

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 اکسومولیبیدات به عنوان لایه محافظ در منسوجات محافظ با الکتروریسی

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

قابل دسترس 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

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 اکسومولیبیدات،
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 دورنگه‌داشتن 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 به دلیل 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 پلی‌یورتان، 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 به دلیل 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 گوی غلظتی محلول الکتروریسی، ولتاژ دستگاه و فاصله سوزن تا صفحه جمع‌آوری‌کننده برای دستیابی به الیافی 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

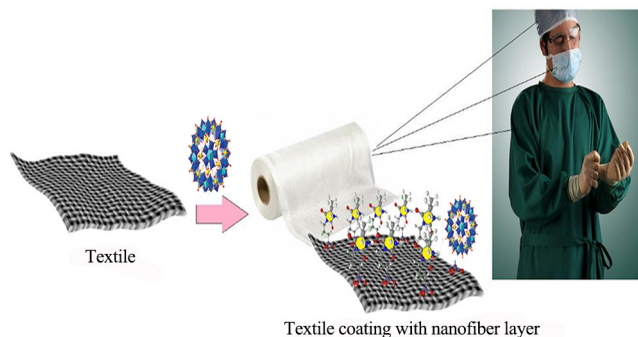
تجربی

مواد

پلی آکریلونیتریل ($M_w=80000 \text{ g/mol}$) و حلال N,N-دی متیل فرمامید (DMF) ($M_w=73/1 \text{ g/mol}$, $\rho=0.99$) هر دو از شرکت Merck تهیه شدند. نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ با روش بیان شده در مراجع تهیه شد [۲۶].

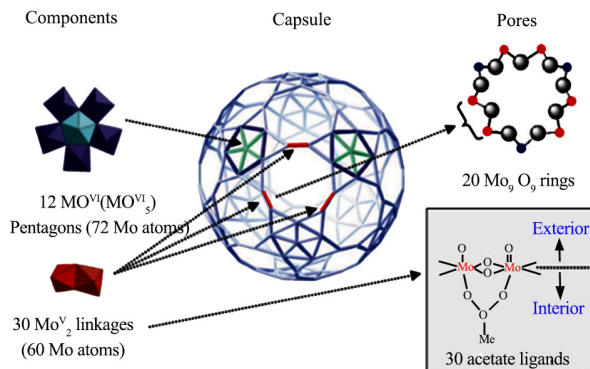
دستگاهها

برای الکتروریسی محلول های پلیمری از دستگاه الکتروریسی دوپمپی تولید شده در شرکت فناوران نانومقیاس با طول درام جمع کننده 30 cm و قطر 8 cm استفاده شد. برای بررسی کارایی و کاهش فشار نانوالیاف از ذرات جو (اتمیسفر) با اندازه ها و سرعت های جریان مختلف از دستگاه موجود در سازمان انرژی اتمی استفاده شد. سامانه آزمون شامل تونل آزمایش فیلتر، پمپ خلأ، فشارسنج، جریان سنج و دو عدد شمارشگر ذرات در اندازه های مختلف بود. سامانه آزمون استوانه ای شکل از جنس فولاد زنگ نزن 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 ولتاژ زیاد قرار داده می شود که هر دو داخل محلول غوطه ور هستند. اختلاف فشار موجب می شود، محلول به طور افشانشی از لوله موئین خارج شود. میدان الکتریکی موجب خروج محلول شارژ شده از خروجی لوله موئین می شود. قطره تشکیل شده با هوای تمیز و CO_2 مخلوط می شود. قطره های باردار از راه یون کننده رادیواکتیو (Polonium-210) خنثی سازی شده و مایع تبخیر می شود. ذرات به شکل هواسل از دستگاه خارج می شود. همچنین، برای اندازه گیری تراکم عددی ذرات در دو طرف ماتریس الیافی، از دستگاه شمارنده ذرات مدل 5.410 ساخت شرکت GRIMN آلمان استفاده شد. شمارنده ذرات متراکم از منبع نوری، دیود لیزری، ریزپردازنده کنترل سامانه داخلی، پمپ مکنده هوای نمونه برداری 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 سرعت سنج مدل TA2 و میکروفشارسنج مدل APM50K، استفاده شد. طرح کلی سامانه آزمون در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۷]. شکل شناسی و قطر نانوالیاف الکتروریسی شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Seron Technology مدل AIS2300C ساخت کره ارزیابی شد. با توجه به اینکه دستگاه SEM شعاع های الکترونی را به سطح نمونه می تاباند، 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 می کند، استفاده از نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ با اندازه حدود $2/5 \text{ nm}$ در ترکیب با پلی آکریلونیتریل است، به طوری که دستیابی به کارآمدی در حذف ذرات و نیز کاهش فشار بسیار کم را میسر می سازد و از ویژگی های بسیار خوب نانوفیلتری است (شکل ۲). این نانوخوشه متشکل از دوازده واحد $[\text{Mo}(\text{Mo})_5]$ است که با 30 اتصال دهنده 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 می شود. در ساختار این ترکیب تعداد 60 Mo^{+5} و 72 Mo^{+6} 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 زمینه های مختلف از جمله استفاده در ماسک های تنفسی و لباس های جاذب آلاینده و محافظ بود.



