

Fabrication of Polyacrylonitrile-Polyoxomolybdate Composite Nanofibers Membrane as a Protective Layer in Protective Textiles by Electrospinning

Reza Haddad^{1*}, Mehdi Doosti Telgerd², and Hojjatallah Hadi¹

1. Department of Police Equipment and Technologies, Police Sciences and Social Studies Institute, Postal Code 19395-6516, Tehran, Iran

2. Department of Pharmaceutical Biomaterials, Faculty of Pharmacy, Tehran University of Medical Sciences, Postal Code 1417614411, Tehran, Iran

Received: 14 July 2019, accepted: 29 July 2020

ABSTRACT

Hypothesis: The present study attempts to develop application of nanofibers containing $\{Mo_{132}\}$ nanocluster in respiratory masks and absorbent clothing. **Methods:** Nanofibers polyacrylonitrile- $\{Mo_{132}\}$ with an average diameter of about 150 nm was produced through electrospinning process which was optimized by experimental design methods such as Taguchi and central composite design (CCD) methods. The morphology and chemical structure of nanofibers were studied using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) techniques. The presence of $\{Mo_{132}\}$ nanocluster in the nanofiber structure was confirmed by UV-Vis spectroscopy. The nanofiber diameter and number of nodes were determined by image processing software. The final nanofibers was prepared based on the optimized electrospinning conditions and its performance was tested.

Findings: The optimized conditions of the electrospinning process are 10 wt% concentration, 16 kV voltage, and 10 cm distance. The addition of $\{Mo_{132}\}$ to the polyacrylonitrile nanofibers improved the properties of nanofibers and their particles' adsorption performance. Investigation of nanofibers properties showed that nanoparticles were well distributed with good adhesion on the polymer surface. High adsorption power, fast synthetic method, low cost, biocompatibility and non-toxicity are advantages of our nanofiber structure. The ultimate goal of this research is to design and produce high-performance nanofibers to adsorb suspended particles and chemical pollutants used by police and other members of community. These nanofibers at a flow rate of 5 L/min showed an efficiency of about 93%, a pressure reduction of almost zero and a quality factor of about 4.5, which in the laboratory conditions of the present study is introduced as a particle control medium.

Keywords:

nanofibers,
particulate matter,
polyoxomolybdate,
air purification,
polyacrylonitrile

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddad.reza2009@yahoo.com

Please cite this article using:

Haddad R., Doosti Telgerd M., and Hadi H., Fabrication of Polyacrylonitrile-Polyoxomolybdate Composite Nanofibers Membrane as a Protective Layer in Protective Textiles by Electrospinning, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 305-314, 2020.

ساخت غشای نانوالیاف کامپوزیتی پلی آکریلونیتریل - پلی اکسومولیبدات به عنوان لایه محافظ در منسوجات محافظ با الکتروریسی

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

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۴،

صفحه ۳۱۴-۳۰۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1749

رضا حداد^{۱*}، مهدی دوستی تلگرد^۲، حجت‌اله هادی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا، پژوهشکده تجهیزات و فناوری‌های انتظامی،

کد پستی ۶۵۱۶-۱۹۳۹۵

۲- تهران، دانشگاه علوم پزشکی تهران، دانشکده داروسازی، کد پستی ۱۴۱۷۶۱۴۴۱۱

دریافت: ۱۳۹۸/۴/۲۳، پذیرش: ۱۳۹۹/۵/۸

چکیده

فرضیه: در مطالعه حاضر، برای توسعه کاربرد نانوالیاف دارای نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ در زمینه‌های مختلف شامل استفاده در ماسک‌های تنفسی و لباس‌های جاذب آلاینده تلاش شده است.

روش‌ها: نانوالیاف پلی آکریلونیتریل- $\{Mo_{132}\}$ با میانگین قطر حدود ۱۵۰ nm با فرایند الکتروریسی بهینه‌سازی شده با روش‌های طراحی آزمون نظیر روش تاگوچی و طرح مرکب مرکزی تهیه شدند. شکل‌شناسی و ساختار شیمیایی نانوالیاف با روش‌های میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و عبوری (TEM) و طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مطالعه و وجود نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ در ساختار نانوالیاف با طیف‌سنجی UV-Vis تأیید شد. تعیین قطر و تعداد گره‌های نانوالیاف با نرم‌افزار پردازش عکس انجام شد. نانوالیاف نهایی بر اساس شرایط بهینه الکتروریسی تولید و عملکرد آن‌ها بررسی شد.

یافته‌ها: شرایط بهینه فرایند الکتروریسی شامل غلظت ۱۰ wt.٪، ولتاژ ۱۶ kV و فاصله ۱۰ cm بود. افزودن $\{Mo_{132}\}$ به نانوالیاف پلی آکریلونیتریل موجب بهبود خواص نانوالیاف و عملکرد آن‌ها در جذب ذرات شد. بررسی خواص نانوالیاف نشان داد، نانوذرات به‌خوبی با چسبندگی مناسب روی سطح پلیمر توزیع شدند. از برتری‌های این نانوالیاف می‌توان به توان جذب زیاد، روش سنتز سریع، هزینه کم، زیست‌سازگاری و سمی نبودن اشاره کرد. هدف نهایی این پژوهش، طراحی و تولید نانوالیافی کارآمد برای جذب ذرات معلق و آلاینده‌های شیمیایی به‌منظور استفاده پلیس و سایر افراد جامعه است. این نانوالیاف در سرعت جریان ۵ L/min کارایی حدود ۹۳٪، کاهش فشار تقریباً صفر و فاکتور کیفیت حدود ۴/۵ نشان دادند که در شرایط آزمایشگاهی مطالعه حاضر به‌عنوان بستر کنترلی ذرات معرفی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

