پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال دوم، شماره۲، نسخه۱،
تابستان ۱۳۹۷، صفحه ۲۸-۱۷

بهینه‌سازی تولید نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌وینیل‌الکل/ نانوبنتونیت با هدف بهبود خواص مکانیکی و حرارتی

سهیلا مهدیزاده[۱]، زهرابیگم مختاری حسینی*[۲]، اشرف السادات حاتمیان زارمی[۱]، بهمن ابراهیمی حسین زاده[۱]
۱ گروه مهندسی علوم زیستی، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران، ایران
۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیده

تولید الیاف در مقیاس نانومتری (نانوالیاف) سطح تماس بسیار زیادی را ایجاد می‌کند وموجب بهبود خواص آن‌ها نسبت به الیاف معمول می‌شود. الکتروریسی روشی نسبتاً ساده و موثر برای سنتز نانوالیاف با قطرهای مختلف است. با تغییرعوامل تأثیرگذار برفرایند الکتروریسی شامل متغیرهای محیطی، دستگاهی و محلول، می‌توان الیافی با ریزساختار مختلف تولید کرد. پلی وینیل الکل (PVA) به دلیل پایداری حرارتی بالا، زیست‌سازگاری، غیر سمی بودن و حلالیت در آب مورد توجه واقع شده است. افزودن بنتونیت به PVA باعث بهبود خواص آن می‌شود. در این پژوهش برای تهیه غشاء نانوالیاف PVA و نانوبنتونیت، مقادیر بهینه سه متغیر مؤثر بر فرایند، شامل ولتاژ، نرخ تغذیه و غلظت بنتونیت بر اساس ریزساختارو خواص مکانیکی نانوالیاف تعیین شد. نتایج نشان داد که در شرایط ولتاژ ۱۱ kV، نرخ تغذیه ۰/۵ mL/h و غلظت بنتونیت ۳% w/w الیافی با مناسب‌ترین ریزساختارو بیشترین استحکام به‌دست می‌آید. در این شرایط نانوالیاف تولیدی، قطری برابر ۲۴۳ نانومتر با انحراف معیار ۰/۰۵۵۱ و تحمل کشش ۷/٦٤ MPa را دارند. نتایج این مطالعه نشان داد که افزودن مقدار کمی بنتونیت به PVA باعث استحکام بیشتر نانوالیاف تولیدی می‌شود. در اثر افزودن بنتونیت قطر نانوالیاف از ۳۰۸ به ۲۴۳ نانومتر کاهش می‌یابد. بنابراین نانوالیاف کامپوزیتی PVA/نانوبنتونیت تولید شده، غشای مناسبی برای تصفیه آب است.

واژه‌های کلیدی

نانوالیاف
الکتروریسی
پلی‌وینیل‌الکل
بنتونیت
مونت‌موریلونیت

*مسئول مکاتبات:
z.mokhtari@hsu.ac.ir

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

۱ مقدمه

در طی چند سال اخیر به امید دستیابی به محصولات مفیدتر، فناوری نانو از حمایت‌های بی‌سابقه‌ی جهانی برای تحقیق و توسعه برخوردار بوده است. یکی از شکل‌های مهم مواد در حوزه‌ی نانو، نانوالیاف است که امروزه به دلیل مزایایی از قبیل وزن کم، نفوذپذیری بالا، اندازه منافذ کوچک، نسبت سطح به حجم زیاد، موقعیت تصادفی و میزان جریان بالای سیال، در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، حسگرها، لباس‌های محافظ و صافش کاربردهای بسیاری دارند [۵-۱]. روش‌های مختلف تولید نانوالیاف عبارتند از کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی که از نظر پیشرفت فناوری، مقیاس‌پذیری، تکرارپذیری، سهولت فرایند و کنترل ابعاد الیاف متفاوت هستند [٦]. الکتروریسی نسبت به سایر روش‌ها مزایای بیشتری دارد. نصب ساده و مقرون به صرفه بودن، تطبیق‌پذیری بالا، امکان کنترل قطر و چیدمان الیاف از مزیت‌های روش الکتروریسی هستند [۸,۷]. با تغییرعوامل تأثیر گذار بر الکتروریسی، می‌توان نرخ تبخیر حلال، گره‌خوردگی زنجیره پلیمری و مساحت رسوب‌دهی نانوالیاف روی جمع‌کننده را کنترل نمود و الیافی با ریزساختار مختلف تولید کرد. این عوامل به سه گروه کلی عوامل مربوط به محلول (وزن مولکولی و گرانروی محلول، کشش سطحی، هدایت و اثر دی‌الکتریک محلول)، عوامل مربوط به دستگاه (دما، ولتاژ، نرخ تغذیه، اثر جمع‌کننده، قطر روزنه و فاصله سوزن و جمع‌کننده) و عوامل محیطی (رطوبت، نوع جو و فشار) تقسیم می‌شوند [۹]. انواع مختلفی از پلیمرها به راحتی می‌توانند برای تولید نانوالیاف عامل‌دار در فرایند شرکت داده شوند [۱۱,۱۰]. پلی‌وینیل‌الکل (PVA) پلیمری نیمه‌بلوری و محلول در آب است که به دلیل پایداری حرارتی بالا، زیست‌سازگاری، غیرسمی بودن، تهیه ساده و نفوذپذیری بالای آب در طیف گسترده‌ای از برنامه‌ها و تحقیقات کاربردی از قبیل صنایع پزشکی، آرایشی و بهداشتی، مواد غذایی، دارویی و بسته‌بندی استفاده شده است [۱۲,۱۰]. افزودن مواد و ترکیبات مختلف معدنی به پلیمرها باعث بهبود خواص آن‌ها می‌شود. کانی‌های معدنی نظیر بنتونیت و زئولیت به دلیل ساختار بلوری منحصربه‌فرد توانایی دارند که به میزان قابل توجهی مولکول‌های پلیمر را جذب کنند [۱۳]. بنتونیت، کانی طبیعی است که بخش زیادی از خاک رس را تشکیل می‌دهد. درصد قابل توجهی از بنتونیت را مونت‌موریلونیت (MMT) تشکیل می‌دهد که می‌توان از آن به عنوان پرکننده پلیمر استفاده کرد [۱۵,۱٤]. MMT جزء مواد معدنی با ساختار لایه‌ای است که در صنایع مختلف نظیر سیمان، سرامیک، نفت، رنگ و کاغذ به شکل خالص یا کانی استفاده می‌شود [۱۰,۱۲,۱٦]. در تولید کامپوزیت‌های پلیمر-بنتونیت، خاصیت یونی و غیریونی پلیمر در پراکندگی بنتونیت در پلیمر موثر است. پلیمرهای یونی، ایجاد واکنش الکترواستاتیک می‌کند اما پلیمرهای غیریونی جذب سطح می‌شوند. غلظت، وزن مولکولی و گروه‌های آبکافت پلیمر، pH، دما، اندازه، شکل، بارسطحی وغلظت ذرات رس می‌تواند بر واکنش بین رس و پلیمر اثر بگذارد [۱۳]. دلیل اصلی استفاده از بنتونیت در تهیه غشای نانوکامپوزیت، بهبود خواص مکانیکی وحرارتی و کاهش اشتعال‌پذیری است.بنابراین در کامپوزیت‌های پلیمری، بنتونیت با غلظت‌های بین ۱۰%-۱ به عنوان پرکننده کاربرد دارد [۱۰,۱۲,۱٦].

