drop of filtering media, the mean diameter and CV% of diameter (uniformity) were chosen as minimum values based on the desired objectives of this study.

The information obtained from the model suggests a correct and significant relationship between PAN/ZIF8 polymer concentration, polymer injection flow rate, and diameter of the produced nanofibers. A higher polymer concentration leads to higher viscosity of the liquid, reducing the strength of the magnetic field in the Taylor cone and causing the fabrication of nanofibers with a larger diameter. There is also a significant inverse relationship between an increase in applied electrospinning voltage and a decrease in nanofiber diameter. This downward trend in nanofiber diameter can be attributed to an increase in suction speed of the polymer, leading to the production of nanofibers with a smaller diameter.

In terms of polymer injection flow, a similar pattern was observed where nanofiber diameter increased with an increase in injection rate. This increase in polymer injection rate may cause a larger volume of polymer to accumulate in the Taylor cone, resulting in a larger volume of polymer moving towards the collector and ultimately increasing nanofiber diameter. The results demonstrate a significant indirect

relationship between polymer concentration and CV% of diameter (uniformity). Previous studies have shown that enhancing electrostatic force in polymer jets improves uniformity of electrospun nanofibers. A significant direct relationship was found between polymer injection rate and CV% of diameter (uniformity), leading to production of nanofibers with higher CV% and lower uniformity when polymer injection rate is increased. This can be explained by an increase in charge density and resulting decrease in polymer injection rate in the syringe head.

After fabrication, filtration efficiency of PAN/ZIF8 electrospun nanofiber filter media was measured using the recommended optimized method. Despite their lower basis weight, filtration efficiency of PAN/ZIF8 substrates was compared to that of other three-layer medical masks. PAN/ZIF8 substrates had higher filtration efficiency, lower pressure drop, and higher quality factor. During nanoparticle filtration process, PAN/ZIF8 nanofiber layer achieves higher filtration efficiency and lower pressure drop by creating smooth flow between fibers that reduces airflow resistance between fibers.

4. CONCLUSIONS

Our findings on optimizing the electrospinning process of PAN/ZIF8 substrates allow us to adjust the variables in the electrospinning process and filtration substrates, resulting in promoted fibrous filter media. Furthermore, the experimental models developed in this study can provide guidance for further experiments to produce uniform and continuous nanofibers with the desired diameter for future applications in industrial filtration, specifically personal respirators. The results showed that the produced substrates have high filtration performance and can be used in respiratory protection equipment, offering enhanced protection compared to typical masks used to combat COVID-19.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work is supported by Hamedan University of Medical Sciences and was taken from a master's thesis on Occupational Health Engineering (No. 140004293634). The authors would like to thank the experts for enabling collaborative work.

بهینه‌سازی فرایند الکترورسی بسترهای نانوفیبری چند منظوره PAN/ZIF8 و استفاده از آن در ماسک‌های حفاظت تنفسی

عادل جعفری فتح، فرشید قربانی شهنا، عبدالرحمن بهرامی، مجید حبیبی محرز*

قطب علمی و آموزشی بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات بهداشت و ایمنی شغلی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۴/۲۳، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

چکیده

مقدمه: با گسترش پاندمی کووید ۱۹ (COVID-19) و عدم ایجاد حفاظت کافی توسط تجهیزات حفاظتی موجود، توجه بسیاری از پژوهشگران به توسعه ی تجهیزات حفاظت تنفسی ارتقایافته، سوق یافته است. نانوفیبرهای الکترورسی شده، به دلیل دارا بودن خواص ویژه و قطر الیاف در ابعاد نانومتری، گزینه ی مناسبی جهت ارتقای خصوصیات عملکردی بسترهای معمول مورد استفاده در ماسک‌ها هستند. هدف مطالعه ی حاضر، بهینه‌سازی فرایند الکترورسی برای ساخت بسترهای نانوفیبری پلی اکریلونیتریل (PAN) بر پایه ی جاذب چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸ (ZIF8) و به‌کارگیری بستر بهینه‌شده در ماسک‌های پزشکی به‌منظور افزایش عملکرد حفاظتی این ماسک‌ها است.

روش کار: در این مطالعه، برای سنتز ZIF8، از روش دوستدار محیط زیست در محیط آبی استفاده شد. در ادامه، محلول‌های پلیمری PAN/ZIF8 در حلال دی متیل فرمامید آماده‌سازی شده و سپس نحوه ی اثر پارامترهای الکترورسی، از جمله غلظت محلول پلیمری، ولتاژ اعمالی الکترورسی، فاصله ی الکترورسی و دبی تزریق پلیمر بر روی قطر و یکنواختی (درصد ضریب تغییرات نانوفیبرها) با بهره‌گیری از طرح آزمایشات سطح-پاسخ (RSM) بر اساس طرح مرکب مرکزی (CCD) مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت بستر PAN/ZIF8 بهینه شده و بستر PAN بر روی زیرلایه ی اسپان باند، الکترورسی شد و وزن پایه، میانگین قطر فیبرها، راندمان فیلتراسیون، افت فشار و فاکتور کیفیت بسترها مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: با توجه به نتایج کسب‌شده، شرایط بهینه ی الکترورسی محلول پلیمری PAN/ZIF8 برای پارامترهای غلظت محلول پلیمری، ولتاژ الکترورسی، دبی تزریق و فاصله ی الکترورسی، به ترتیب $70\% w/v$ ، 20 kv ، 0.4 ml.hr^{-1} و 18 cm به دست آمد. همچنین نتایج مطالعه ی حاضر، حاکی از این بود که ماسک دارای بستر نانوفیبری PAN/ZIF8 با وجود وزن پایه ی کمتر، از عملکرد فیلتراسیون بهتر ($98/51\%$)، افت فشار پایین‌تر ($31/42\text{ Pa}$) و در نهایت فاکتور کیفیت بالاتر (0.1401 Pa^{-1}) در مقایسه با سایر ماسک‌های مورد بررسی برخوردار است.

نتیجه گیری: نتایج مطالعه ی حاضر، حاکی از این بوده که بسترهای ساخته‌شده ی PAN/ZIF8، از عملکرد فیلتراسیونی خوبی برای استفاده در تجهیزات حفاظت تنفسی برخوردار هستند و می‌توان با مدل توسعه داده‌شده، نانوفیبرهای یکنواخت و پیوسته با قطر دلخواه را برای کاربردهای خاص، به‌ویژه در ساختار بسترهای فیلتراسیونی ماسک‌های حفاظت تنفسی استفاده کرد.

کلمات کلیدی: بهینه‌سازی، الکترورسی، فیلتراسیون، بستر نانوفیبری، پلی‌اکریلونیتریل، ZIF8

* پست الکترونیکی نویسنده مسئول مکاتبه: m.habibi@umsha.ac.ir

مقدمه

با گسترش پاندمی COVID-19، بسیاری از پژوهشگران حوزه‌ی سلامت، بر آن شدند تا عملکرد و ارتقای سطح حفاظتی تجهیزات حفاظت تنفسی معمول را مورد بررسی قرار دهند. همچنین آلودگی هوا و افزایش روند استفاده از نانوذرات در محیط‌های صنعتی و آزمایشگاهی و امکان انتشار آن در هوا، امروزه به یکی از نگران‌کننده‌ترین مسائل زیست‌محیطی در جهان تبدیل شده است (۱). همین‌طور آمارهای موجود، حاکی از این است که در مجموع سالانه حدود پنج میلیون مرگ زودرس در جهان ناشی از آلودگی هوا است (۲). این موضوعات، اهمیت و ضرورت استفاده از روش‌ها و تجهیزات حفاظتی نوین برای کاهش مواجهه و اثرات سلامتی ناشی از این آلاینده‌ها را دوچندان می‌نماید.

نانوفیبرهای تولیدشده به‌وسیله‌ی فرایند الکتروریسی، یکی از روش‌های موجود جهت ساخت بسترهای فیلتراسیونی با عملکرد بالا است که از این بسترها می‌توان برای ساخت تجهیزات حفاظت فردی و انواع فیلترهای صنعتی استفاده نمود (۳، ۴). الکتروریسی، یکی از روش‌های در حال رشد است که الیافی در ابعاد زیر میکرون تا قطر چند نانومتر در یک میدان الکترواستاتیک با ولتاژ بالا تولید می‌کند؛ و علی‌رغم اینکه این روش، روشی نسبتاً قدیمی برای ریسندگی الیاف است؛ اما در حال حاضر، یکی از پیشرفته‌ترین روش‌ها در زمینه‌ی تولید نانوفیبرهای با کارایی بالا است که به دلیل مشخصات متمایز خود، از جمله نسبت ابعاد بالا، تخلخل و خواص شیمیایی و فیزیکی مناسب، زمینه را برای ورود نانوفیبرها به رشته‌های مختلف باز کرده است (۵).