نانوالیاف،

ذرات معلق،

پلی اکسومولیبدات،

تصفیه هوا،

پلی آکریلونیتریل

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

haddad.reza2009@yahoo.com

مقدمه

آلاینده‌های موجود در هوا در کاهش توان تنفسی افرادی که به‌طور مستقیم در معرض دود آگروز ماشین‌ها و ذرات معلق قرار دارند، مؤثرند و توان تنفسی بیشتر افراد نیز در سطح نرمال نیست. ذرات معلق زیان‌بار اغلب از راه تنفس وارد بدن افراد شده و موجب بروز بیماری‌های دستگاه تنفسی و سرطان می‌شوند. کلید پیشگیری از بیماری تنفسی و ریوی دور نگه‌داشتن گردوغبار، مواد شیمیایی و ذرات آلاینده از ریه‌ها و جلوگیری از نفوذ آن‌ها به راه‌های تنفسی است. وجود نانوالیاف با ظرافت بسیار زیاد در ماسک‌ها، امکان جداکردن ذرات بیشتر را فراهم می‌کند و جداسازی ذرات آلاینده تا ابعاد 300 nm و حتی کمتر را میسر می‌سازد. در سال‌های اخیر با توسعه فناوری نانوالیاف، کاربرد آن‌ها در صنایع و محصولات مختلف افزایش یافته است [۴-۱]. ویژگی‌های برجسته نانوالیاف پلیمری همچون انعطاف‌پذیری در گروه‌های عاملی سطحی و عملکرد مکانیکی عالی مانند سختی و استحکام کشسانی، آن‌ها را به‌عنوان گزینه مناسب برای کاربرد در بسیاری از زمینه‌ها نظیر سلول‌های سوختی [۵]، مهندسی بافت [۶، ۷]، کاتالیزورها [۸]، حسگرها [۹]، فیلترکردن [۱۰، ۱۱]، مواد تغییر فاز و سامانه‌های ذخیره انرژی [۱۲]، سامانه‌های انتقال دارو [۱۳]، استخراج و حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی معرفی کرده است [۱۴-۱۶]. با توجه به مشکلات بیان‌شده اهمیت نانوفیلترکردن به‌طور فزاینده‌ای افزایش می‌یابد [۱۷]. در حال حاضر روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌ها و ذرات از هوا شامل سیکلون‌ها (cyclones)، پاک‌کننده‌ها (scrubber) و ته‌نشین‌کننده‌های الکتروستاتیکی وجود دارد. با وجود این، فیلترهای یافی به‌دلیل آسانی به‌کارگیری، هزینه کم و بازده زیاد برای جمع‌آوری مؤثر و دسترسی آسان جایگزین بهتری هستند [۲۰-۱۸].

در سال‌های اخیر پژوهش‌های بسیاری در زمینه فیلترکردن نانوذرات، گازها و آلاینده‌های شیمیایی انجام شده است. گلبابی و همکاران [۲۱، ۲۲] با استفاده از پلی‌پورتان، فیلتر نانولیفی را با روش الکتروریسی تولید کردند که کارایی و بازده قابل قبولی در حذف نانوذرات از هوا نشان داد. یار احمدی و همکاران [۲۳] مطالعه‌ای با عنوان بررسی کارایی فیلتر ULPA (ultra-low particulate air) برای ربایش نانوذرات هواسل (aerosol) با هدف بررسی کاهش فشار و کارایی بستر یافی برای جمع‌آوری و حذف این نانوذرات انجام دادند، نتایج نشان داد، مقدار نفوذپذیری بستر ULPA (مستقل از سرعت عبوری) برای ذرات 100 nm نسبت به سایر اندازه‌های مطالعه‌شده حداکثر مقدار بود. دهقان و همکاران [۲۴] پژوهشی درباره حذف ذرات از جریان گاز با توسعه فیلترهای نانولیفی دارای نانوذرات منیزیم اکسید انجام دادند.

این فیلترها کارایی جمع‌آوری ذرات 300 nm و کاهش فشار قابل قبولی را در مقایسه با فیلترهای HEPA نشان دادند. خواجه امیری و همکاران [۱۲] الیاف الکتروریسی شده دارای مخلوط اسیدهای چرب را به‌عنوان مواد تغییر فاز برای کاربرد در منسوجات ساختند. نانوالیاف تولیدشده با محدوده تغییر فاز مناسب حدود 12°C ، نمونه‌هایی مناسب از الیاف مواد تغییر فاز هستند که می‌توانند در سامانه‌های ذخیره‌بازیابی انرژی مانند منسوجات به‌کار روند.

نانوالیاف پلیمری می‌توانند با چند روش از جمله کشش، ساخت با قالب، جدایی فاز، خوداتصال و الکتروریسی تهیه شوند. از این میان نانوالیاف ساخته‌شده با فرایند الکتروریسی به‌دلیل خواصی مانند قطر کم، سطح ویژه و تخلخل زیاد و نیز ایجاد جریان لغزشی در برابر هوای عبوری گزینه مناسبی برای ساخت بسترهای فیلترکننده هستند. نتایج نشان داد، غشاهای متشکل از نانوالیاف الکتروریسی مقاومت زیادی به رسانندگی جریان هوا در مقایسه با غشاهای معمولی دارند، در حالی که مقاومت به انتقال بخار آب در آن‌ها نسبت به لایه‌های غشای تجاری بسیار کمتر است [۲۵]. به‌طور کلی، غشای الکتروریسی‌شده قابلیت زیادی برای حبس ذرات هواسل (انتشار و پراکندگی ذرات بسیار کوچک جامد یا مایع در فاز گاز یا هوا، هواسل نامیده می‌شود) نشان می‌دهد. اگرچه لایه‌های بسیار نازکی از الیاف استفاده شدند، اما، بازده فیلترکردن زیاد است. پارچه‌های حفره‌دار و سبک متشکل از نانوالیاف الکتروریسی شده، گزینه مناسبی برای ساخت لباس‌های محافظ هستند. همچنین، از تجمع گونه‌ها و ترکیبات فعال در نانوالیاف الکتروریسی شده می‌توان برای ساخت لباس هوشمند، فیلترکردن هوا و سایر کاربردها استفاده کرد.

در حال حاضر بخشی از نانوالیاف تولیدی دارای نانوذرات هستند. در اغلب این نانوالیاف از نانوذرات نقره استفاده شده است. نانوذرات نقره خواص ضد میکروبی دارند و در افزایش کارایی نانوالیاف برای جداسازی ذرات ریز گردوغبار و سایر مواد معلق کارایی و اثر چندانی ندارند. در ماسک‌های دارای نانوذرات، خطر مهاجرت ذرات نانونقره وجود دارد. از این رو، می‌توانند برای سلامتی انسان مضر باشند. تماس پوستی با این ذرات انسان را در معرض نفوذ آن‌ها قرار می‌دهد که می‌تواند اثرهای زیان‌باری بر سلامت انسان داشته باشد. پژوهش حاضر با هدف ساخت ماتریس نانوالیاف دارای نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ با فرایند الکتروریسی (شکل ۱) و بررسی اثر متغیرهای مختلف از جمله الگوی غلظتی محلول الکتروریسی، ولتاژ دستگاه و فاصله سوزن تا صفحه جمع‌آوری‌کننده برای دستیابی به یافی با قطر و درصد تخلخل دلخواه (به‌عنوان پارامترهای اثرگذار بر بازده جمع‌آوری و کاهش فشار فیلتر) و شکل‌سناسی مناسب مثل توزیع یکنواخت لیف، ایجادنشدن برجستگی و