وایا (Vaia) و همکاران نشان دادند که اضافه کردن MMT به نایلون٦ باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۵]. درتحقیقی که توسط پارک و لی (Park and Lee) درسال ۲۰۰۹ برروی کامپوزیت PVA، اتیگوساکارید کیتوزان و MMT با استفاده از روش الکتروریسی انجام شد، نشان داده شد که ویژگی‌های مکانیکی و پایداری حرارتی با کیتوزان و MMT افزایش می‌یابد [۱۷]. اسلام و همکاران در سال ۲۰۱۵ از پلی‌ساکارید پلولان، پلی‌وینیل‌الکل و بنتونیت برای ساخت نانوکامپوزیت استفاده کردند و نشان دادند که به کاربردن بنتونیت در کامپوزیت پلولان (PULL) و پلی‌وینیل‌الکل موجب تشکیل شبکه‌ای می‌شود که مانند سوپرجاذب عمل می‌کند. ایشان در غلظت ۵% بنتونیت جذب فوق‌العاده‌ای از آب را مشاهده کردند [۱۰]. در مطالعه مشابهی شهیدلو و همکاران درسال ۲۰۱۵ با پلولان طبیعی، پلی‌وینیل‌الکل وMMT و با روش

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

الکتروریسی، کامپوزیت تهیه کردند وخواص حرارتی آن رامورد بررسی قراردادند. این کامپوزیت در غلظت ۵% MMT میزان جذب قابل قبولی در آب مقطر و محلول NaCl نشان داد. علاوه براین در شرایط بسیار خشک، صفحات کامپوزیتی PULL / PVA / MMT توانستند در مجاورت هوا به مدت یک هفته ۴۳٪ آب مقطر و ۳۸٪ آب شور را حفظ کنند. نتایج ایشان نشان داد که اضافه کردن MMT منجربه بهبود پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و قدرت جذب و نگهداری آب می‌شود [۱۸]. در تحقیقی که در سال ۲۰۱۵ توسط کوشا انجام شد، خواص مکانیکی پلی‌وینیل‌الکل و کیتوزان الکتروریسی شده با MMT و بدون MMT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ایشان نشان داد افزودن MMT در غلظت‌های ۳w% و ۱ به پلیمر پلی‌وینیل‌الکل و کیتوزان، باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۹].

باتوجه به ویژگی‌های مثبت پلی‌وینیل‌الکل و بنتونیت، کامپوزیت حاصل از آنها، کامپوزیتی پرکاربرد و ارزان با ویژگی‌های مناسب است. در این تحقیق تهیه نانوالیاف PVA/نانوبنتونیت با روش الکتروریسی و بهینه‌سازی فرایند تولید، مطالعه شد. با هدف تشکیل غشایی یکپارچه و یکنواخت و بهبود ریزساختار و خواص مکانیکی نانوالیاف، شرایط بهینه سه عامل ولتاژ، نرخ تغذیه وغلظت بنتونیت با روش یک متغیر در یک زمان تعیین شد.

۲ مواد و روش ها

۲-۱ مواد

پلیمر پلی‌وینیل‌الکل (وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ دالتون) از شرکت مرک آلمان و بنتونیت از شرکت زرین دانه تهیه شد.

۲-۲ آماده‌سازی نانوبنتونیت و محلول الکتروریسی

بنتونیت تهیه شده با استفاده از آسیاب گلوله‌ای با شرایط نسبت ورنی گلوله به پودر برابر با ۴/۵، نسبت وزنی یک به یک آب به پودر، مدت زمان آسیاب۳ ساعت و دور چرخش ۵۰۰ rpm به مقیاس نانو تبدیل شد [۲۰]. برای شستشوی نانوبنتونیت تهیه شده، تعلیق بنتونیت در آب دوبار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت ۸۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و برای جلوگیری از جذب رطوبت در دسیکاتور نگهداری شد. برای آماده‌سازی در غلظت‌های مورد نظر، نانوبنتونیت در آب دوبار تقطیر به مدت ۱ ساعت هم زده شد، سپس به آن محلول‌پلیمر پلی‌وینیل‌الکل ۷/۵ درصد وزنی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ °C به طور کامل با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلول کاملاً شفاف و یکنواختی حاصل شود [۲۱].