یکی از مزایای این بسترها، قابلیت عامل‌دار کردن آن‌ها به‌وسیله‌ی اضافه نمودن دیگر نانوذرات برای ایجاد ویژگی‌های دلخواه است. چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs¹)، یکی از مواد جاذبی هستند که اخیراً بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند (۶). چارچوب‌های آلی-فلزی (MOFs)، خواص منحصربه‌فردی مانند ساختار

کریستالی باز، واکنش‌پذیری مناسب، سطح جذب بالای در دسترس، چگالی کم، قابلیت تنظیم و قابل پیش‌بینی بودن اندازه‌ی منافذ و دیگر خصوصیات سطحی را دارا می‌باشند که همین ویژگی‌ها، منجر به این شده است که این مواد از مطلوبیت بالایی برای استفاده در ساختار بسترهای فیلتراسیونی چندکاربردی داشته باشند (۷، ۸). در بین چارچوب‌های آلی فلزی، ZIF8²، به‌عنوان یکی از زیرمجموعه‌های MOFs، بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است؛ زیرا نه تنها خواص منحصربه‌فرد MOFs را از خود نشان می‌دهد، بلکه دارای پایداری شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی قوی است و به‌راحتی در دمای اتاق سنتز می‌شود (۹). با وجود این، قابل توجه‌ترین ویژگی ZIF8، دروازه‌ی چرخش ماکرومولکولی آن است که به جهت این خاصیت، می‌تواند موادی با قطر بزرگ‌تر از قطر منافذ خود را جذب کند و یک انتخاب مناسب جهت جذب مواد باشد (۱۰، ۱۱).

تاکنون پلیمرهای متنوعی جهت تولید بسترهای فیلتراسیونی نانوفیبری مورد مطالعه قرار گرفته است که در این بین، پلیمرهای با پایه‌ی پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، به دلیل دارا بودن خواص ساختاری مناسب همانند کشسانی بالا، عدم حلالیت در آب، مقاومت مکانیکی، دوام و سطح متخلخل، به گزینه‌ی مناسبی جهت تولید بسترهای فیلتراسیونی با استفاده از فرایند الکتروریسی بدل شده‌اند (۱۲). برخی از مطالعات، نشان داده‌اند که از تلفیق نانوفیبرها با نانوذرات دیگر، همانند چارچوب‌های آلی-فلزی، می‌توان بسترهای با عملکرد فیلتراسیونی بالاتر در عین حفظ تنفس‌پذیری مناسب تولید کرد (۱۳، ۱۴).

هدف مطالعه‌ی حاضر، بهینه‌سازی فرایند الکتروریسی جهت تولید بسترهای فیلتراسیونی نانوفیبری پلی‌اکریلونیتریل (PAN) بر پایه‌ی جاذب چارچوب‌های ایمیدازول زئولیتی-۸ (ZIF8) است. برای این منظور، بهینه‌سازی بر اساس روش سطح پاسخ و طرح مرکب مرکزی انجام شد و بستر PAN/ZIF8 بر روی زیرپایه‌ی

2. Zeolitic imidazolate frameworks

1. Metal-organic frameworks

بهینه سازی فرایند الکتروریسی، از شش مرحله تشکیل شده که به شرح زیر است:

۱. تعیین مقادیر مرزی پارامترهای الکتروریسی: تعیین مقادیر مرزی برای پارامترهای الکتروریسی شامل غلظت محلول پلیمری، ولتاژ الکتروریسی، دبی تزریق و فاصله ی الکتروریسی (که به ترتیب با حروف A, B, C و D نام گذاری شده اند)، از طریق انجام مطالعات اولیه و پایلوت برای تشکیل نانوفیبرهای پیوسته بدون شکستن قطرات در نوک سرنگ تزریق الکتروریسی انجام شده است.

۲. تعیین طرح آزمایشات الکتروریسی: تعیین طرح آزمایشات فرایند الکتروریسی با هدف ارزیابی تأثیر پارامترهای فرایند الکتروریسی بر روی متغیرهای پاسخ و بهینه سازی و پیش بینی میانگین قطر نانوفیبرهای PAN/ZIF8 به وسیله ی نرم افزار Design Expert و بر اساس روش سطح پاسخ (RSM) - طرح مرکب مرکزی (CCD) انجام شد. در این مطالعه بر اساس نتایج طراحی آزمایشات جهت دستیابی به مقادیر بهینه، متغیرهای الکتروریسی ۳۰ نوبت آزمایش تعیین شد.

۳. تهیه ی محلول الکتروریسی: محلول های پلیمری پلی آکریلونیتریل (۱۲ wt٪) با حل کردن مقادیر مشخصی از پلیمر PAN در حلال دی متیل فرمامید، آماده گردید و در ادامه، سه غلظت مختلف از چارچوب های زئولیتی ZIF8 (با درصدهای وزنی - وزنی ۳۰، ۵۰ و ۷۰) به این محلول اضافه شد و جهت دستیابی به محلول پلیمری یکنواخت، به مدت ۱۲ ساعت با استفاده از همزن مغناطیسی آماده گردید (۱۶).

۴. انجام الکتروریسی: پس از حل شدن و پایداری کامل محلول های پلیمری PAN/ZIF8، محلول ها جهت الکتروریسی به سرنگ های ۵ میلی لیتری با سرسوزن از جنس استیل با قطر استاندارد شماره ی ۱۸ (۰/۵۶۵ mm) منتقل شدند و سپس بر اساس طرح آزمایشات، فاصله ی الکتروریسی، غلظت محلول پلیمری حاوی ZIF8، ولتاژ الکتروریسی و دبی تزریق محلول پلیمری، برای هر یک از آزمایش ها تنظیم گردید و لایه های نانوفیبرها روی

اسپان باند، الکتروریسی گردید و عملکرد فیلتراسیونی آن با ماسک حاوی نانوفیبرهای PAN بدون ZIF8 (به منظور تعیین تأثیر ZIF8 بر روی عملکرد بستر) و ماسک های سه لایه ی پزشکی معمول، مورد مقایسه قرار گرفت.

روش کار

(۱) مواد

پلیمر پلی آکریلونیتریل ($M_w = 8000 \text{ g.mol}^{-1}$) و حلال N,N-دی متیل فرمامید (DMF) از شرکت مرک آلمان، نیترات روی شش آبه ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، ۲-متیل ایمیدازول (Hmim , $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$) و محلول آبی هیدروکساید آمونیوم (28-30% NH_3) از شرکت سیگما آلد ریچ، خریداری شدند. تمامی مواد به صورت خالص استفاده شدند.

(۲) سنتز ZIF8

جهت سنتز ZIF8، نیترات روی ۶ آبه را در آب دیونیزه حل و سپس ترکیب ۲ متیل ایمیدازول در حلال هیدروکسید آمونیوم آماده شده است. در ادامه، محلول نیترات روی در حین هم زدن، به آهستگی به ۲-متیل ایمیدازول اضافه شد که این مخلوط بلافاصله به یک سوسپانسیون شیری رنگ تبدیل شده و آنگاه سوسپانسیون شیری به مدت ۱۰ دقیقه سانتریفیوژ و فاز بالای آن جدا و ZIF8 سنتز شده با آب دیونیزه شستشو (۳ بار تکرار) داده شد. در نهایت، ZIF8 سنتز شده به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای ۶۰ درجه ی سانتی گراد در کوره ی خشک قرار گرفت (۱۵).

(۳) ساخت بسترهای نانوفیبری PAN/ZIF8

جهت انتخاب و بهینه سازی متغیرهای الکتروریسی برای پلیمر پلی آکریلونیتریل، در ابتدا شرایط مرزی پارامترهای اثرگذار، دبی تزریق محلول پلیمری، ولتاژ الکتروریسی، غلظت محلول پلیمر و فاصله ی سوزن تا جمع آوری کننده از طریق انجام مطالعات اولیه به منظور تولید یکنواخت و مداوم نانوفیبرهای تعیین شد. روند

عملکرد فیلتراسیونی آن مورد بررسی قرار گرفت.