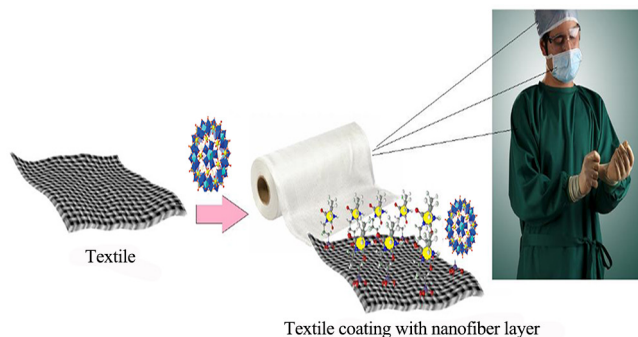
تجربی

مواد

پلی آکریلونیتریل ($M_w = 80,000 \text{ g/mol}$) و حلال N,N-دی متیل فرامید (DMF) ($M_w = 73/1 \text{ g/mol}$, $\rho = 0.94 \text{ g/cm}^3$) هر دو از شرکت Merck تهیه شدند. نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ با روش بیان شده در مراجع تهیه شد [۲۶].

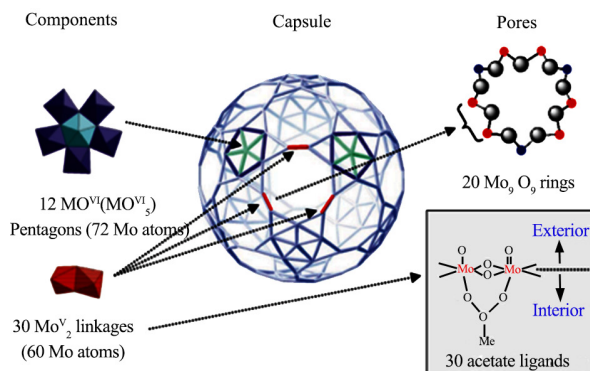
دستگاه‌ها

برای الکتروریسی محلول‌های پلیمری از دستگاه الکتروریسی دوپمپی تولید شده در شرکت فناوران نانومقیاس با طول درام جمع کننده ۳۰ cm و قطر ۸ cm استفاده شد. برای بررسی کارایی و کاهش فشار نانوالیاف از ذرات جو (اتمسفر) با اندازه‌ها و سرعت‌های جریان مختلف از دستگاه موجود در سازمان انرژی اتمی استفاده شد. سامانه آزمون شامل تونل آزمایش فیلتر، پمپ خلأ، فشارسنج، جریان‌سنج و دو عدد شمارشگر ذرات در اندازه‌های مختلف بود. سامانه آزمون استوانه‌ای شکل از جنس فولاد زنگ‌نزن بود. همچنین، این سامانه به صافی کارآمدی برای تهیه هوای خالص و دستگاه مولد نانوذرات (TSLESP-3480) مجهز بود. سازوکار کارکرد دستگاه بدین صورت است، محلول نمونه در ظرفی مخروطی شکل درون محفظه دارای لوله موئین و سیم پلاتینی و لثاژ زیاد قرار داده می‌شود که هر دو داخل محلول غوطه‌ور هستند. اختلاف فشار موجب می‌شود، محلول به طور افشانشی از لوله موئین خارج شود. میدان الکتریکی موجب خروج محلول شارژ شده از خروجی لوله موئین می‌شود. قطره تشکیل شده با هوای تمیز و CO_2 مخلوط می‌شود. قطره‌های باردار از راه یون کننده رادیواکتیو (Polonium-210) خنثی‌سازی شده و مایع تبخیر می‌شود. ذرات به شکل هواسل از دستگاه خارج می‌شود. همچنین، برای اندازه‌گیری تراکم عددی ذرات در دو طرف ماتریس الیافی، از دستگاه شمارنده ذرات مدل 5.410 ساخت شرکت GRIMM آلمان استفاده شد. شمارنده ذرات متراکم از منبع نوری، دیود لیزری، ریزپردازنده کنترل سامانه داخلی، پمپ مکنده هوای نمونه‌برداری با سرعت جریان ثابت و صفحه رقمی برای تعیین غلظت ذرات و پارامترهای دستگاه تشکیل شده است. همچنین، برای سنجش جریان و فشار دستگاه از سرعت‌سنج مدل TA2 و میکروفشارسنج مدل APM50K، استفاده شد. طرح کلی سامانه آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۷]. شکل‌شناسی و قطر نانوالیاف الکتروریسی شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Seron Technology مدل AIS2300C ساخت کره ارزیابی شد. با توجه به اینکه دستگاه SEM شعاع‌های الکترونی را به سطح نمونه می‌تاباند، سطح نمونه



شکل ۱- طرحی از نانوالیاف PAN/ $\{\text{Mo}_{132}\}$ تهیه شده با الکتروریسی.
Fig. 1. Scheme of PAN/ $\{\text{Mo}_{132}\}$ nanofibers prepared by electrospinning.

گره (bead) در لیف مدنظر قرار گرفت. برتری این نانوالیاف که آن را از سایر کارها متمایز می‌کند، استفاده از نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ با اندازه حدود ۲/۵ nm در ترکیب با پلی آکریلونیتریل است، به طوری که دستیابی به کارآمدی در حذف ذرات و نیز کاهش فشار بسیار کم را میسر می‌سازد و از ویژگی‌های بسیار خوب نانوفیلتری است (شکل ۲). این نانوخوشه متشکل از دوازده واحد $[\text{Mo}(\text{Mo})_5]$ است که با ۳۰ اتصال‌دهنده مانند $\text{L} = \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CO}_2^-$ به هم متصل شده است و به شکل کلی $\{\text{Pentagon}\}_{12} \{\text{linker}\}_{30}$ نشان داده می‌شود. در ساختار این ترکیب تعداد Mo^{+5} ۶۰ و Mo^{+6} ۷۲ وجود دارد. بررسی مراجع نشان داد، استفاده از نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ در ماتریس پلی آکریلونیتریل برای اولین بار بررسی شد، به طوری که تاکنون هیچ گزارشی از تهیه نانوالیاف پلی آکریلونیتریل (PAN) دارای $\{\text{Mo}_{132}\}$ گزارش نشده است. از این رو، هدف پژوهش حاضر تولید نانوالیاف PAN- $\{\text{Mo}_{132}\}$ با قابلیت کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله استفاده در ماسک‌های تنفسی و لباس‌های جاذب آلاینده و محافظ بود.



شکل ۲- ساختار نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$.