۲-۳ بهینه سازی متغیرهای موثر در الکتروریسی

برای سنتز نانوالیاف پلی‌وینیل‌الکل و بنتونیت از دستگاه الکتروریسی فناوران نانو مقیاس (ES ۱۰۰۰) استفاده شد. سه متغیر ولتاژ، نرخ تغذیه دستگاه و غلظت بنتونیت از متغیرهای اساسی هستند که برای بررسی اثر هر کدام از متغیرها روش کلاسیک یک متغیر در یک زمان مورد استفاده قرار گرفت. قطر نانوالیاف، تخلخل، انحراف معیار قطر نانوالیاف و عملکرد فرایندبه عنوان پاسخ بهینه‌سازی در نظر گرفته شدند.

در ابتدا به منظور تعیین مقدار ولتاژ مناسب، متغیرهای نرخ تغذیه (۰/۲ mL/h)، غلظت بنتونیت (۵%w/w) و فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌آوری (۱۵ cm) ثابت در نظر گرفته شد و ولتاژ بین ۷ تا ۱۷ کیلوولت تغییر داده شد.

در مرحله بعد با ثابت نگه داشتن غلظت بنتونیت در (۵%w/w) و ولتاژ بهینه به دست آمده تأثیر تغییرات نرخ تغذیه (۱ mL/h، ۰/۸، ۰/۵، ۰/۲) بر ریزساختار نانوالیاف بررسی شد. در نهایت پس از ثابت در نظر گرفتن متغیرهای ولتاژ و نرخ تغذیه در مقادیر بهینه به دست آمده، متغیر غلظت (درصد وزنی) بنتونیت در نانوالیاف، در محدوده (۱۴ w/w%، ۱۱، ۸، ۵، ۳، ۲، ۰) مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که افزودن بنتونیت علاوه بر ریزساختار بر خواص مکانیکی غشا نیز اثر می‌گذارد، در این مرحله علاوه بر بررسی قطر نانوالیاف، انحراف معیار، میانگین حفرات و تخلخل، نتایج آزمون کشش نیز به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

۴-۲ بررسی خواص ظاهری و شیمیایی نانوالیاف

شکل ظاهری نانوالیاف تولید شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (مدل AIS 2100 ساخت شرکت Seron Technologies کره جنوبی) مشاهده شد. قطر نانوالیاف، انحراف معیار قطر نانوالیاف تولید شده، میانگین حفرات و تخلخل غشا تولید شده با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و نرم افزار Imagej تعیین شد.

برای بررسی اثر بنتونیت در بهبود خواص حرارتی نانوالیاف PVA، آزمون گرما وزن‌سنجی با استفاده از دستگاه تحلیل حرارتی مدل TGA1 ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس انجام شد. به منظور تعیین اثر بنتونیت بر خواص مکانیکی نانوالیاف PVA، آزمون کشش با استفاده از دستگاه استحکام‌سنجی Instron 5566 ساخت هلند انجام شد. برای انجام آزمون کشش هر نانوالیاف، ۳ نمونه در اندازه ۲×۰/۵ سانتی‌متر تهیه و آزمون انجام شد.

خواص شیمیایی غشای تولید شده با استفاده از مقایسه طیف FTIR غشا با بنتونیت و PVA بررسی شد. طیف نمونه‌ها با استفاده از دستگاه FTIR مدل Equinox 55 ساخت کشور آلمان تهیه شد. حضور بنتونیت در نانوالیاف کامپوزیتی تولید شده با استفاده از تحلیل XRD (Philips) پودر پلی‌وینیل‌الکل، بنتونیت و غشای الکتروریسی شده مطالعه شد.

در پژوهش‌های مربوط به بررسی خواص مواد، (EDX) به‌عنوان یکی از مهمترین و پرکاربردترین روش‌های شناسایی است که براساس برهم‌کنش الکترون با ماده کارمی‌کند. نمونه‌های الکتروریسی شده پلی‌وینیل‌الکل و غشای نانوکامپوزیت PVA/ نانوبنتونیت الکتروریسی شده با استفاده از EDX مورد آزمایش قرار گرفت و به کمک این روش، حضور و توزیع بنتونیت در غشا نانوکامپوزیتی تولید شده بررسی شد. درصد عناصر تشکیل دهنده بنتونیت مورد استفاده نیز با استفاده از روش EDX تعیین شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ عناصر تشکیل‌دهنده نانوذرات بنتونیت

کیفیت و کمیت عناصر تشکیل دهنده نانوذرات بنتونیت استفاده شده در تولید نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از EDX مشخص شد. جدول ۱ عناصر تشکیل‌دهنده بنتونیت را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول ۱ مشخص است حدود ۲۰ درصد عناصر تشکیل‌دهنده بنتونیت، سیلیس است. لذا برای تأیید حضور و پراکندگی نانوبنتونیت در نانوکامپوزیت از این عنصر استفاده شد.