۴) تعیین عملکرد فیلتراسیونی بسترهای نانوفیبری PAN/ZIF8

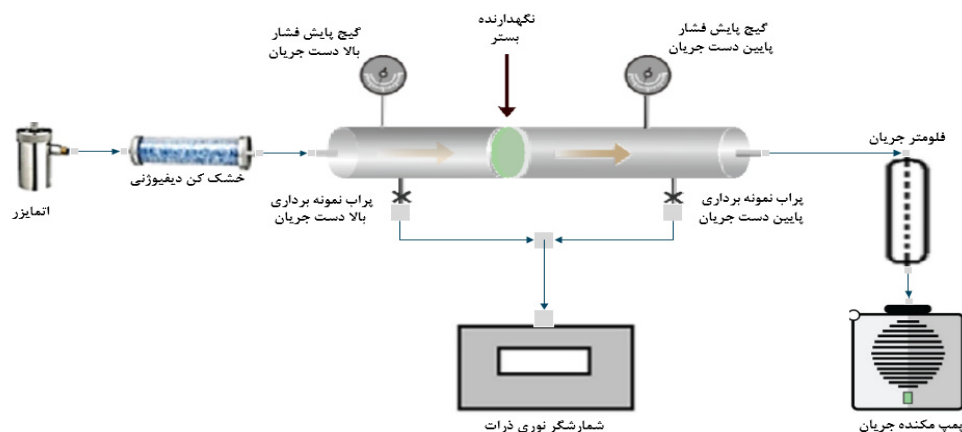
به منظور تعیین عملکرد فیلتراسیونی بسترهای ساخته شده، از یک سیستم تست آزمایشگاهی که در شکل ۱ بخش‌های مختلف این سیستم نشان داده شده، استفاده شد. این سیستم، از چهار بخش شامل بخش مولد ذرات، بخش شمارش‌کننده ی ذرات، بخش نگه‌دارنده ی نمونه بستر و بخش تأمین و تنظیم جریان تشکیل شده است. سیستم تأمین جریان، از یک پمپ مکنده و اینورتر تنظیم جریان تشکیل شده که در انتهای سیستم تست قرار گرفته بود. در ادامه، به منظور تولید آئروسول‌های مورد استفاده در تست بسترها، از سوسپانسیون کلرید پتاسیم (KCl) با غلظت ۰/۰۱ در آب دیونایز در اتمایزر ساخته شده توسط شرکت HCT کره جنوبی، (4920, HCT Co., Ltd., Korea) استفاده گردید. در این سیستم، هوای تریقی و جریان حاوی ذرات کلرید پتاسیم که توسط اتمایزر تولید شده، پس از اختلاط در مقادیر تنظیم شده، وارد بخش نگه‌دارنده ی بستر شدند. بخش نگه‌دارنده ی بستر، از استوانه با قطر ۶/۵ سانتی‌متر تشکیل شده بود که در آن دو پرآب در بالادست و پایین‌دست بستر برای تعیین تراکم شمارشی ذرات (دامنه ی سائزی ذرات بین ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر) و دو پرآب نیز به منظور اندازه‌گیری میزان افت فشار (در سرعت سطحی ۱۰ سانتی‌متر بر ثانیه) تعبیه شده بودند که با اتصال دو پرآب به مانومتر دیجیتال اختلافی (Kimo, CP 110)، افت فشار اندازه‌گیری و پایش گردید. همچنین در مطالعه ی حاضر، توزیع سائز ذرات و تراکم عددی و عبوری از هر نمونه ی مورد سنجش، با استفاده از سیستم پایشگر گردوغبار (Model 1.1.09, Grimm Technologies Inc., Douglasville, GA, USA) مورد سنجش قرار گرفت (۱۹).

۵) محاسبه ی ضریب حفاظت *Protection Factor* با در نظر گرفتن راندمان فیلتراسیون برای ذرات با

ورق آلومینیومی جمع‌آوری شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در خلأ نگه داشته شد تا قبل از تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) در دمای اتاق خشک شوند. سپس تصاویر SEM به جهت مطالعه ی مورفولوژی نانوفیبرها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S 4160) پس از پوشش دادن با ورق طلا تهیه شدند. در خصوص شرایط الکترونیسی بستر نانوفیبری PAN نیز غلظت اولیه ی محلول پلیمری این بستر بر اساس آزمایشات پایلوت و نتایج مطالعات قبلی، wt ۱۲٪ در نظر گرفته شد و پس از بهینه‌سازی الکترونیسی بستر PAN/ZIF8، سایر پارامترهای الکترونیسی بستر نانوفیبری PAN مشابه بستر PAN/ZIF8 در نظر گرفته شد.

۵. تعیین میانگین قطر و یکنواختی نانوفیبرها: میانگین قطر و یکنواختی نانوفیبرها (ضریب تغییرات قطر نانوفیبر) (۱۷، ۱۸)، از روی تصاویر میکروسکوپ SEM (سه تصویر برای هر نمونه و انتخاب ۵۰ نانوفیبر به صورت تصادفی) و با استفاده از نرم‌افزار آنالیز تصویر (ImageJ 1.44p) اندازه‌گیری شد. همچنین برای تحلیل آماری داده‌ها، از نرم‌افزار آماری Design Expert نسخه ی ۷ (DX7) بهره گرفته شد. این برنامه، امکان ارائه ی یک مدل چندجمله‌ای از متغیرهای مستقل را برای پیش‌بینی متغیرهای پاسخ و تعیین شرایط بهینه برای متغیرهای تجربی برای به حداکثر رساندن یا به حداقل رساندن مقدار متغیرهای وابسته، فراهم می‌کند.

۶. در نهایت، پس از بهینه‌سازی شرایط، ساخت بسترهای نانوفیبری PAN/ZIF8 (مقادیر از پارامترهای الکترونیسی که در شرایط مشخص نانوفیبرهای با قطر و یکنواختی قابل قبول تولید می‌کنند) صورت گرفت. در این مطالعه، به منظور آماده‌سازی بسترهای نانوفیبری جهت انجام تست فیلتراسیون، این بسترها بر روی زیرلایه‌ای از جنس اسپان باند با ضخامت در حدود ۹۰ میکرومتر و وزن پایه ی ۲۵ گرم بر مترمربع پوشش داده شدند. همچنین به منظور بررسی تأثیر ZIF8، بستر نانوفیبری PAN بر روی زیرلایه ی اسپان باند پوشش داده شد و



شکل ۱: شماتیک سیستم تست عملکرد فیلتراسیونی ماسک ها

شماره ی ۱۴ (غلظت پلیمر: ۳۰ w/v، ولتاژ الکتروسی بی: ۱۰ kv، دبی تزریق: ۰/۳ ml/hr و فاصله ی الکتروسی بی: ۸ cm) و بیشترین قطر نانوفیبر تولیدی نیز در آزمایش شماره ی ۲۰ (غلظت پلیمر: ۷۰ w/v، ولتاژ الکتروسی بی: ۱۰ kv، دبی تزریق: ۱ ml/hr و فاصله ی الکتروسی بی: ۱۸ cm) مشاهده شده است. همین طور بالاترین میزان یکنواختی (درصد ضریب تغییرات قطر نانوفیبرها) در قطر نانوفیبرها، به آزمایش شماره ی ۳۰ (غلظت پلیمر: ۷۰ w/v، ولتاژ الکتروسی بی: ۲۰ kv، دبی تزریق: ۰/۳ ml/hr و فاصله ی الکتروسی بی: ۸ cm) و پایین ترین میزان یکنواختی نیز به آزمایش شماره ی ۲ (غلظت پلیمر: ۷۰ w/v، ولتاژ الکتروسی بی: ۱۰ kv، دبی تزریق: ۰/۶۵ ml/hr و فاصله ی الکتروسی بی: ۱۳ cm) برمی گردد. ضریب همبستگی، ارتباط بین پارامترهای الکتروسی بی و متغیرهای پاسخ را نشان می دهد. همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، در مطالعه ی حاضر، بالاترین ضریب همبستگی و ارتباط بین پارامترهای الکتروسی بی و قطر نانوفیبرها، مربوط به غلظت پلیمر (۰/۰۱ = P_v ، $r = ۰/۶۱۴$) بوده و بعد از آن پارامتر دبی تزریق پلیمر (۰/۰۱ = P_v ، $r = ۰/۵۲۷$)، ارتباط معنادار و مستقیمی را نشان داده است؛ و حاکی از این است که با افزایش در مقدار هر یک از پارامترهای ذکر شده، قطر نانوفیبرهای تولید شده نیز افزایش پیدا می کند. همچنین در ارتباط