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

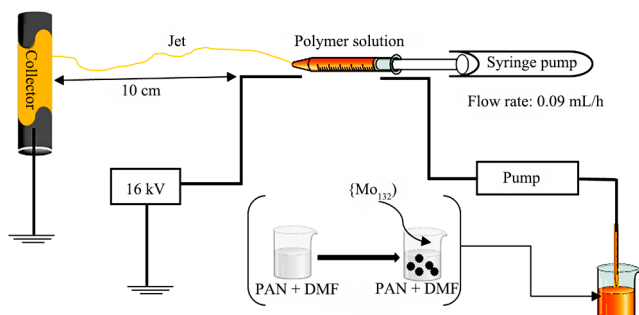
Fig. 2. Structure of $\{\text{Mo}_{132}\}$ nanocluster.

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 به‌شمار 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 دست‌بندی 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 الکترورسی 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.

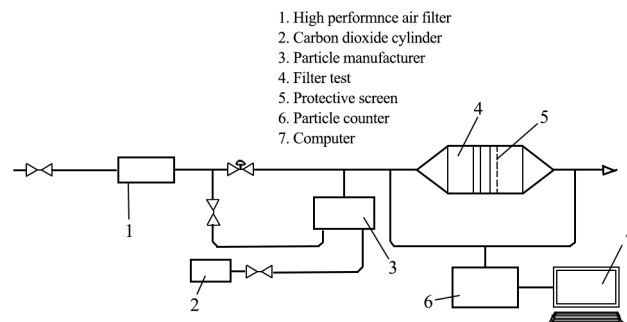
الکترورسی محلول پلیمری

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 الکترورسی.

Fig. 4. A general view of electrospinning process.



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

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

باید رسانای 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 به‌کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه پلی اکسومولیبدات $\{Mo_{132}\}$

نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ به‌آسانی با روش Muller ساخته شد [۲۶]. برای ساخت این نانوخوشه هیدرازین سولفات (۶/۱ mmol)، آمونیوم هپتامولیبدات (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 دی‌اتیل‌اتر در هوا خشک شد.

تهیه 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 $\{Mo_{132}\}$ با درصد‌های وزنی مختلف به آن اضافه شد. پس از افزودن $\{Mo_{132}\}$ 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 $\{Mo_{132}\}$ به‌دست آید.

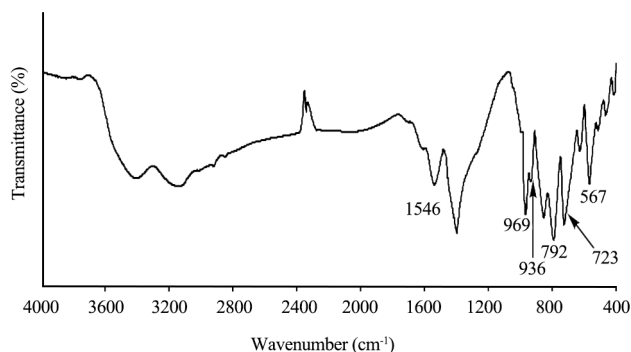
بهینه‌سازی شرایط

بهینه‌سازی متغیرهای الکترورسی برای دستیابی به مقدارهای 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 آنهاست که به طور مداوم استفاده می شوند. بدین منظور، طیف FTIR نمونه‌ها در محدوده 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} بررسی شد. نتایج حاصل در شکل‌های ۶ تا ۸ نشان داده شده است. شکل ۶ طیف FTIR مربوط به نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ را نشان می‌دهد. پیک‌های ظاهر شده در نواحی 969 ، 926 ، 854 ، 792 ، 723 ، 567 ، 523 ، 567 مربوط به ساختار نانوخوشه $\{\text{Mo}_{132}\}$ است. پیک مشاهده شده در ناحیه 1546 cm^{-1} به ارتعاش‌های گروه کربونیل مربوط است. طیف FTIR مربوط به پلی آکریلونیتریل خالص در شکل ۷ نشان داده شده است. پیک‌های جذبی قوی موجود در 2242 cm^{-1} به ارتعاش‌های نوار C-N مربوط می‌شوند. پیک‌های ارتعاشی در ناحیه‌های 1270 - 1220 ، 1380 - 1350 ، 1460 - 1350 و 2944 - 2880 cm^{-1} به C-H های آلیفاتیک موجود در CH، CH_2 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 می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، 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 می‌شود.