جدول ۱ تحلیل عنصری بنتونیت تعیین شده با روش EDX

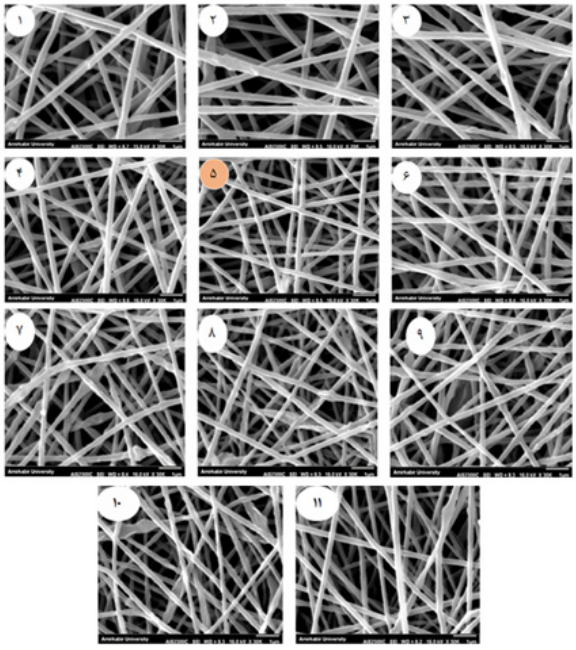
عنصر	درصد وزنی	درصد اتمی
کربن (C)	۷/۱۴	۱۱/۴۳
اکسیژن (O)	۴۹/۰۳	۵۸/۹۳
سدیم (Na)	۱/۱۹	۱/۰۰
منیزیم (Mg)	۲/۱۱	۱/۶۷
آلومینیوم (Al)	۷/۷۷	۵/۵۴
سیلیس (Si)	۲۸/۵۶	۱۹/۵۶
گوگرد (S)	۰/۶۹	۰/۴۱
کلسیم (Ca)	۱/۹۲	۰/۹۲
آهن (Fe)	۱/۵۸	۰/۵۵

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

۲-۳ اثر ولتاژ بر ریزساختار غشای نانوالیاف AVP/ نانوبنتونیت

برای تعیین مقدار ولتاژ بهینه، متغیرهای نرخ تغذیه (۰/۵ ml/h)، غلظت بنتونیت (۵%w/w) و فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع‌آوری (۱۵ سانتیمتر) ثابت در نظر گرفته شد و ولتاژ بین ۷ تا ۱۷ کیلوولت تغییر داده شد. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف به‌دست آمده در ولتاژهای مختلف را نشان می‌دهد. طبق نتایج به‌دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و با استفاده از نرم‌افزار ImageJ قطر میانگین نانوالیاف و تخلخل غشا در ولتاژهای مختلف به‌عنوان پاسخ مورد بررسی قرار گرفت (جدول۲).

برای داشتن نانوالیافی با ریزساختار مناسب، علاوه بر قطر نانو الیاف، نظم و پراکندگی نانوالیاف (انحراف معیار قطر نانوالیاف) نیز موثر است. در ولتاژهای پایین، قطر نانوالیاف بیشتر و در ولتاژهای بالا قطر نانوالیاف کاهش می‌یابد. کمترین میزان قطر نانوالیاف به دست آمده ۱۹۶ nm در ولتاژ ۱٤ kV است. با توجه به انحراف معیار بالای به دست آمده در ولتاژ ۱٤ kV، ولتاژ ۱۱ kV با قطر میانگین ۲۰٤ nm به‌عنوان ولتاژ بهینه



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوالیاف در ولتاژهای مختلف (۷-۱۷ kV) در شرایط ثابت سایر متغیرها در بزرگ‌نمایی ۱۰.

جدول ۲ نتایج حاصل از بهینه سازی نانوالیاف با متغیر ولتاژ

شماره آزمایش	ولتاژ (kV)	تخلخل	قطر میانگین (nm)	انحراف معیار
۱	۷	۰/۴۲۸۵	۲۷۲	۰/۱۱۰۰
۲	۸	۰/۷۳۶۷	۳۱۹	۰/۰۷۶۱
۳	۹	۰/۵۰۳	۲۷۸	۰/۰۸۲۸
۴	۱۰	./۵۷۴۱	۲۳۴	۰/۰۴۶۵
۵	۱۱	./۵۱۹۶	۲۰۴	۰/۰۳۶۹
۶	۱۲	./۳۱۱۸	۲۴۰	۰/۰۴۶۴
۷	۱۳	./۴۰۲۱	۲۱۴	۰/۰۴۸۶
۸	۱۴	./۲۷۷۶	۱۹۶	۰/۰۴۶۲
۹	۱۵	./۲۹۲۵	۲۱۲	۰/۰۴۴۶
۱۰	۱۶	./۲۵۳۹	۲۱۵	۰/۰۵۰۲
۱۱	۱۷	./۳۸۴۳	۲۱۶	۰/۰۵۰۵

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

جدول ۳ نتایج حاصل از بهینه‌سازی با متغیر نرخ تغذیه

شماره آزمایش	نرخ تغذیه (mL/h)	قطر میانگین (nm)	انحراف معیار	تخلخل
۱	۰/۲	۲۲۲	۰/۰۳۲۱	۰/۳۳۱۹
۲	**۰/۵**	**۲٦۷**	**۰/۰٤۰۱**	**۰/٤۰۸۰**
۳	۰/۸	۲۷٤	۰/۰۷۰۵	۰/۵۸۵۷
٤	۱	۲٦۵	۰/۰۵۰٦	۰/۳۳۱۳

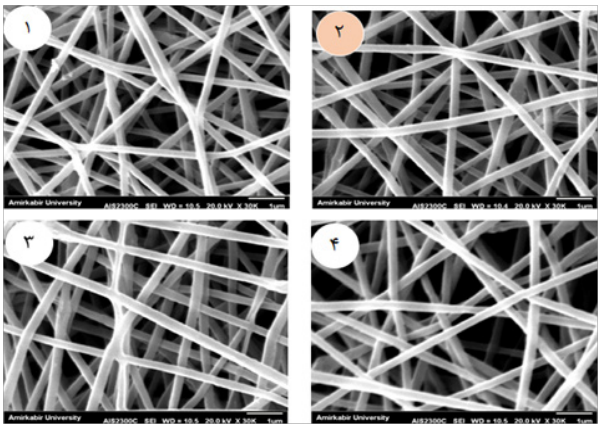
در نظر گرفته شد. در بررسی ریزساختار مناسب غشای نانوالیاف، انحراف معیار کمتر نشان‌دهنده نظم بیشتر در قطرهای نانوالیاف است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در ولتاژهای بالاتر از ۱٤ kV از لحاظ عملکرد ظاهری و ریزساختاری، غشای نانوکامپوزیت حاصل شده کارآمد نیست.