اندازه ی ۳۰۰ نانومتر و همچنین میانگین نفوذ ذرات برای ماسک ارتقا یافته و ماسک سه لایه ی معمولی، با استفاده از فرمول زیر، ضریب حفاظت ماسک PF، محاسبه شد (۲۰):

$$PF = \left(\frac{n}{\sum_{i=1}^n Pe} \right) \quad \text{معادله (۱)}$$

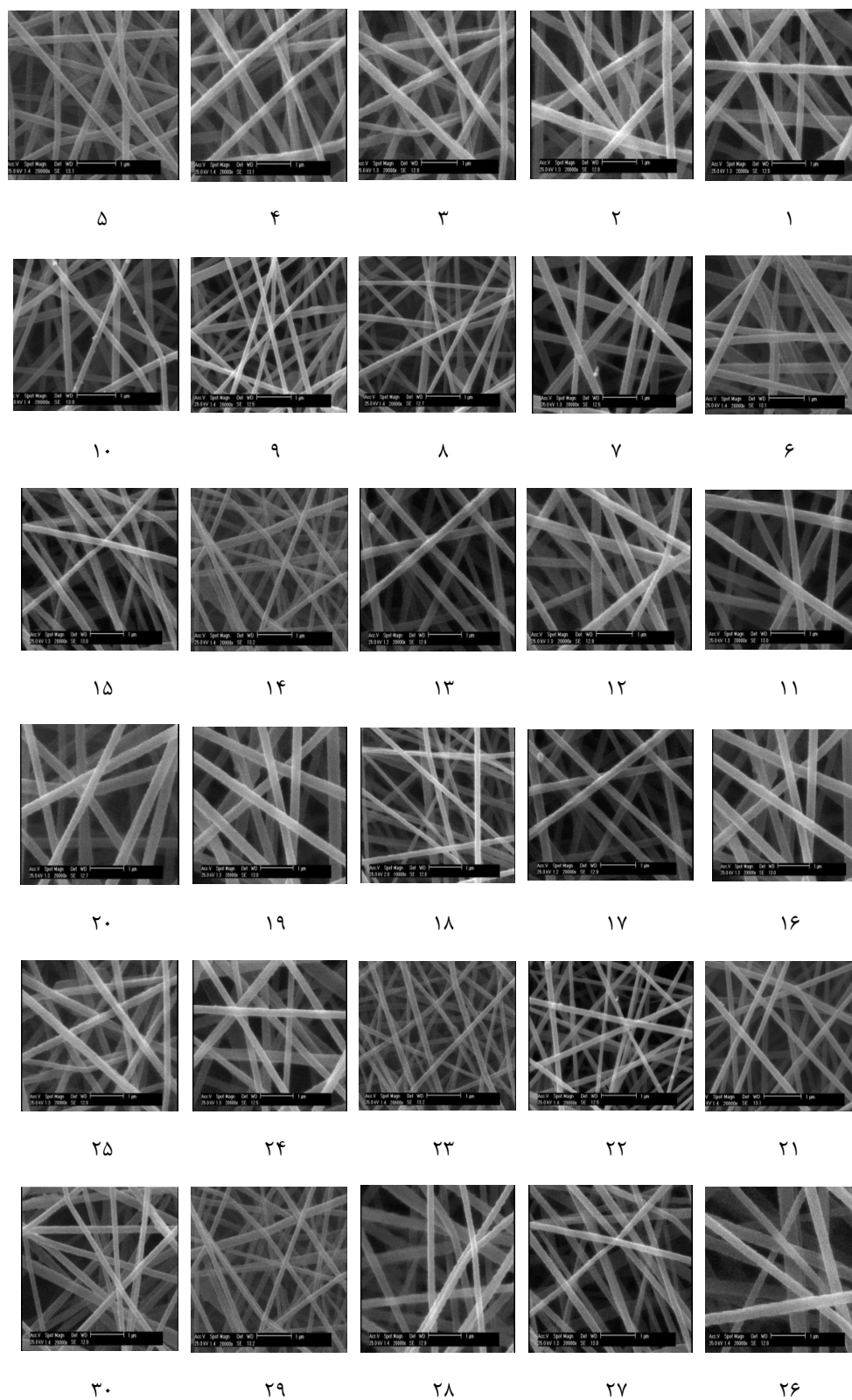
در این فرمول، n ، راندمان فیلتراسیون ماسک و Pe ، بیانگر میانگین تعداد ذرات نفوذ کرده است (۲۱).

یافته ها

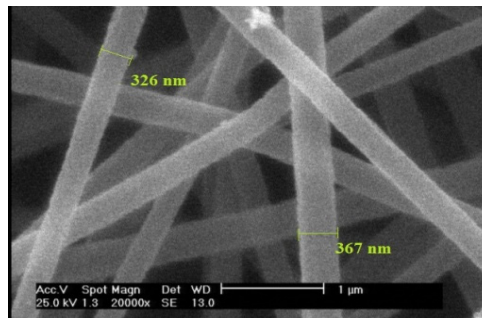
رنج مناسب تغییرات متغیرهای تأثیرگذار در فرایند الکتروسی بی، امر بسیار حیاتی برای رسیدن به نتایج مناسب و مطلوب است. رنج تغییر، می بایست به گونه ای باشد که تمامی احتمالات تأثیرگذار پارامترها را شامل باشد و همچنین نباید محدوده ی تغییرات به حدی باشد که میزان تناسب رگرسیون سطح-پاسخ را به نسبت مقدار واقعی کاهش دهد. جدول ۱، طراحی آزمایشات به روش مرکب مرکزی و نتایج به دست آمده را نشان می دهد و همچنین در ادامه، تصاویر SEM مربوط به آزمایشات در شکل ۲ نمایش داده شده است. بر اساس نتایج کسب شده در جدول ۱، کمترین قطر نانوفیبرهای PAN/ZIF8 تولیدی، مربوط به آزمایش

جدول ۱: طراحی آزمایشات پارامترهای الکترورسی و مقادیر پاسخ به دست آمده از الکترورسی پلیمر PAN/ZIF8

شماره آزمایش	مقادیر واقعی پارامترها					یکنواختی یا درصد ضریب تغییرات قطر نانوفیبرها
	غلظت پلیمر (درصد وزنی)	ولتاژ الکترورسی (کیلو ولت)	فاصله الکترورسی (سانتی متر)	دبی تزریق (میلی لیتر بر ساعت)	میانگین قطر نانوفیبرها (نانومتر)	
۱	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۶/۲۴	۲۹/۶۳
۲	۵۰	۱۰	۱۳	۰/۶۵	۲۲۳/۱۷	۴۰/۴۷
۳	۵۰	۱۵	۸	۰/۶۵	۱۷۹/۵۱	۲۱/۵۷
۴	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۳	۱۸۷/۴۷	۳۱/۲۴
۵	۳۰	۲۰	۸	۱	۱۷۲/۱۴	۳۰/۹۱
۶	۵۰	۱۵	۱۸	۰/۶۵	۱۹۶/۹۸	۲۳/۱۷
۷	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۲۰۲/۰۶	۳۳/۸۹
۸	۷۰	۲۰	۱۸	۰/۳	۱۶۸/۴۷	۲۲/۸۱
۹	۳۰	۱۰	۱۸	۰/۳	۱۵۷/۲۵	۲۸/۴۴
۱۰	۳۰	۲۰	۸	۰/۳	۱۵۶/۲۴	۳۵/۱۱
۱۱	۷۰	۲۰	۱۸	۱	۲۰۷/۵۹	۲۵/۳۷
۱۲	۳۰	۱۰	۱۸	۱	۱۹۶/۲۹	۳۲/۱۴
۱۳	۷۰	۱۰	۱۸	۰/۳	۲۰۸/۱۷	۳۳/۷۱
۱۴	۳۰	۱۰	۸	۰/۳	۱۵۲/۹۱	۲۹/۳۳
۱۵	۵۰	۲۰	۱۳	۰/۶۵	۱۷۴/۸۷	۲۷/۴۴
۱۶	۵۰	۱۵	۱۳	۱	۲۲۰/۵۱	۳۳/۲۸
۱۷	۷۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۲۰۴/۲۹	۳۱/۴۲
۱۸	۳۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۶۷/۴۱	۳۴/۲۱
۱۹	۷۰	۱۰	۸	۰/۳	۲۰۹/۳۲	۳۲/۸۱
۲۰	۷۰	۱۰	۱۸	۱	۲۵۳/۴۵	۳۹/۶۷
۲۱	۷۰	۲۰	۸	۱	۲۰۹/۱۳	۲۶/۹۷
۲۲	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۵/۷۴	۳۱/۳۵
۲۳	۳۰	۲۰	۱۸	۱	۱۶۹/۱۴	۴۰/۲۷
۲۴	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۰/۱۶	۲۶/۴۳
۲۵	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۳/۴۷	۳۰/۸۷
۲۶	۷۰	۱۰	۸	۱	۲۴۹/۷۲	۳۶/۱۲
۲۷	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۱/۲۷	۲۷/۶۴
۲۸	۳۰	۱۰	۸	۱	۱۹۲/۶۷	۳۳/۵۷
۲۹	۳۰	۲۰	۱۸	۰/۳	۱۵۷/۳۸	۳۷/۱۴
۳۰	۷۰	۲۰	۸	۰/۳	۱۶۷/۴۳	۲۲/۴۷



شکل ۲: نمونه تصاویر SEM با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ تهیه شده از بیسترهای تولید شده در نوبت های آزمایش الکتروسی بیستر پلیمر PAN/ZIF8



شکل ۳: نمونه تصویر الکترونی شده نانوفیبری PAN با شرایط الکترونیسی: غلظت محلول الکترونیسی ۱۲ درصد وزنی-حجمی، ولتاژ الکترونیسی ۲۰ کیلو ولت، فاصله سوزن تا جمع آوری کننده ۱۸ سانتیمتر، دبی تزریق پلیمر ۰/۷۵ میلی لیتر در ساعت.