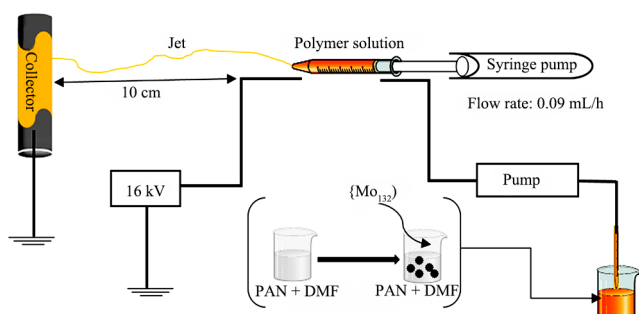
Fig. 2. Structure of $\{\text{Mo}_{132}\}$ nanocluster.

Design Expert انجام شد. یکی از گلوگاه‌های اصلی طرح که بر کارایی نانوالیاف نیز اثرگذار است، کنترل تعداد و اندازه دانه‌ها در نانوالیاف الکترورسی شده است. دانه‌های تسبیحی شکل یا همان گره‌ها مشکل اصلی الیاف الکترورسی شده به شمار می‌آیند. برای تهیه نانوالیاف مناسب، بررسی عامل‌های مؤثر بر شکل‌شناسی نانوالیاف اهمیت ویژه‌ای دارد. این عامل‌ها به سه گروه کلی متغیرهای محلول پلیمری، فرایند الکترورسی و شرایط محیط دسته‌بندی می‌شوند که هر یک سهم ویژه‌ای در ساختار نانوالیاف تولیدی و در پی آن عملکرد و بازده غشای حاصل دارند.

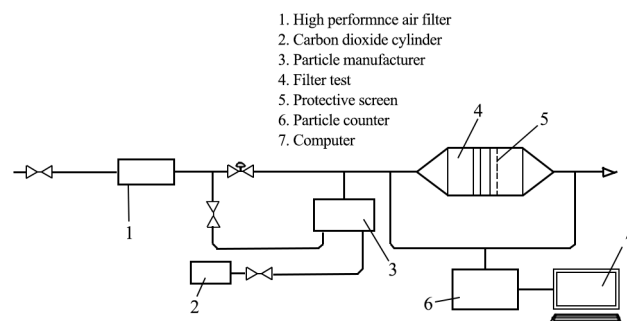
اثر عامل‌های مختلف از جمله حلال، غلظت پلیمر، ولتاژ سامانه، فاصله میان نوک سوزن و جمع‌کننده و سرعت چرخش جمع‌کننده در این کار بررسی شد. شرایط بهینه الکتروریسی مطابق با بهینه‌سازی انجام‌شده با روش‌های طراحی آزمون شامل روش تاگوچی و طرح مرکب مرکزی (central composite design, CCD) انجام شد. برتری استفاده از طرح مرکب مرکزی نسبت به طرح فاکتوریل، امکان استخراج اطلاعات بیشتر از تحلیل این طرح و تعداد کمتر نمونه و تکرارهای لازم برای انجام آزمون است که اجرای آن را آسان‌تر می‌کند. طراحی آزمون و روش سطح پاسخ می‌تواند برای به‌دست آوردن متغیرهای بهینه برای ساخت الیاف خیلی نازک، یکنواخت و بدون گره استفاده شوند.

الکٹرونیسی محلول یلمیری

محلول پلیمری با غلظت ۱۰٪ wt پس از حل شدن و پایداری کامل، به درون سرنگ پلاستیکی ۱ mL ویژه دستگاه با سرسوزنی از جنس فولاد زنگ‌نزن و قطر خارجی ۱۸ گیج (۰/۵۶۵۲ mm) متصل به منبع ولتاژ زیاد انتقال داده شد. تنظیم‌های بهینه دستگاه که با روش‌های پیش‌گفته انجام شد، شامل ولتاژ ۱۶ kV، سرعت تغذیه محلول ریسندگی ۰/۰۹ mL/h، فاصله نازل تا جمع‌کننده (جمع‌کننده متحرک)



شکل ۴- طرح کلی فرایند الکتروریسی.



شکل ۳- طرحی کلی از سامانه آزمون نانوفیلتر [۲۶].

Fig. 3. A general view of the nanofilter test system [26].

باید رسانی الکتریکی باشد، بدین دلیل سطح نانوالیاف با لایه نازکی از طلا پوشش یافت. برای بررسی تغییرات ایجادشده در ساختار شیمیایی پلیمر و پیوند میان گروه‌های عاملی شیمیایی ماتریس پلیمری و نانوذرات افزوده‌شده، طیف‌سنج زیرقرمز فوریه مدل FTIR-410 ساخت شرکت Jasco ژاپن به کار گرفته شد.

روث ها

تهیه پلی اکسومولیدات $\{\text{Mo}_{132}\}$

نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ به آسانی با روش Muller ساخته شد [۲۶]. برای ساخت این نانوخوشه هیدرازین سولفات (۶/۱ mmol)، آمونیوم هپتامولیدات (۴/۵ mmol) و آمونیوم استات (۱۶۲/۲ mmol) به ۲۵۰ mL آب مقطر اضافه و مخلوط به مدت ۱۰ min در دمای محیط همزده شد (تغییر رنگ آبی به سبز). سپس، ۸۳ mL استیک اسید ۸۳٪ به محلول اضافه شد. محلول در دمای معمولی بدون همزدن به مدت چهار روز نگهداری و سپس با کاغذ صافی صاف شد. رسوب قهوه‌ای صاف و پس از شست‌وشو با اتانول و دی‌اترات در هوا خشک شد.

تہیہ محلول پلیمری

برای تهیه محلول پلیمری، پلی آکریلونیتریل (۱۰٪wt) به همراه حلال دی‌متیل‌فرمامید با همزن مغناطیسی در دمای ۵۰°C حل شد. سپس، نانوخوشه {Mo₁₃₂} با درصدهای وزنی مختلف به آن اضافه شد. پس از افزودن {Mo₁₃₂} ترکیب حاصل به مدت ۵۰ min در معرض امواج فراصوت با توان ۵۴ W قرار گرفت تا تعلیق یکنواختی از پلی آکریلونیتریل در دی‌متیل‌فرمامید دارای نانوخوشه {Mo₁₃₂} به دست آید.