نتایج طیف الکترونی حالت جامد

با استفاده از طیف الکترونی حالت جامد می‌توان 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 تأییدکننده 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 می‌شود (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 الکترورسی 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 جمع‌کننده 400 rpm بود. در ضمن، برای تمیز بودن فرایند و جمع کردن نانوالیاف تولید شده، با ورق آلومینیمی روی جمع‌کننده پوشانده شد. فرایند مزبور در شرایط محیط انجام شد. طرح کلی عملیات الکترورسی و لایه نانوالیاف ایجاد شده روی ورق آلومینیمی به ترتیب در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

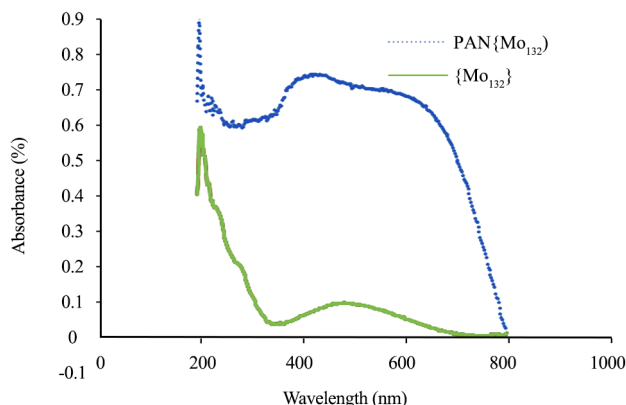
آزمون کارایی و کاهش فشار

پس از انتخاب شرایط بهینه الکترورسی بر اساس موارد دلخواه از ویژگی‌های فیلتر (کیفیت و قطر یاف)، نانوفیلتر نهایی روی ماتریس مدنظر تهیه شد. از آنجا که نانوالیاف پلیمری تولید شده با الکترورسی، نرم است و به آسانی می‌تواند با تماس ملایم آسیب ببیند. از این رو، نانوالیاف به ندرت به تنهایی به عنوان فیلتر هوا استفاده شده و معمولاً روی بستر بی‌بافت (پلی پروپیلن spunbond) نشانده می‌شود. کیفیت غشا، شامل کارایی ربایش ذرات و کاهش فشار با سامانه‌های آزمون بسترهای نانوالیافی و ماسک‌ها در سازمان انرژی اتمی بررسی شد. در این آزمون، نانوالیاف ارسال شده در سرعت‌های 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، طیف‌سنجی FTIR

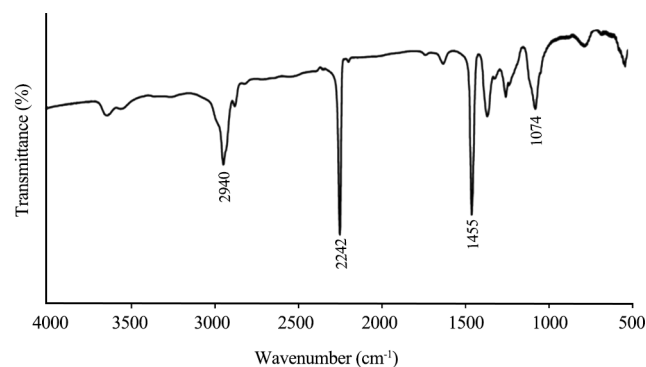


شکل ۹- مقایسه طیف الکترونی حالت جامد $\{Mo_{132}\}$ و نانوالیاف PAN/ Mo_{132} .