جدول ۲: ضریب همبستگی بین پارامترهای الکترونیسی و متغیرهای پاسخ

متغیرهای پاسخ		فاکتور الکترونیسی/نانوفیبر
یکنواختی (درصد)	میانگین قطر نانوفیبرها (نانومتر)	
PAN/ZIF8	PAN/ZIF8	
-۰/۳۹۹ *	۰/۶۱۴ **	غلظت پلیمر (A)
-۰/۰۸۹	-۰/۴۴۹ *	ولتاژ الکترونیسی (B)
-۰/۰۲۰	۰/۰۴۳	فاصله الکترونیسی (C)
۰/۲۴۸ *	۰/۵۲۷ **	دبی تزریق پلیمر (D)
*رابطه در سطح ۰/۰۵ معنی دار است.		**رابطه در سطح ۰/۰۱ معنی دار است.

وابسته و تعیین ارتباط بین متغیرهای پاسخ و پارامترهای الکترونیسی، استفاده شد. در این روش، بر اساس طراحی انجام شده، ضرایب پارامترها در این مدل پیش‌بینی و همین‌طور برای پلیمر مدل مناسب تعیین شد؛ و از میان مدل‌های مختلف، بر اساس مقایسه‌ی مقادیر واقعی و مشاهده شده با مقادیر پیش‌بینی شده، بهترین مدل که مدل درجه دوم با دارا بدون شاخص‌های آماری مطلوب از جمله ضرایب تعیین تنظیم شده، ریشه‌ی میانگین مربعات خطای کمتر، پیش‌بینی دقیق‌تر و همین‌طور پیش‌بینی مجموع مربعات مانده مدل پایین‌تر به نسبت سایر مدل‌های پیش‌بینی کننده‌ی متغیر وابسته انتخاب گردید.

جدول ۳، مدل درجه دوم و درجه دوم کاهش یافته و همچنین سایر پارامترهای آماری را نشان می‌دهد. بر اساس

با پارامتر ولتاژ الکترونیسی و قطر نانوفیبرهای تولیدی، رابطه‌ی معنادار و معکوسی ($r = -0/449, P_v = 0/05$) وجود دارد. همین‌طور پارامتر فاصله‌ی الکترونیسی و قطر نانوفیبرها، ارتباط مستقیم ولی غیرمعناداری مشاهده شده است. در ارتباط با یکنواختی نانوفیبرها، رابطه‌ی معنادار و غیرمستقیمی بین فاصله‌ی الکترونیسی و یکنواختی وجود دارد ($r = -0/399, P_v = 0/05$) و رابطه‌ی مستقیم و معناداری بین دبی تزریق پلیمر مشاهده شد. در میان متغیرهای مستقل موجود، پارامتر غلظت پلیمر، رابطه‌ی معنادار و غیرمستقیمی را با یکنواختی نانوفیبرها نشان می‌دهد ($r = 0/248, P_v = 0/05$).

در این مطالعه، از روش تجزیه و تحلیل واریانس (ANOVA) و برازش مدل به جهت بررسی اثر متغیرهای

جدول ۳: نتایج تجزیه و تحلیل واریانس مدل درجه دوم بهینه سازی الکتروریسی پلیمر PAN/ZIF8

P _{value}	مقدار پارامتر آماره F		درجه آزادی		مجموع مربعات		منبع	
	قطر	یکنواختی	قطر	یکنواختی	قطر	یکنواختی		
<0.0001	<0.0001	۱۹/۱۹	۳۳/۳۴	۱۴	۱۴	۶۳۲/۲۳	۱۸۰۷/۳۶ ۹	مدل
<0.0001	<0.0001	۴۵/۲۲	۱۸۱/۵۱	۱	۱	۱۰۶/۴۳	۷۰۳۰/۶۱	غلظت (A)
۰/۱۵۴۱	<0.0001	۲/۲۵	۹۷/۰۸	۱	۱	۵/۳۰	۳۷۶۰/۱۸	ولتاژ (B)
۰/۷۴۶۹	۰/۳۵۷۸	۰/۱۰۸۱	۰/۹۰۰۰	۱	۱	۰/۲۵۴۴	۳۴/۸۶	فاصله (C)
۰/۰۰۰۸	<0.0001	۱۷/۵۱	۱۳۳/۹۵	۱	۱	۴۱/۲۲	۵۱۸۸/۴۱	دبی تزریق (D)
<0.0001	۰/۰۰۰۲	۱۱۷/۹۲	۲۴/۹۸	۱	۱	۲۷۷/۵۶	۹۶۷/۵۲	AB
۰/۵۳۶۷	۰/۸۸۶۳	۰/۳۹۹۸	۰/۰۲۱۱	۱	۱	۰/۹۴۰۹	۰/۸۱۹۰	AC
۰/۳۰۳۴	۰/۰۲۷۸	۱/۱۴	۵/۹۳	۱	۱	۲/۶۷	۲۲۹/۸۳	AD
۰/۵۲۴۴	۰/۶۰۱۰	۰/۴۲۴۹	۰/۲۸۵۴	۱	۱	۱/۰۰۰۰	۱۱/۰۶	BC
۰/۶۵۷۰	۰/۰۳۸۱	۰/۲۰۵۲	۵/۱۷	۱	۱	۰/۴۸۳۰	۲۰۰/۲۲	BD
۰/۳۰۶۳	۰/۹۳۲۰	۱/۱۲	۰/۰۰۷۵	۱	۱	۲/۶۴	۰/۲۹۱۶	CD
۰/۰۰۰۲	۰/۰۲۱۴	۲۴/۶۴	۶/۶۰	۱	۱	۵۸/۰۰	۲۵۵/۶۴	A ²
۰/۸۹۴۳	۰/۴۱۵۷	۰/۰۱۸۳	۰/۷۰۰۸	۱	۱	۸۴/۵۹	۲۷/۱۵	B ²
<0.0001	۰/۰۷۰۲	۳۵/۹۴	۳/۸۰	۱	۱	۳۵/۳۱	۱۴۷/۲۳	C ²
۰/۰۰۰۵	۰/۰۵۰۸	۱۹/۲۰	۴/۵۱	۱	۱	۴۵/۱۹	۱۷۴/۵۰	D ²

معادله (۲)

$$Y_1 = 195.33 + 19.76A - 14.45B + 1.39C + 16.98D - 7.78AB - 0.228AC - 3.79AD - 0.831BC - 3.54BD - 0.135CD - 9.93A^2 + 3.24B^2 - 7.54C^2 + 8.21D^2$$

معادله (۳)

$$Y_2 = 28.78 - 2.43A - 0.542B - 0.118C + 1.51D - 4.17AB - 0.242AC - 0.408AD + 0.250BC + 0.173BD - 0.406CD + 4.73A^2 - 0.128B^2 - 5.71C^2 + 4.18D^2$$

ضریب همبستگی (r) و مقدار ضریب تعیین R² تغییرات مقادیر مشاهده شده را نسبت به میانگین داده‌ها نشان می‌دهد؛ که هرچه مقدار ضریب تعیین R² به یک نزدیک‌تر باشد، تأییدی بر برازش مناسب‌تر مدل با داده‌ها

داده‌های موجود، نتایج تجزیه و تحلیل واریانس مدل درجه دوم مربوط به بهینه‌سازی پارامترهای الکتروریسی برای پیش‌بینی متغیرهای وابسته (میانگین قطر و یکنواختی نانوفیبرها) آورده شده است. در مدل پیش‌بینی ارائه شده برای قطر نانوفیبرها، پارامترهای A², BD, AD, AB, D, B, A معنادار بوده و در مدل باقی مانده و سایر پارامترها از مدل کنار گذاشته شدند. همچنین در ارتباط با متغیر وابسته، یکنواختی نانوفیبرها پارامترهای A, D, AB, A², C², D² در مدل باقی ماندند؛ که معادله ی مربوط به قطر نانوفیبرها (nm) و یکنواختی قطر نانوفیبرها (٪) آن‌ها به ترتیب در معادله ی شماره ی (۱) و (۲) ذکر شده است. همچنین در جدول ۴، مقایسه ی بین مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل و مقادیر مشاهده شده، آورده شده است.