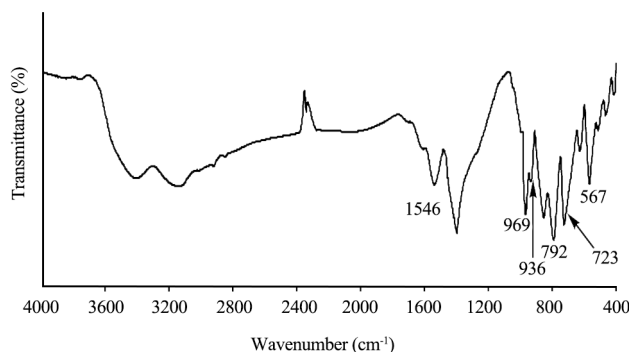
بهینه‌سازی شرایط

بهینه‌سازی متغیرهای الکترورسی برای دستیابی به مقادارهای دلخواه و مطلوب با طراحی آزمون و تحلیل نتایج حاصل با نرم‌افزار

به کار گرفته شد. FTIR روشی کارآمد برای شناسایی پلیمرها و برخی مواد افزودنی به آن هاست که به طور مداوم استفاده می شوند. بدین منظور، طیف FTIR نمونه ها در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} بررسی شد. نتایج حاصل در شکل های ۶ تا ۸ نشان داده شده است. شکل ۶ طیف FTIR مربوط به نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ را نشان می دهد. پیک های ظاهر شده در نواحی 969 cm^{-1} ، 926 ، 854 ، 792 ، 723 ، 567 ، 523 ، 567 مربوط به ساختار نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ است. پیک مشاهده شده در ناحیه 1546 cm^{-1} به ارتعاش های گروه کربونیل مربوط است. طیف FTIR مربوط به پلی آکریلونیتریل خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک های جذبی قوی موجود در 2242 cm^{-1} به ارتعاش های نوار C-N مربوط می شوند. پیک های ارتعاشی در ناحیه های 1220 – 1270 ، 1380 – 1350 ، 1460 – 1350 و 2944 – 2880 cm^{-1} به C-H های آلیفاتیک موجود در CH_3 ، CH_2 ، CH و CH_3 مربوط هستند. بر این اساس طیف FTIR نشان داده شده در شکل ۷ تأییدی بر ساختار پلی آکریلونیتریل است. شکل ۸ طیف FTIR نانوالیاف $\{\text{Mo}_{132}\}$ -PAN، را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، از مقایسه طیف $\{\text{Mo}_{132}\}$ -PAN (شکل ۸) و نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ (شکل ۶) وجود این نانوخوشه در نانوالیاف تهیه شده کاملاً تأیید می شود.

نتایج طیف الکترونی حالت جامد

با استفاده از طیف الکترونی حالت جامد می توان وجود یا نبود $\{\text{Mo}_{132}\}$ را در نانوالیاف $\{\text{Mo}_{132}\}$ -PAN بررسی کرد. طیف الکترونی مربوط به $\{\text{Mo}_{132}\}$ پایدار شده روی بستر پلی آکریلونیتریل تأیید کننده وجود $\{\text{Mo}_{132}\}$ بر بستر نانوالیاف است. در طیف الکترونی پیک شاخص کاتالیزگر (در حالت محلول در 456 nm)، در نانوالیاف کامپوزیتی حدود 432 nm ظاهر می شود (شکل ۹).



شکل ۶- طیف FTIR نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$.

Fig. 6. FTIR spectrum of $\{\text{Mo}_{132}\}$ nanocluster.



شکل ۵- نانوالیاف $\{\text{Mo}_{132}\}$ -PAN حاصل از فرایند الکتروریسی روی ورق آلومینیم.

Fig. 5. PAN/ $\{\text{Mo}_{132}\}$ nanofiber obtained from the electro-spinning process on an aluminum sheet.

10 cm و سرعت حرکت جمع کننده 400 rpm بود. درضمن، برای تمیز بودن فرایند و جمع کردن نانوالیاف تولید شده، با ورق آلومینیمی روی جمع کننده پوشانده شد. فرایند مزبور در شرایط محیط انجام شد. طرح کلی عملیات الکتروریسی و لایه نانوالیاف ایجاد شده روی ورق آلومینیمی به ترتیب در شکل های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

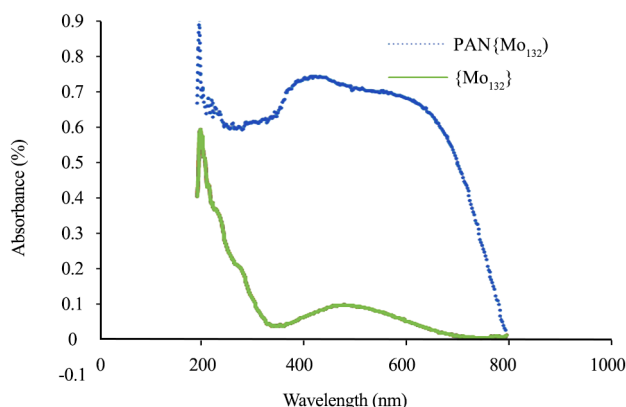
آزمون کارایی و کاهش فشار

پس از انتخاب شرایط بهینه الکتروریسی بر اساس موارد دلخواه از ویژگی های فیلتر (کیفیت و قطر یاف)، نانوفیلتر نهایی روی ماتریس مدنظر تهیه شد. از آنجا که نانوالیاف پلیمری تولید شده با الکتروریسی، نرم است و به آسانی می تواند با تماس ملایم آسیب ببیند. از این رو، نانوالیاف به ندرت به تنهایی به عنوان فیلتر هوا استفاده شده و معمولاً روی بستر بی بافت (پلی پروپیلن spunbond) نشانده می شود. کیفیت غشا، شامل کارایی ربایش ذرات و کاهش فشار با سامانه های آزمون بسترهای نانوالیافی و ماسک ها در سازمان انرژی اتمی بررسی شد. در این آزمون، نانوالیاف ارسال شده در سرعت های مختلف جریان هوا با ذرات جو مورد آزمون قرار گرفت.