۳-۳ اثر نرخ تغذیه بر ریزساختار غشای نانوالیاف AVP/ نانوبنتونیت

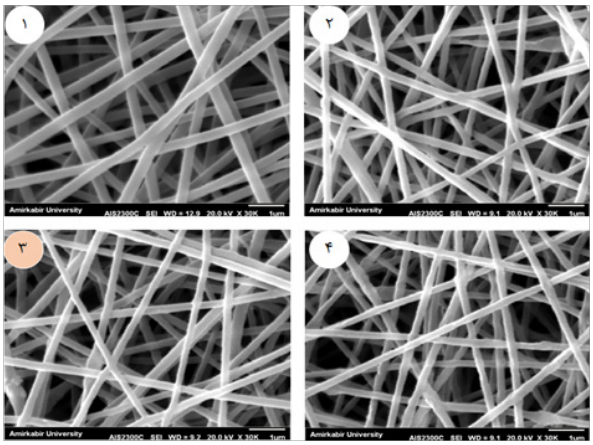
با ثابت نگه داشتن غلظت بنتونیت در (۵%w/w) و ولتاژ ۱۱kV (با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمایش قبل)، نرخ تغذیه متفاوت (mL/h ۱، ۰/۸، ۰/۵، ۰/۲) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به‌دست آمده (جدول۳) نرخ تغذیه mL/h ۰/۲ کمترین قطر و انحراف معیار را دارد اما از لحاظ عملکردی مناسب نبوده و غشای نامتقارن و غیریکنواختی تشکیل می‌هد. بنابراین نرخ تغذیه mL/h ۰/۵با قطر میانگین nm ۲٦۷ به عنوان نرخ تغذیه بهینه انتخاب‌شد (شکل ۲).

۳-۴ اثر غلظت بنتونیت بر خواص مکانیکی و ریزساختار غشای نانوالیافAVP/ نانوبنتونیت

در نهایت پس از ثابت در نظر گرفتن متغیرهای ولتاژ و نرخ تغذیه در مقادیر بهینه به‌دست آمده، متغیرغلظت در محدوده (w/w ۱٤%، ۱۱%، ۸%، ۵%، ۳%، ۲%، ۰) مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف تولید شده را نشان می‌دهد. از آنجایی که افزودن بنتونیت علاوه بر ریزساختار بر خواص مکانیکی غشا نیز اثر می‌گذارد، آزمون کشش هم به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. پس از بررسی نتایج آزمون کشش، میانگین قطر نانوالیاف و اندازه حفرات،



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف مربوط به متغیر نرخ تغذیه (mL/h ۱، ۰/۸، ۰/۵، ۰/۲) با بزرگ‌نمایی ۱۰.



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به غلظت‌های متفاوت بنتونیت با بزرگ نمایی ۱۰.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

جدول ٤ نتایج حاصل از بهینه‌سازی با غلظت های متفاوت نانوبنتونیت

شماره آزمایش	غلظت بنتونیت (w/w ٪)	قطر میانگین (nm)	تخلخل	انحراف معیار	تنش (MPa)
۱	۰	۳۰۸	۰/۸۳۰۸	۰/۰۵۹۲	۶/۴
۲	۲	۲۳۷	۰/۳۷۴۸	۰/۰۴۴۱	۶/۶
۳	۳	۲۴۳	۰/۳۴۳	۰/۰۵۵۱	۷/۶
۴	۵	۲۳۴	۰/۳۸۷۸	۰/۰۵۳۹	۵/۹
۵	۸	۲۲۷	۰/۲۴۶۲	۰/۰۵۰۹	۵/۷
۶	۱۱	۲۷۵	۰/۲۶۶۴	۰/۰۷۳۲	۵/۶
۷	۱۴	۲۱۵	۰/۳۰۱۱	۰/۰۵۱۹	۳/۴

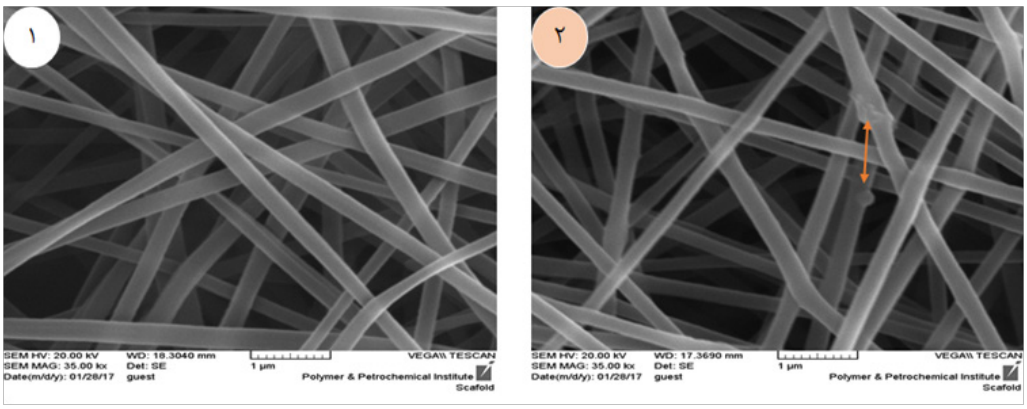
غلظت w/w ٪۳ نانوبنتونیت بهترین نتیجه را نشان داد (جدول ٤). به کارگیری بنتونیت در پلیمر، موجب کاهش قطر میانگین و همچنین کاهش پراکندگی شده است. بر طبق نتایج آزمون کشش در غلظت‌های متفاوت نانوبنتونیت، تنش، تغییر کرده‌است. همان‌گونه که در جدول ٤ مشاهده می‌شود با افزودن بنتونیت به PVA تنش قابل تحمل الیاف تشکیل شده تا غلظت w/w ٪۳ افزایش می‌یابد، افزودن بیشتر از این مقدار باعث کاهش تنش قابل تحمل می‌شود. پلی‌وینیل‌الکل در شرایط بدون نانوبنتونیت میزان تحمل تنش MPa ٦/٤ را نشان میدهد و در غلظت w/w ٪۳ نانوبنتونیت بیشترین تنش، MPa ۷/٦٥، مشاهده می‌شود. این امر نشان می‌دهد با اضافه کردن نانوبنتونیت به پلیمر، تحمل تنش آن افزایش یافته است.