جدول ۴: مقایسه بین مقادیر پیش بینی شده و مقادیر مشاهده شده

شماره	پارامترهای الکتروریسی			میانگین قطر نانوفیبرها (nm)		یکنواختی قطر نانوفیبرها (%)	
	غلظت (A)	ولتاژ (B)	فاصله (C)	دبی تزریق (D)	مقدار پیش بینی شده	مقدار مشاهده شده	مقدار مشاهده شده
۱	۵۰	۲۰	۱۳	۰/۶۵	۱۷۹	۱۷۴	۲۷
۲	۵۰	۱۵	۱۳	۰/۶۵	۱۹۰	۱۹۵	۳۱
۲۹	۳۰	۲۰	۱۸	۰/۳	۱۵۴	۱۵۷	۳۷

عملکرد فیلتراسیونی بسترهای ساخته شده و مقایسه با ماسک جراحی سه لایه ی پزشکی همان طور که در جدول ۵ آورده شده است، عملکرد فیلتراسیونی بسترهای PAN/ZIF8 که بر روی زیرلایه ی اسپان باند (پلی پروپیلن) ساخته شده اند، در سرعت سطحی ۱۰ متر بر ثانیه و دامنه ی ذرات بین ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر مورد بررسی و مقایسه با ماسک سه لایه پزشکی قرار گرفتند.

با توجه به نتایج ذکر شده در جدول ۵، راندمان فیلتراسیون در رنج ۳۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر ماسک PAN/ZIF8 در مقایسه با ماسک PAN و ماسک سه لایه ی پزشکی عملکرد فیلتراسیونی بهتر (به ترتیب ۹۸/۵۱، ۹۰/۲۱ و ۶۴/۵۳ درصد) و افت فشار کمتر (به ترتیب ۳۱/۴۲، ۴۹/۸۲ و ۵۷/۱۷ پاسکال) را از خود نشان داد؛ که این نتایج، حاکی از این بود که فاکتور کیفیت PAN/ZIF8 بیش از دو برابر PAN (۰/۱۴۰۱) در مقابل Pa^{-1} (۰/۰۴۸۱) و پنج برابر ماسک سه لایه ی پزشکی معمول است (۰/۱۴۰۱ در مقابل Pa^{-1} ۰/۱۸۳). همچنین ضریب حفاظت محاسبه شده برای ماسک های ارتقایافته ی PAN/ZIF8، PAN و ماسک سه لایه معمولی با توجه به راندمان فیلتراسیون آنها، به ترتیب برابر با ۶۷/۱۱، ۹/۲۱ و ۲/۸۱ به دست آمده است.

بحث

در فرایند تولید بسترهای نانوفیبری با استفاده از روش الکتروریسی، عوامل زیادی از جمله غلظت محلول

است. در مطالعه ی حاضر، مقدار ضریب تعیین و ضریب تعیین تعدیل شده (R_{adj}^2) برای متغیر قطر نانوفیبرها به ترتیب برابر با ۰/۸۴۶، ۰/۹۳۹ و همین طور مقدار این پارامترها برای متغیر یکنواختی قطر نانوفیبرها، به ترتیب برابر با ۰/۸۵۸، ۰/۸۹۷ بوده که نشان از اعتبار بالا و مطلوبیت مدل است.

همچنین مقادیر پارامتر آماره F و P_{value} مدل برای متغیر قطر نانوفیبرها، به ترتیب برابر با ۳۳/۳۴ و $0 < /0.001$ و برای متغیر یکنواختی نانوفیبرها به ترتیب برابر با ۱۹/۱۹ و $0 < /0.001$ بوده که نشان از کفایت این مدل است. همین طور متغیرهای مستقل با بیشترین مقدار F و کمترین مقدار P، به عنوان مهم ترین متغیر تأثیرگذار بر روی متغیر وابسته در نظر گرفته می شود که در این مطالعه، غلظت پلیمر (A) برای متغیر قطر نانوفیبرها با آماره F برابر با ۱۸۱/۵۱ و مقدار P کمتر از $0 < /0.001$ و برای متغیر یکنواختی نانوفیبرها با آماره F برابر با ۴۵/۲۲ و مقدار P کمتر از $0 < /0.001$ ، به عنوان مهم ترین متغیر در نظر گرفته می شود.

با توجه به نتایج به دست آمده از نرم افزار آماری Design Expert و همچنین مشاهدات عینی حین بررسی آزمایشات، از میان ۳۰ راه حل پیشنهادی مدل، شرایط بهینه برای الکتروریسی پلیمر PAN/ZIF8، عبارت است: از غلظت محلول الکتروریسی (A) ۷۰ درصد وزنی- حجمی، ولتاژ الکتروریسی (B) ۲۰ کیلوولت، فاصله ی سوزن تا جمع آوری کننده (C) ۱۸ سانتیمتر، دبی تزریق پلیمر (D) ۰/۴ میلی لیتر در ساعت.

جدول ۵: عملکرد فیلتراسیونی، مشخصات و تعداد لایه ها بسترهای مورد بررسی

نوع بستر	تعداد لایه ها	وزن پایه بستر (gr/m ²)	قطر فیبر (nm)	افت فشار اولیه (Pa)	میانگین راندمان فیلتراسیون (۳۰۰ nm)	میانگین فاکتور کیفیت (Pa ⁻¹)
ماسک ارتقاء یافته PAN/ZIF8	*SB-SBN-SB	۲/۲۱	۱۶۳/۴۲	۳۱/۴۲ ± ۲/۸۳	۹۸/۵۱ ± ۰/۴۸	۰/۱۴۰۱ ± ۰/۰۰۱۵
		۱۷/۰۶	۸۳۲۱			
ماسک ارتقاء یافته PAN	*SB-SBN-SB	۲/۲۰	۳۴۶/۱۴	۴۹/۸۲ ± ۴/۱۹	۹۰/۲۱ ± ۰/۷۹	۰/۰۴۸۱ ± ۰/۰۰۱
		۱۷/۱۰	۸۲۹۵			
بستر ماسک سه لایه پزشکی	زیر لایه اسپان باند	۱۷/۱۲	۸۱۷۸	۵۷/۱۷ ± ۴/۴۸	۶۴/۵۳ ± ۳/۲۱	۰/۰۱۸۳۹ ± ۰/۰۰۱
	زیر لایه ملت بلون (لایه میانی)	۲۴/۸۳	۳۲۵۱			
	زیر لایه اسپان باند	۱۷/۰۷	۸۳۵۹			

* ماسک با ترتیب لایه اول اسپان باند- لایه دوم نانوفیبر الکتروریسی شده بر روی زیر لایه اسپان باند- لایه سوم اسپان باند

در سرسرنگ شده و نهایتاً این قطرات درشت تر، سبب تشکیل نانوفیبرهای با قطر بالاتر می شوند. نتایج مطالعات گذشته نیز نشان داده که افزایش در غلظت پلیمر ناشی از افزایش ویسکوزیته، باعث افزایش قطر نانوفیبرهای تولید شده می شود (۲۳، ۲۴).

همچنین کاهش معنادار قطر نانوفیبرهای PAN/ZIF8 با افزایش در ولتاژ الکتروریسی، می تواند ناشی از افزایش بار الکتریکی محلول پلیمری و افزایش سرعت مکش و حرکت پلیمر خارج شده از سرسرنگ به سمت جمع آوری کننده باشد؛ که این روند، باعث تولید نانوفیبرهای با قطر پایین تر می شود (۲۵، ۲۶).