نتایج و بحث

ساختار شیمیایی نانوالیاف

برای اطمینان از تهیه نانوالیاف $\{\text{Mo}_{132}\}$ -PAN، طیف سنجی FTIR

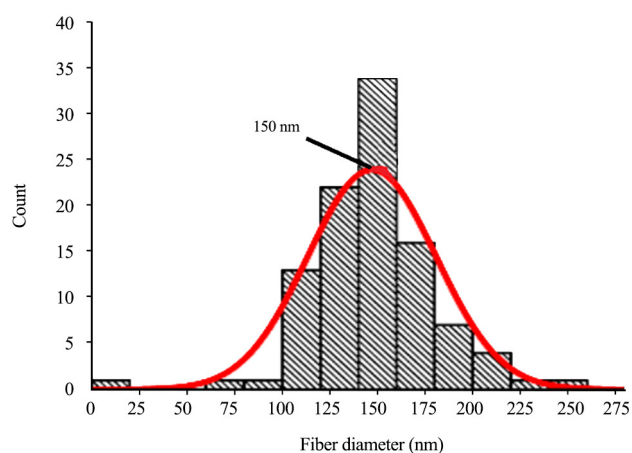


شکل ۹- مقایسه طیف الکترونی حالت جامد $\{Mo_{132}\}$ و نانوالیاف PAN/ Mo_{132}

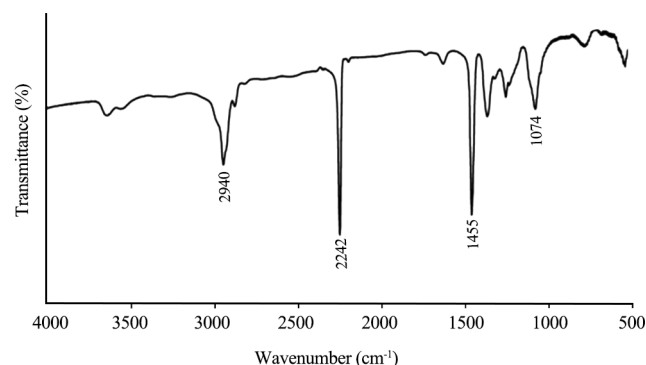
Fig. 9. Comparison of the solid-state electron spectrum of $\{Mo_{132}\}$ and PAN/ Mo_{132} nanofibers.

بررسی شکل‌شناسی نانوالیاف با آزمون‌های SEM و TEM

عکس SEM نانوالیاف تولیدشده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نانوالیاف تهیه‌شده دارای میانگین قطری حدود ۱۵۰ nm بودند. یکنواخت بودن نانوالیاف سنتزی نیز در تصویر قابل مشاهده است. صاف و بدون گره بودن ساختار نانوالیاف تهیه‌شده نشانگر بهینه بودن شرایط سنتز و کیفیت زیاد محصول است. برای بررسی شکل‌شناسی و چگونگی توزیع نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ در پلی آکریلونیتریل از میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. بر اساس شکل ۱۱ نانوذرات $\{Mo_{132}\}$ داخل شبکه زنجیرهای پلیمری یا در سطح نانوالیاف پلیمری یکنواختی خوبی دارند و به خوبی از یکدیگر جدا

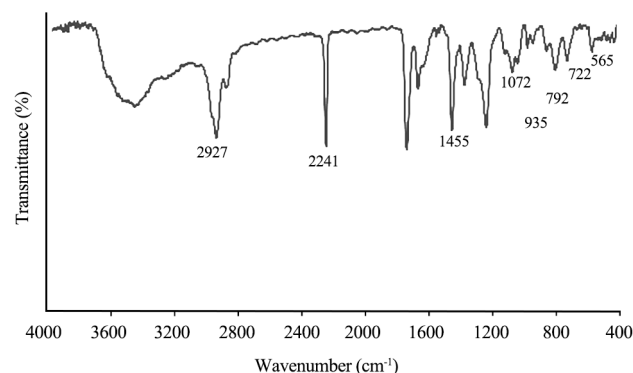


(a)



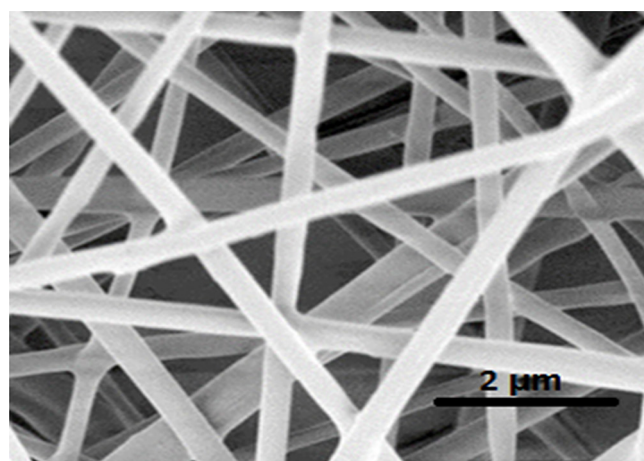
شکل ۷- طیف FTIR پلی آکریلونیتریل (PAN).

Fig. 7. FTIR spectrum of PAN.



شکل ۸- طیف FTIR نانوالیاف PAN/ $\{Mo_{132}\}$

Fig. 8. FTIR spectrum of PAN/ $\{Mo_{132}\}$ nanofibers.



(b)

شکل ۱۰- عکس SEM نانوالیاف کامپوزیتی PAN/ $\{Mo_{132}\}$ و توزیع قطری نانوالیاف.

Fig. 10. SEM image of PAN/ $\{Mo_{132}\}$ composite nanofibers and histogram of the nanofiber diameter distribution.

جدول ۱- کارایی و کاهش فشار در سرعت‌های جریان مختلف.

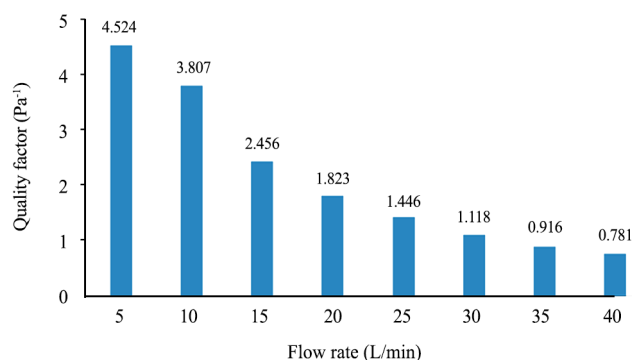
Table 1. Efficiency and pressure drop in different flow rates.

Entry	Flow rate (L/min)	Efficiency (%)	Pressure drop (Pa)
1	5	93.21	~ 0
2	10	91.10	2
3	15	82.66	7
4	20	75.36	12
5	25	73.27	17
6	30	68.44	22
7	35	68.73	27
8	40	68.75	31