۵-۳ تولید نانوالیاف کامپوزیتی در نقطه بهینه

۱-۵-۳ بررسی خواص ریزساختاری نانوالیاف

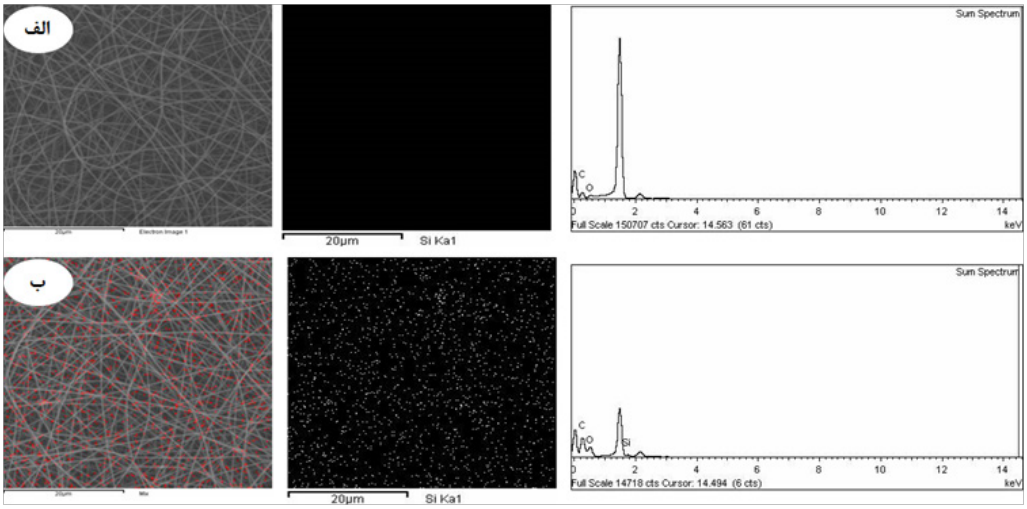
برای تأیید حضور ونحوه توزیع بنتونیت در غشا از SEM و EDX استفاده شد. در شکل ٤ بارگذاری بنتونیت در پلی‌وینیل‌الکل در نانوالیاف با بزرگ‌نمایی ۱ μm به خوبی نمایان است.

به منظور بررسی بارگذاری و توزیع بنتونیت از EDX و نقشه عنصری استفاده شده است. در بنتونیت عنصر سیلیس وجود دارد که توسط EDX قابل شناسایی است. در تصویر EDX نانوالیاف PVA بدون بنتونیت عنصر سیلیس مشاهده نمی‌شود (شکل ۵- الف) اما در تصویر EDX نانوالیاف حاوی بنتونیت، عنصر سیلیس به وضوح قابل مشاهده است (شکل ۵- ب). این موضوع نشان



شکل ٤ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل ۱) نانوالیاف PVA و ۲) نقطه بهینه PVA /نانوبنتونیت در بزرگ‌نمایی ۳۵.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی و EDX: الف) پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده؛ ب)PVA /نانوبنتونیت (نقاط قرمز رنگ نشان‌دهنده نانو بنتونیت است).

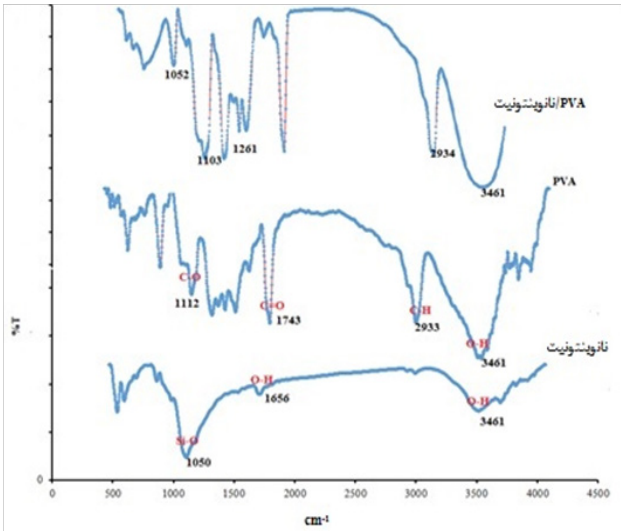
دهنده بارگذاری بنتونیت در PVA است. در شکل ۵-ب پراکندگی و توزیع یکنواخت بنتونیت در نانوالیاف به خوبی قابل مشاهده است.