در خصوص افزایش قطر نانوفیبرها در اثر افزایش نرخ تزریق پلیمر، می توان بیان نمود که افزایش در نرخ تزریق، می تواند منجر به تجمع بیشتر پلیمر در سرسرنگ در یک فاصله ی زمانی مشخص شده و همین امر سبب می شود حجم بیشتری از پلیمر در یک قطاع زمانی مشخص، به

پلیمری، ولتاژ الکتروریسی، دبی تزریق، فاصله ی نوک سوزن تا جمع آوری کننده دخالت دارند؛ بنابراین، ضروری است که شرایط بهینه ی این فرایند از طریق آزمایشات و روش های آماری به دست آید.

همان طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، بین غلظت پلیمر PAN/ZIF8 و قطر نانوفیبرهای تولیدی، یک ارتباط مستقیم و معنادار وجود دارد؛ که با افزایش در غلظت پلیمر، یک روند صعودی در قطر نانوفیبرهای الکتروریسی شده رخ می دهد. این روند افزایشی در قطر نانوفیبرهای تولیدی، با افزایش در غلظت پلیمر ناشی از افزایش در ویسکوزیته محلول پلیمر است (۲۲)؛ و هرچه میزان ویسکوزیته محلول بالاتر باشد، قدرت میدان مغناطیسی موجود در سرسرنگ برای به حرکت درآوردن سیال کاهش پیدا می کند و همین امر سبب افزایش مدت زمان ماندگاری پلیمر در سرسرنگ شده که در ادامه، منجر به تشکیل قطرات بزرگ تری از پلیمر

در مقادیر مشاهده شده و پیش‌بینی شده توسط مدل، کمتر از ۵ درصد است که خود حاکی از اعتبار بالای مدل و توانایی آن در پیش‌بینی قطر و یکنواختی نانوفیبرهای PAN/ZIF8 و نزدیکی آن به مقادیر واقعی است.

مقایسه‌ی نتایج حاصل از عملکرد فیلتراسیون بسترهای PAN/ZIF8، PAN و ماسک سه‌لایه‌ی معمول، نشان داد که بسترهای PAN/ZIF8، بالاترین و ماسک سه‌لایه‌ی معمول، کمترین راندمان فیلتراسیونی را داشته‌اند؛ که این یافته، می‌تواند ناشی از کمتر بودن قطر نانوفیبرهای بستر PAN/ZIF8 در مقایسه با بستر PAN باشد؛ زیرا وجود ZIF8 در محلول پلیمر، باعث بالا رفتن کشش سطحی محلول الکترورسی شده و سبب می‌شود تا حجم پلیمر کمتری در یک قطاع زمانی ثابت به سمت جمع‌آوری‌کننده حرکت کرده و نهایتاً منجر به کاهش قطر الیاف تولیدی و افزایش عملکرد فیلتراسیونی شود. همچنین نانوفیبرها از طریق ایجاد یک جریان لغزشی، باعث کاهش مقاومت جریان هوا شده؛ که نهایتاً منجر به کاهش افت فشار نهایی ماسک می‌شود (۲۹). همچنین با توجه به این موضوع که یکی از مکانیسم‌های جذب ذرات بر اساس برهمکنش الکترواستاتیک و اختلاف پتانسیل بین نانوفیبرها و ذرات است، عدم توانایی در فراهم کردن بار مثبت توسط ZIF8، می‌تواند منجر به افزایش برهمکنش الکترواستاتیک و افزایش اختلاف پتانسیل بین نانوفیبرها و ذرات شده و نهایتاً می‌تواند دلیلی بر راندمان فیلتراسیونی بالاتر بستر حاوی ZIF8 باشد (۳۰، ۳۱).

مقایسه‌ی عملکرد فیلتراسیونی بسترهای نانوفیبری ساخته شده، نشان داد که این بسترها با وجود وزن پایه‌ی کمتر نسبت به ماسک‌های سه‌لایه‌ی پزشکی، از راندمان فیلتراسیونی بالاتر، افت فشار کمتر و درنهایت فاکتور کیفیت بهتر برخوردار بودند. در مطالعه‌ی حاضر، با توجه به بهینه‌سازی فرایند الکترورسی و دستیابی به نانوفیبرهای با قطر پایین‌تر نسبت به بسترهای معمول، راندمان فیلتراسیونی بالای ۹۸ درصد در سایز ذرات ۳۰۰ نانومتر حاصل شد و نتایج، حاکی از این بود که راندمان فیلتراسیون بستر با افزایش در سایز ذرات، روند

سمت جمع‌آوری‌کننده حرکت کند و نهایتاً سبب افزایش قطر نانوفیبرهای تولیدی شود (۱۷). نتایج کسب شده، یک رابطه‌ی مستقیم بین متغیر فاصله‌ی الکترورسی را با قطر نانوفیبرهای نشان داد؛ اما این رابطه، از لحاظ آماری معنادار نبود و این روند افزایشی، در قطر نانوفیبرهای تولیدی با افزایش در فاصله‌ی الکترورسی می‌تواند ناشی از کاهش قدرت میدان الکتریکی، با افزایش فاصله بین نوک سوزن تا جمع‌آوری‌کننده باشد. این نتیجه، با نتایج حاصل از مطالعه‌ی Dring و همکاران (۲۷) نیز هم‌خوانی دارد.

در ارتباط با رابطه‌ی بین متغیرهای تأثیرگذار در فرایند الکترورسی و یکنواختی (درصد ضریب تغییرات قطر نانوفیبرها)، رابطه‌ی معنادار و غیرمستقیم بین غلظت پلیمر و درصد ضریب تغییرات مشاهده شد؛ که بر اساس مطالعات گذشته با تضعیف نیروی کششی پلیمر در مخروط تیلور، تولید نانو الیاف با قطر بیشتر و ساختار غیریکنواخت با درصد ضریب تغییرات بالاتر را منجر می‌شود. همچنین ارتباط معنادار و مستقیمی بین نرخ تزریق پلیمر و یکنواختی است که با افزایش در نرخ تزریق پلیمر، منجر به تولید نانوفیبرهای با درصد ضریب تغییرات بالاتر و یکنواختی کمتر می‌شود که می‌تواند به علت افزایش چگالی بار به دلیل کاهش نرخ تزریق پلیمر در سرسرنگ باشد؛ و منجر به تقویت نیروی الکترواستاتیک در سر نازل پلیمر و افزایش یکنواختی نانوفیبرهای الکترورسی شده شود (۱۷، ۲۸). همچنین تجزیه و تحلیل واریانس و مدل‌سازی تأثیر پارامترهای الکترورسی بر روی متغیرهای پاسخ، نشان داد که مدل‌های درجه دوم (Quadratic) ایجاد شده، نتایج مناسب و قابل تأییدی برای پیش‌بینی اثرات انفرادی و تعاملی پارامترهای مختلف الکترورسی (غلظت پلیمر، ولتاژ الکترورسی، دبی تزریق پلیمر و فاصله الکترورسی) بر روی متغیرهای پاسخ (میانگین قطر و یکنواختی نانوفیبرها) ارائه می‌دهد. نتایج ارائه شده در جدول ۴ که مقایسه‌ی مقادیر مشاهده شده و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌ها است نیز نشان‌دهنده‌ی این بود که تفاوت

این قابلیت را به ما می‌دهد که با ایجاد تغییر در متغیرهای دخیل در فرایند الکتروریسی، بسترهای فیلتراسیونی با قابلیت دلخواه از نظر مورفولوژی تولید کرد؛ و مدل‌های تجربی توسعه‌یافته در این مطالعه، می‌توانند جهت‌گیری را برای آزمایش‌های بعدی برای تشکیل و تولید نانوفیبرهای یکنواخت و پیوسته با قطر مورد نظر فراهم کنند. همچنین نتایج حاصل، نشان داد که بسترهای ساخته‌شده، از عملکرد فیلتراسیونی بالا جهت استفاده در تجهیزات حفاظت تنفسی برخوردار هستند و می‌توانند حفاظت بسیار بالاتری را نسبت به ماسک‌های معمول مورد استفاده در مقابله با اپیدمی کرونا ایجاد نمایند.

تشکر و قدردانی

این مقاله، برگرفته از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت حرفه‌ای به شماره‌ی ۱۴۰۰۰۴۲۹۳۶۳۴ انجام شده است. بدین‌وسیله، نویسندگان این مقاله، از کارکنان و متخصصان محترم دانشگاه علوم پزشکی همدان، به دلیل همکاری ارزشمندشان در انجام این تحقیق، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

تضاد منافع

بدین‌وسیله، نویسندگان تصریح می‌نمایند که هیچ‌گونه تضاد منافی در خصوص مطالعه‌ی حاضر وجود ندارد.