بررسی فاکتور کیفیت

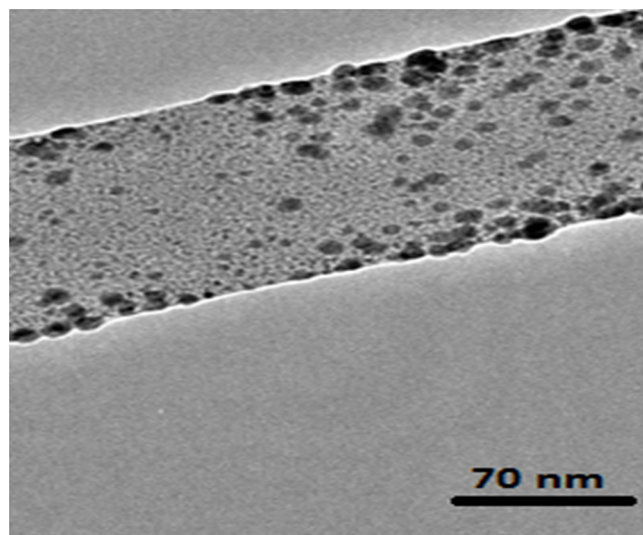
در بحث بازده فیلترها دو عامل نفوذ ذرات از فیلتر و نیز مقاومت فیلتر در برابر عبور جریان هوا اهمیت ویژه‌ای دارند و جهت‌گیری بحث درباره کیفیت فیلتر را به‌خود اختصاص می‌دهند. در پژوهش حاضر نظر به اهمیت هر دو عامل هر یک جداگانه و نیز در ادغام با هم و کیفیت فیلتر با معادله (۱) نیز بررسی شدند [۲۳،۲۸]. کیفیت فیلتر معمولاً به‌شکل فاکتور کیفیت بیان می‌شود. فاکتور کیفیت معمولاً نشانگر مقدار کارایی فیلتر است. این عامل به نفوذپذیری و کاهش فشار وابسته است. به عبارت دیگر می‌توان گفت، عامل کیفیت تابع مقدار جریان است و با افزایش مقدار جریان، فاکتور کیفیت فیلتر کاهش می‌یابد.

$$QF = -\ln(1 - \eta_p) / \Delta P \quad (1)$$



شکل ۱۳- مقایسه فاکتور کیفیت نانوفیلتر در سرعت‌های جریان مختلف.

Fig. 13. Comparison of nanofiber quality factor in different flow rates.



شکل ۱۱- عکس TEM نانوالیاف کامپوزیتی PAN/{Mo₁₃₂}.

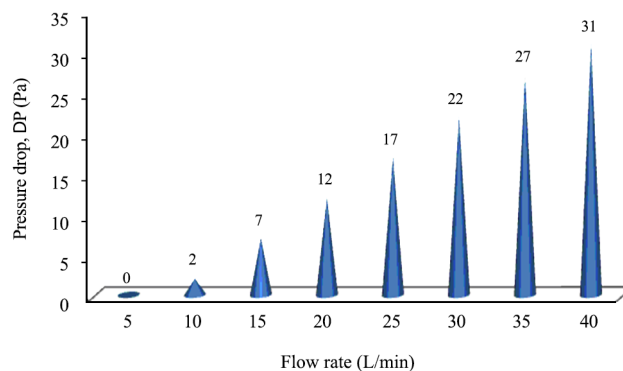
Fig. 11. TEM image of PAN/{Mo₁₃₂} composite nanofibers.

شده و در ماتریس پلیمری پراکنده شدند.

بررسی کاهش فشار

مقاومت جریان هوا (کاهش فشار) یکی از عوامل اساسی توصیف‌کننده عملکرد فیلتر است. کاهش فشار زیاد فیلتر هوا به انرژی زیاد برای انتقال جریان هوای کافی نیاز دارد.

محدوده پیشنهادشده برای کاهش فشار (ΔP) تأییدشده توسط DOE (Department of Energy Standards Index) تقریباً ۳۲۰ Pa است. با توجه به جدول ۱ کاهش فشار نانوفیلتر با استفاده از سرعت‌های مختلف بررسی شد، به‌طوری که در سرعت جریان ۵ cm/s کاهش فشاری تقریباً برابر ۰ Pa و در سرعت جریان ۴۰ cm/s تقریباً به ۳۱ Pa افزایش یافت (شکل ۱۲).



شکل ۱۲- اثر کاهش فشار در سرعت‌های جریان مختلف.

Fig. 12. Effect of pressure drop in different flow rates.

مرحله متوالی، پیک مشخصه نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ در محدوده ۴۵۶ nm ظاهر نشد. این نتیجه، نشانگر برهم‌کنش بسیار خوب $\{Mo_{132}\}$ و پلی آکریلونیتریل است که مانع از جداشدن نانوذره $\{Mo_{132}\}$ از سطح نانوالیاف می‌شود.

نتیجه‌گیری

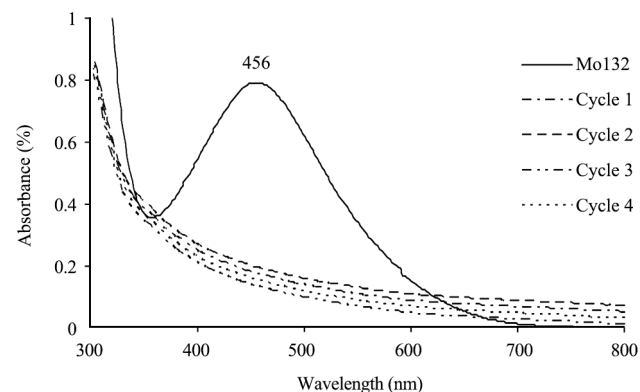
در این مطالعه نانوالیاف $\{Mo_{132}\}$ -PAN با روش الکترورسی تهیه شدند. بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوالیاف نشان داد، نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ به‌خوبی با چسبندگی مناسب روی سطح نانوالیاف توزیع شدند. بستر نانوالیافی حاصل به دلیل داشتن نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ و ساختاری با منفذهای بسیار ریز قابلیت به‌کارگیری در فیلتر کردن برای حذف هم‌زمان ترکیبات شیمیایی و ذرات نانومتری را دارد. با توجه به اینکه عامل‌های شیمیایی و زیستی به‌عنوان خطر اجتناب‌ناپذیر برای نظامیان و غیرنظامیان مطرح است، تهیه هوای تمیز هنگام قرارگرفتن افراد در معرض آلاینده‌ها ضروری است. از نانوالیاف تولیدشده می‌توان در زمینه پزشکی، دفاعی، ساخت غشا، پوشش‌های محافظ و ماسک‌های تنفسی استفاده کرد. این نانوالیاف در سرعت جریان ۵ L/min کارایی حدود ۹۳٪ و کاهش فشار تقریباً صفر نشان دادند. در پایان گفتنی است، با توجه به قابلیت کاربرد نانوفیلترها در زمینه‌های مختلف، توسعه آزمایشگاهی این نانوفیلترها می‌تواند بسیار نویدبخش باشد. شایان ذکر است، توسعه این فناوری مانع از صرف هزینه برای واردات نانوفیلترهای کارآمد می‌شود.

قدردانی

از همکاری پژوهشکده تجهیزات و فناوری‌های انتظامی پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Ramakrishna S., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, 1st ed., 2005.
2. Lin T. and Wang X., *Needleless Electrospinning of Nanofibers Technology and Applications*, 1st ed., Jenny Stanford, CRC, 2013.
3. Martin C., *Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials*, *Chem. Mater.*, **8**, 1739-1746, 1996.
4. 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.
5. Pichonat T. and Manuel B.G., A Porous Silicon-Based Ionomer-Free Membrane Electrode Assembly for Miniature, *Fuel Cells*, **6**, 323-329, 2006.