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

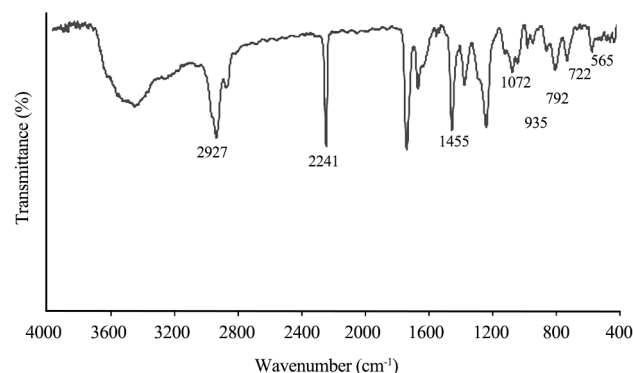
بررسی شکل شناسی نانوالیاف با آزمون های SEM و TEM

عکس SEM نانوالیاف تولید شده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نانوالیاف تهیه شده دارای میانگین قطری حدود ۱۵۰ nm بودند. یکنواخت بودن نانوالیاف سنتزی نیز در تصویر قابل مشاهده است. صاف و بدون گره بودن ساختار نانوالیاف تهیه شده نشانگر بهینه بودن شرایط سنتز و کیفیت زیاد محصول است. برای بررسی شکل شناسی و چگونگی توزیع نانوحوشه $\{Mo_{132}\}$ 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



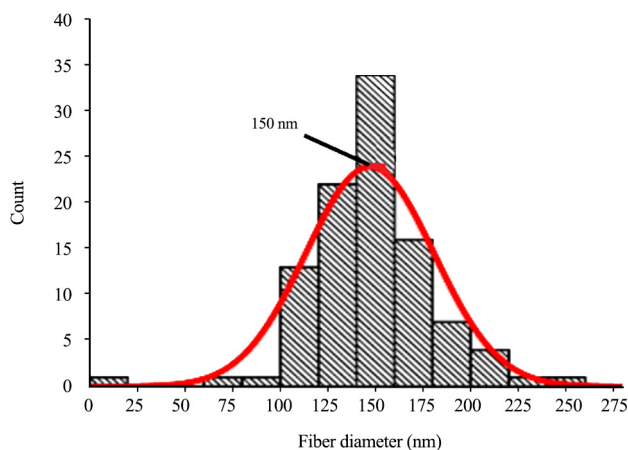
شکل ۷- طیف FTIR پلی آکریلونیتریل (PAN).

Fig. 7. FTIR spectrum of PAN.

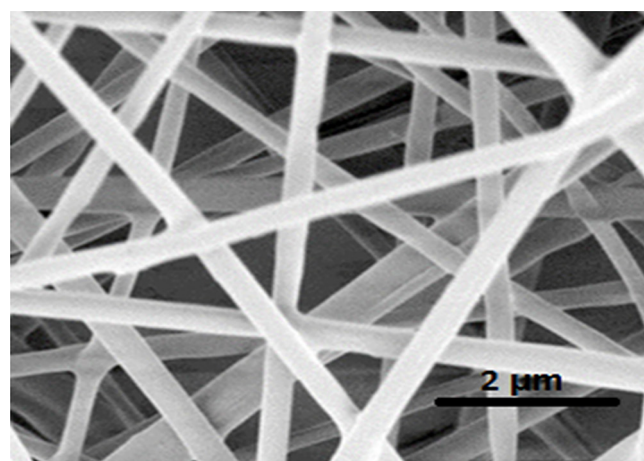


شکل ۸- طیف FTIR نانوالیاف PAN/ $\{Mo_{132}\}$.

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



(a)



(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.

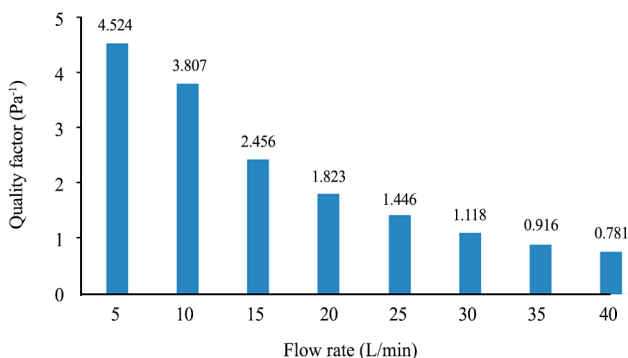
Table 1. Efficiency and pressure drop in different flow rates.

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

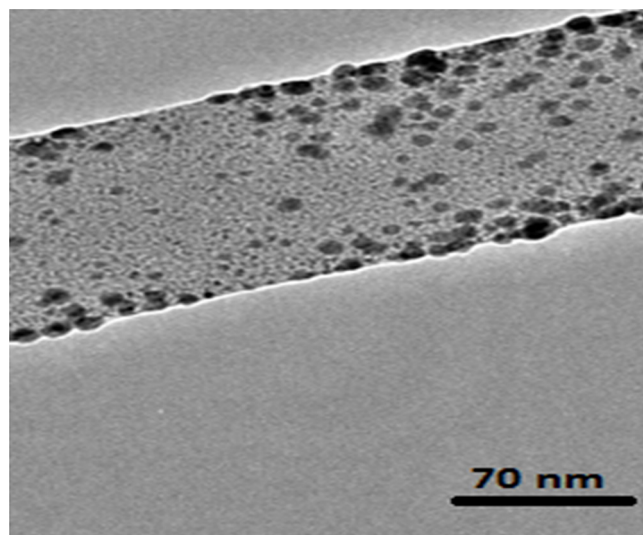
بررسی فاکتور کیفیت

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 به خود 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 به شکل 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.