REFERENCES

1. Khan I, Saeed K, Khan I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arab J Chem. 2019;12(7):908-31.
2. Saud B, Paudel G. The threat of ambient air pollution in Kathmandu, Nepal. J Environ Public Health. 2018;2018:1-9.
3. Chua MH, Cheng W, Goh SS, Kong J, Li B, Lim JY, et al. Face masks in the new COVID-19 normal: materials, testing, and perspectives. Research. 2020;2020:1-31.
4. Habibi Mohraz M, Golbabaei F, Je Yu I. Evaluation of Antibacterial Properties of Electrospun Polyurethane-

صعودی دارد؛ تا جایی که در ذرات با قطر ۱۰۰۰ نانومتر، مقدار آن به بیش از ۹۹/۵ درصد رسید. این یافته‌ها، در انطباق با نتایج دیگر مطالعات انجام‌شده در گذشته است که عملکرد فیلتراسیونی بالاتر بسترهای نانوفیبری را علی‌رغم وزن پایه‌ی کمتر نسبت به تجهیزات حفاظت تنفسی موجود تأیید می‌کنند (۳۲)؛ به‌عنوان نمونه، Shanshan و همکاران، دریافتند که با افزایش چارچوب آلی-فلزی نقره و نانو کریستال‌های ZIF8 بر روی بسترهای سلولزی، می‌توان به راندمان فیلتراسیونی به‌مراتب بالاتر از بسترهای سلولزی خالص دست یافت (۳۳).

همچنین در مقایسه با ماسک‌های سه‌لایه‌ی معمول مورد استفاده در بحث مقابله با اپیدمی کرونا، ماسک PAN/ZIF8، از ضریب حفاظت ۲۴ برابری نسبت به ماسک‌های سه‌لایه برخوردار بوده و با توجه به این موضوع که سایز آئروسول‌های ویروس کرونا در رنج ۳۰۰ نانومتر است، راندمان فیلتراسیونی بالای ۹۸ درصدی ماسک‌های ارتقایافته در این رنج از سایز ذرات، می‌تواند دلیلی معتبر بر حفاظت مناسب این ماسک‌ها باشد و استفاده از آن‌ها برای بالا بردن سطح حفاظت افراد به‌ویژه کادر درمان و سلامت، در مقابله با اپیدمی کرونا می‌تواند کاربردی باشد.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از این مطالعه، در ارتباط با بهینه‌سازی فرایند الکتروریسی بسترهای PAN/ZIF8،

- chitosan Nanofiber Media. Journal of Occupational Hygiene Engineering. 2021;8(3):67-73.
5. Cramariuc B, Cramariuc R, Scarlet R, Manea LR, Lupu IG, Cramariuc O. Fiber diameter in electrospinning process. J Electrostat. 2013;71(3):189-98.
6. Eby DM, Luckarift HR, Johnson GR. Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical instruments. ACS Appl Mater Interfaces. 2009;1(7):1553-60.
7. Zhou H-C, Long JR, Yaghi OM. Introduction to metal-organic frameworks. ACS Publications; 2012. p. 673-4.
8. Farrusseng D. Metal-organic frameworks: applications

- from catalysis to gas storage: John Wiley & Sons; 2011.
9. Wang C, Zheng T, Luo R, Liu C, Zhang M, Li J, et al. In situ growth of ZIF-8 on PAN fibrous filters for highly efficient U (VI) removal. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2018;10(28):24164-71.
 10. Li N, Zhou L, Jin X, Owens G, Chen Z. Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework. *J Hazard Mater*. 2019;366:563-72.
 11. Zhou L, Li N, Owens G, Chen Z. Simultaneous removal of mixed contaminants, copper and norfloxacin, from aqueous solution by ZIF-8. *Chem Eng J*. 2019;362:628-37.
 12. Zhang L, Aboagye A, Kelkar A, Lai C, Fong H. A review: carbon nanofibers from electrospun polyacrylonitrile and their applications. *J Mater Sci*. 2014;49(2):463-80.
 13. Sundarrajan S, Tan KL, Lim SH, Ramakrishna S. Electrospun nanofibers for air filtration applications. *Procedia Eng*. 2014;75:159-63.
 14. Podgórski A, Bałazy A, Gradoń L. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. *Chem Eng Sci*. 2006;61(20):6804-15.
 15. He M, Yao J, Liu Q, Wang K, Chen F, Wang H. Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 from a concentrated aqueous solution. *Microporous Mesoporous Mater*. 2014;184:55-60.
 16. Yang Y, Jia Z, Liu J, Li Q, Hou L, Wang L, et al. Effect of electric field distribution uniformity on electrospinning. *J Appl Phys*. 2008;103(10):104307.
 17. Mohraz M, Golbabaie F, Yu I, Mansournia M, Zadeh A, Dehghan S. Preparation and optimization of multifunctional electrospun polyurethane/chitosan nanofibers for air pollution control applications. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019;16(2):681-94.
 18. Nasouri K, Shoushtari AM, Mojtahedi MRM. Evaluation of effective electrospinning parameters controlling polyvinylpyrrolidone nanofibers surface morphology via response surface methodology. *Fibers Polymers*. 2015;16(9):1941-54.
 19. Jung H, Kim J, Lee S, Lee J, Kim J, Tsai P, et al. Comparison of filtration efficiency and pressure drop in anti-yellow sand masks, quarantine masks, medical masks, general masks, and handkerchiefs. *Aerosol Air Qual Res*. 2014;14(3):991-1002.
 20. Duncan S, Bodurtha P, Naqvi S. The protective performance of reusable cloth face masks, disposable procedure masks, KN95 masks and N95 respirators: Filtration and total inward leakage. *PLoS One*. 2021;16(10):e0258191.
 21. Clayton M, Bancroft B, Rajan B. A review of assigned protection factors of various types and classes of respiratory protective equipment with reference to their measured breathing resistances. *Ann Occup Hyg*. 2002;46(6):537-47.
 22. Fallahiazouard E, Ahmadipourrouposht M, Idris A, Yusof NM. Optimization and development of Maghemite (γ -Fe₂O₃) filled poly-L-lactic acid (PLLA)/ thermoplastic polyurethane (TPU) electrospun nanofibers using Taguchi orthogonal array for tissue engineering heart valve. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;76:616-27.
 23. Srivastava Y, Marquez M, Thorsen T. Multijet electrospinning of conducting nanofibers from microfluidic manifolds. *J Appl Polym Sci*. 2007;106(5):3171-8.
 24. Abdelhady SS, Zoalfakar SH, Agwa M, Ali AA. Electrospinning process optimization for Nylon 6, 6/ Epoxy hybrid nanofibers by using Taguchi method. *Mater Res Express*. 2019;6(9):095314.
 25. Hasanzadeh M, Hadavi Moghadam B, Moghadam Abatari M, Haghi A. On the production optimization of polyacrylonitrile electrospun nanofiber. *Bulgarian Chemical Communications*. 2013;45:178-90.
 26. Keranov IL, Michel M, Kostadinova A, Toniazio V, Ruch D, Vladkova T. Poly (N-Vinyl Pyrrolidone-b-Dimethylsiloxane) electrospun nanofibers: preparation, characterization and biological response. 2013.
 27. Ding B, Wang M, Wang X, Yu J, Sun G. Electrospun nanomaterials for ultrasensitive sensors. *Materials Today*. 2010;13(11):16-27.
 28. Pillay V, Dott C, Choonara YE, Tyagi C, Tomar L, Kumar P, et al. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *J Nanomater*. 2013;2013.
 29. Mei Y, Wang Z, Li X. Improving filtration performance of electrospun nanofiber mats by a bimodal method. *J Appl Polym Sci*. 2013;128(2):1089-94.
 30. Mohamed AM, Moncho S, Krokidas P, Kakosimos

- K, Brothers EN, Economou IG. Computational investigation of the performance of ZIF-8 with encapsulated ionic liquids towards CO₂ capture. *Mol Phys.* 2019;117(23-24):3791-805.
31. Yang C-F, Tian D, He J-H. Preparation of a Cu-Btc/Pan electrospun film with a good air filtration performance. *Thermal Science.* 2021;25:1469-75.
32. Kang HK, Oh HJ, Kim JY, Kim HY, Choi YO. Effect of Process Control Parameters on the Filtration Performance of PAN-CTAB Nanofiber/Nanonet Web Combined with Meltblown Nonwoven. *Polymers (Basel).* 2021;13(20):3591.
33. Ma S, Zhang M, Nie J, Tan J, Yang B, Song S. Design of double-component metal-organic framework air filters with PM_{2.5} capture, gas adsorption and antibacterial capacities. *Carbohydr Polym.* 2019;203:415-22.