شکل ۱۴- طیف الکترونی حالت محلول $\{Mo_{132}\}$ و محلول حاصل از شست‌وشوی نانوالیاف پس از هر مرحله.

Fig. 14. Electron spectrum of $\{Mo_{132}\}$ soluble state and the solution obtained by rinsing the nanofibers after each step.

در این معادله، η_p بازده حذف (leaching)، ΔP کاهش فشار و QF نشانگر نسبت بازده حذف و کاهش فشار است. این فاکتور کیفی تعیین می‌کند، فیلتر هوای خوب باید دارای بازده حذف زیاد و کاهش فشار کم باشد. از این رو، QF زیاد نشانگر عملکرد زیاد فیلتر است. شکل ۱۳ فاکتور کیفیت نانوفیلتر را در سرعت‌های مختلف نشان می‌دهد. گفتنی است، فاکتور کیفیت (شامل بازده حذف و کاهش فشار) فیلتر همیشه ثابت نیست و با گذشت زمان و استفاده از فیلتر، فاکتور کیفیت آن نیز تغییر می‌کند.

بررسی پایداری و رهایش نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ از سطح نانوالیاف

برای بررسی پایداری و رهایش نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ از سطح نانوالیاف، نانوالیاف چند مرتبه در مجاورت حلال‌های مختلف از جمله اتانول شسته شدند. پس از هر مرحله از مخلوط واکنش برای مشخص شدن مقدار نانوخوشه جداشده از سطح نانوالیاف، طیف الکترونی گرفته شد. همان‌طور که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، پس از گذشت چهار

6. Daraei-Nejad Z. and Shabani I., Conductive Nanofibrous Scaffolds for Tissue Engineering Applications: A Review, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 189-210, 2019.
7. Ranjbar-Mohammadi M., Shaki H., and Kargozar S., Fabrication of Hybrid Nanofibrous Scaffolds from Polylactic Acid-Graphene and Gelatin for Application in Bone Tissue Engineering, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 565-576, 2019.
8. Gellings P. and Bouwmeester H., Solid State Aspects of Oxidation Catalysis, *Catal. Today*, **58**, 1-53, 2000.
9. Ghazizadeh E., Hassanajili Sh., and Hojjati M., Fabrication of Nanocomposite Films as Gas Sensor Material for Qualitative Detection of Hydrogen Sulfide, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 441-452, 2017.
10. Barhate R.S., Loong C.K., and Ramakrishna S., Preparation and Characterization of Nanofibrous Filtering Media, *J. Membr. Sci.*, **283**, 209-218, 2006.
11. Ward G., Melt Blown Nanofibres for Nonwoven Filtration Applications, *Filtr. Separat.*, **38**, 42-43, 2001.
12. Khajeh-Amiri A. and Ramin Zibaseresh, Fabrication of Electrospun Fibers Containing Ternary Eutectic Fatty Acids Mixture as Phase-Change Materials for Application in Textiles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 135-143, 2019.
13. Meghdadi Kasani R. and Boddohi S., Preparation and Investigation of Gum Tragacanth/Gelatin Nanofibers for Antibacterial Drug Delivery Systems, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 145-155, 2019.
14. Park S.J., *Carbon Fibers*, Springer, Inha University, Incheon, Korea, 2015.
15. Weinberg M.G., Dee G.T., and Harding T.W., Flash Spun Web Containing Sub-micron Filaments and Process for Forming Same, *US Pat.*, 20060135020, 2006.
16. McCann J.T., Li D., and Xia Y., Electrospinning of Nanofibers with Core-Sheath, Hollow, or Porous Structures, *J. Mater. Chem.*, **15**, 735-738, 2005.
17. Palit S., Application of Nanotechnology, Nanofiltration and the Future Vision of Environmental Engineering Science-A Critical Overview., *J. Future Eng. Technol.*, **10**, 38-48, 2015.
18. Beck R., Electrospun Carbon Nanofiber Membranes for Water Treatment Applications, South Dakota School of Mines and Technology, Rapid City, 2016.
19. Shokri A., Golbabaee F., Seddigh-zadeh A., Baneshi M.R., Asgarkashani N., and Faghihi-zarandi A., Evaluation of Physical Characteristics and Particulate Filtration Efficiency of Surgical Masks Used in Iran's Hospitals, *Int. J. Occup Hyg.*, **7**, 6-10, 2015.
20. Golbabaee F., Azar A., and Ganji M.K., Designing a Model for Selection of Air Pollution Control Equipment Using Fuzzy Logic, *J. Health. Safe. Work. (Persian)*, **4**, 37-50, 2014.
21. Habibi Mohraz M., Golbabaee F., Il Je Yu., Sedigh Zadeh A., Mansournia M.A., and Farhang Dehghan S., Investigating Effective Parameters on the Nanoparticles Air Filtration Using Polyurethane Nanofiber Mats, *J. Health. Safe. Work. (Persian)*, **8**, 29-42, 2018.
22. Dehghan S.F., Golbabaee F., Maddah B., Yarahmadi R., and Sadighzadeh A., Fabrication and Optimization of Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber for Application in Air Filtration, *Iran. Occup. Health. (Persian)*, **13**, 11-21, 2017.
23. Moradi G.R., Sadighzadeh A., Yarahmadi R., Bakand S., Farshad A.A., Rzaipour B., Musavi S., and Solhi M., Collection Efficiency of ULPA Filter Operating on the Removal of Nano-sized Aerosol Particles, *Iran. Occup. Health. (Persian)*, **10**, 1-10, 2013.
24. Dehghan S.F., Maddah B., and Golbabaee F., The Development of Nanofibrous Media Filter Containing Nanoparticles for Removing Particles from Air Stream, *Iranian J. Health. Enviro. (Persian)*, **8**, 509-524, 2016.
25. Li D. and Xia Y., Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel, *Adv. Mater.*, **16**, 1151-1171, 2004.
26. Rezaeifard A.R., Haddad R., Jafarpour M., and Hakimi M., Catalytic Epoxidation Activity of Keplerate Polyoxomolybdate Nanoball Toward Aqueous Suspension of Olefins under Mild Aerobic Conditions, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10036-10039, 2013.
27. Sadighzadeh A., Aliebrahimi M., and Sarkari S., Appropriate Mask Selection Study for Nuclear Industries Activities, *Iran. J. Nuclear Sci. Technol. (Persian)*, **42**, 26-30, 2008.
28. Hung C.H. and Leung W.W.F., Filtration of Nanoaerosol Using Nanofiber Filter under Low Peclet Number and Transitional Flow Regime, *Sep. Purif. Technol.*, **79**, 34-42, 2011.