۲-۵-۳ تعیین ویژگی‌های شیمیایی نانوالیاف

مطابق شکل ٦ در طیف FTIR مربوط به بنتونیت سه قله واضح مشاهده می‌شود که عبارتند از قله مشاهده شده در $1050\ cm^{-1}$ که مربوط به گروه عاملی Si-O است [۲۲]؛ قله $1656\ cm^{-1}$مربوط به گروه عاملی O-H که به آب موجود در نمونه بستگی دارد و قله $3461\ cm^{-1}$ که مربوط به گروه عاملی O-H است [۲۳].

در طیف FTIR مربوط به PVA عمده قله‌ها مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و استات است. بزرگترین پیوندبین ۳۰٤۰ تا ۳٦۷۳ (قله $3461\ cm^{-1}$) مربوط به گروه‌های عاملی O-H است که ممکن است به‌صورت آزاد یا به‌صورت پیوند با مولکول وجود داشته باشند. قله $2933\ cm^{-1}$ مربوط به گروه الکیل (C-H) در پلی‌وینیل‌الکل است. قله در ۱۷٤۳ مربوط به C=O و C-O گروه استات است [۲۵,۲٤]. بقیه قله‌ها شدت کمتری دارند. قله $1112\ cm^{-1}$ نیز مربوط به پیوند C-O است.

در طیف PVA/ نانوبنتونیت در مقایسه با PVA خالص در چند قله تغییراتی مشاهده می‌شود. قله‌های ۱۲٦۱، ۱۱۰۳ و $1052\ cm^{-1}$ بزرگ‌تر و مشخص‌تر نسبت به طیف PVA دیده می‌شود. قله $1052\ cm^{-1}$ و ۱۱۰۳ در حقیقت تلفیق دو قله PVA و نانوبنتونیت است و باعث قوت قله در ترکیب آن‌ها شده است. در عوض طیف $856\ cm^{-1}$ کوتاهتر شده است. به‌طور کلی تغییرات مشاهده شده در طیف، نشاندهنده ترکیب کامل و خوب نانوبنتونیت با PVA است [۲٤]. در این طیف قله $1103\ cm^{-1}$ و $1261\ cm^{-1}$ نشان دهنده C-O گروه استات است.



شکل ٦ تحلیل FTIR ترکیب‌های نانوبنتونیت، PVA و نانوالیاف PVA/ نانوبنتونیت

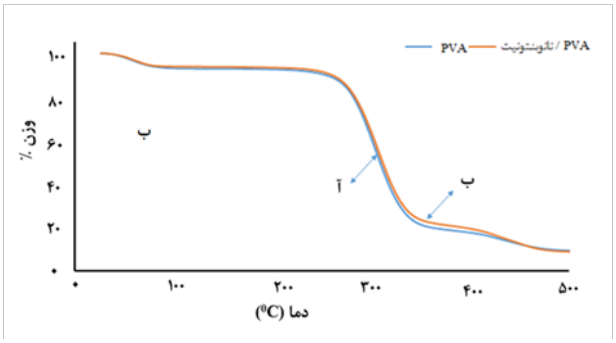
[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

۳-۵-۳ تحلیل حرارتی

در شکل ۷ تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل و غشای نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل/نانوبنتونیت نشان داده شده است. نمودار تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده کمی زیر نمودار تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده به همراه نانوبنتونیت قرار گرفته است. با توجه اینکه مقدار بنتونیت در نانوکامپوزیت خیلی کم است اختلاف تجزیه حرارتی این دو خیلی کم و ناچیز است. از دمای ۲۲۵ °C مقاومت حرارتی بالاتر نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل/ نانوبنتونیت نسبت به پلی‌وینیل‌الکل خالص به وضوح در شکل قابل تشخیص است. در پلی وینیل الکل خالص در دمای ۱۲۰°C، ۹۲/۹۹ % از ماده باقی مانده است. در این دما میزان ماده باقی‌مانده پلیمر به همراه نانوبنتونیت ۹۳/۹٤% است. در دمای ۳۸۰°C در مورد PVA الکتروریسی شده میزان ماده باقی مانده ۱۸/٤۸ % و در نانوکامپوزیت PVA/ نانوبنتونیت الکتروریسی شده این میزان ۲۰/۷۸ % است. اما در دمای ۵۰۰ درجه میزان ماده باقی‌مانده در هر دو نمونه تقریباً یکسان است. این نتایج نشان می‌دهد که افزودن مقدار کم بنتونیت به PVA تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر پایداری حرارتی آن ندارد.

۳-۵-۴ نتایج DRX

تحلیل XRD مطابق شکل ۸ در بازه ۲θ، °۵۰-۵ انجام شده است. قله‌های شاخص نانوبنتونیت در بازه (۲θ) °۹-۳ [۱۳] و پلیمر پلی‌وینیل‌الکل (۲θ) ۱۹/۰۳ است.

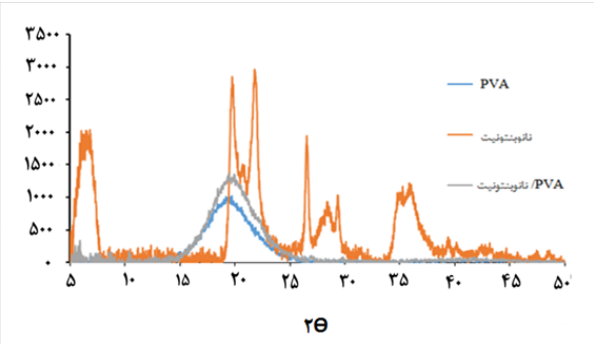


شکل ۷ نمودار تحلیل حرارتی :آ) پلی‌وینیل‌الکل و ب)PVA/ نانوبنتونیت

این دو قله شاخص در نمونه PVA/نانوبنتونیت مشاهده می‌شود. این موضوع نشان‌دهنده تلفیق مناسب PVA و بنتونیت در نانوالیاف است. زمانیکه نانوبنتونیت به‌همراه پلی‌وینیل‌الکل، الکتروریسی می‌شود حالت بلوری نانوبنتونیت که در نانوبنتونیت تنها وجود دارد از بین رفته است و این موضوع نشان دهنده این است که نانوبنتونیت به‌خوبی پراکنده شده و از توزیع مناسبی برخوردار است [۲٦,۱۲].