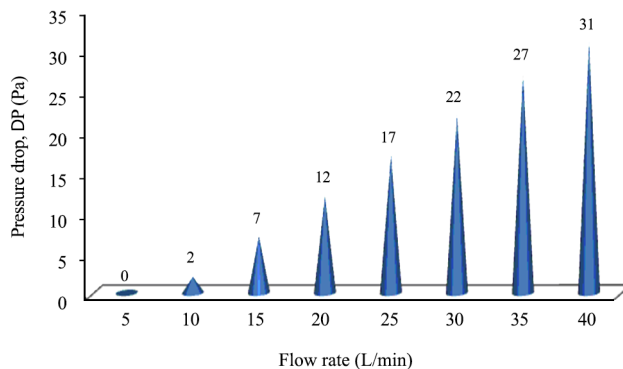
شکل ۱۱- عکس TEM نانوالیاف کامپوزیتی PAN/{Mo₁₃₂}
Fig. 11. TEM image of PAN/{Mo₁₃₂} composite nanofibers.

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، به طوری 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 برهم کنش بسیار خوب $\{Mo_{132}\}$ و پلی آکریلونیتریل است که مانع از جدا شدن نانوذره $\{Mo_{132}\}$ از سطح نانوالیاف می شود.

نتیجه گیری

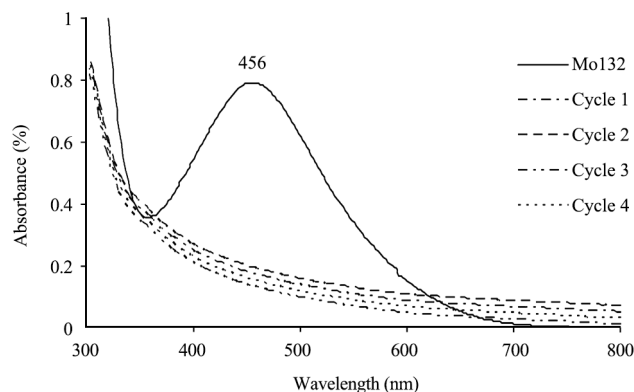
در این مطالعه نانوالیاف PAN- $\{Mo_{132}\}$ با روش الکترورسی تهیه شدند. بررسی خواص فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوالیاف نشان داد، نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ به خوبی با چسبندگی مناسب روی سطح نانوالیاف توزیع شدند. بستر نانوالیافی حاصل به دلیل داشتن نانوخوشه $\{Mo_{132}\}$ و ساختاری با منافذهای بسیار ریز قابلیت به کارگیری در فیلتر کردن برای حذف همزمان ترکیبات شیمیایی و ذرات نانومتری را دارد. با توجه به اینکه عامل های شیمیایی و زیستی به عنوان خطر اجتناب ناپذیر برای نظامیان و غیرنظامیان مطرح است، تهیه هوای تمیز هنگام قرار گرفتن افراد در معرض آلاینده ها ضروری است. از نانوالیاف تولید شده می توان در زمینه پزشکی، دفاعی، ساخت غشا، پوشش های محافظ و ماسک های 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 زمینه های مختلف، توسعه آزمایشگاهی این نانوفیلترها می تواند بسیار نویدبخش باشد. شایان ذکر است، توسعه این فناوری مانع از صرف هزینه برای واردات نانوفیلترهای کارآمد می شود.

قدردانی

از همکاری پژوهشکده تجهیزات و فناوری های انتظامی پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا تشکر و قدردانی می شود.

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.



شکل ۱۴- طیف الکترونی حالت محلول $\{Mo_{132}\}$ و محلول حاصل از شست و شوی 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 می کند، 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 سرعت های مختلف نشان می دهد. 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 می کند.

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 حلال های مختلف از جمله اتانول شسته شدند. پس از هر مرحله از مخلوط واکنش برای مشخص شدن مقدار نانوخوشه جدا شده از سطح نانوالیاف، طیف الکترونی گرفته شد. همان طور که در شکل ۱۴ دیده می شود، پس از گذشت چهار

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.

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.