۴ نتیجه گیری

غشای نانوکامپوزیت الکتروریسی شده PVA/ نانوبنتونیت برای بهبود خواص مکانیکی و قطر نانوالیاف تهیه شد. به منظور تولید بهترین نانوالیاف کامپوزیتی، سه متغیر ولتاژ، نرخ تغذیه و غلظت بنتونیت با روش یک متغیر در زمان بهینه‌سازی شدند. از بین ولتاژهای ۷ تا ۱۷ کیلوولت، ولتاژ ۱۱ kV با قطر میانگین ۲۰٤ nm و انحراف معیار کمتر و داشتن عملکرد ظاهری و ریزساختاری مناسب به‌عنوان ولتاژ بهینه انتخاب شد. در ادامه، نرخ تغذیه ۰/۵ mL/h با قطر میانگین ۲٦۷ nm، تخلخل بیشتر و یکنواختی بهتر نسبت به سایر نرخ‌های تغذیه به عنوان بهینه در نظر گرفته شد. نانوبنتونیت در غلظت‌های متفاوت بررسی و آزمون کشش انجام شد. برطبق نتایج به‌دست آمده با افزایش غلظت، تحمل تنش افزایش می‌یابد و در غلظت ۳% w/w بیشترین تحمل تنش مشاهده شد و با افزایش بیشتر غلظت، تحمل تنش روند



شکل ۸ نتایج تحلیل XRD مربوط به PVA، نانوبنتونیت، PVA/ نانوبنتونیت

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

نزولی به خود می‌گیرد. حضور نانوبنتونیت و پراکندگی یکنواخت آن در نمونه‌ها با مشخص کردن عنصر Si (به عنوان عنصری که در بنتونیت وجود دارد) در EDX تأیید می‌شود. تحلیل طیف FTIR، و تحلیل XRD نیزحضور بنتونیت در غشای کامپوزیتی پلی‌وینیل‌الکل/نانوبنتونیت را تأیید می‌کنند. به‌منظور بررسی مقاومت حرارتی غشا کامپوزیتی، تحلیل حرارتی انجام شد و نشان داد که دمای تجزیه نانوالیاف کامپوزیت PVA/نانوبنتونیت نسبت به نانو الیاف PVA خالص تفاوت چندانی ندارد. بهبود خواص مکانیکی و تخلخل مناسب غشای تولیدشده نشان می‌دهد که غشای نانوکامپوزیت PVA/نانوبنتونیت، قابلیت استفاده در فرایندهای تصفیه آب را دارد.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

مراجع

1- Klabunde K.J. & Richards R.M., Nanoscale Materials in Chemistry, John Wiley & Sons Inc., Canada, 2009.

2- Qin X.H. & Wang S.Y., Filtration Properties of Electrospinning Nanofibers, Journal of Applied Polymer Science, 102, 1285-1290, 2006.

3- Yoon K., Kim K., Wang X., Fang D., Hsiao B.S. & Chu B., High Flux Ultrafiltration Membranes Based on Electrospun Nanofibrous PAN Scaffolds and Chitosan Coating, Polymer, 47, 2434-2441, 2006.

4- Barate R.S. & Ramakrishna S., Nanofibrous Filtering Media: Filtration Problems and Solutions from Tiny Materials, Membrane Science Journal, 296: 1-8, 2007.

5- Xue J., Xie J., Liu W. &Xia Y., Electrospun Nanofibers: New Concepts, Materials, and Applications, Acc Chem Res., 50, 1976-1987, 2017.

6- Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M. & Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, Composites Science and Technology, 63, 2223-2253, 2003.

7- Patra S.N., Bhattacharyya D., Ray S., & Easteal J., Electrospun Poly(Lactic Acid) Based Conducting Nanofibrous Networks, IOP Conf. Ser.: Material Science Engineering, 4, 012020, 2009.

8- Beachley V. & Wen X., Polymer Nanofibrous Structures: Fabrication, Biofunctionalization, and Cell Interactions, Progress in Polymer Science, 35, 868-892, 2010.

9- Deitzel J., Kleinmeyer J., Harris D. & Tan N.B., The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, Polymer, 42, 261-272, 2001.

10- Islam S., Rahaman S. & Hyun Yeum J., Electrospun Novel Super-Absorbent Based on Polysaccharide–Polyvinyl Alcohol–Montmorillonite Clay Nanocomposites, Carbohydrate Polymers, 115, 69-77, 2015.

11- Beachley V. & Wen X, Polymer Nanofibrous Structures: Fabrication, Biofunctionalization, and Cell Interactions, Progress in Polymer Science, 35, 868-892, 2010.

12- Lee H.W., Karim M.R., Ji H.M., Choi J.H., Ghim H.D., Park S.M. & Oh W., Electrospinning Fabrication and Characterization of Poly (vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanofiber Mats, Journal of Applied Polymer Science, 113, 1860–1867, 2009.

13- Günister E., Pestreli D., ÜnlüC H., Atıcı O. & Güngör, N., Synthesis and Characterization of Chitosan-MMT Biocomposite Systems, Carbohydrate Polymers, 67, 358–365, 2007.

14- Miao S., Liu Z., Han B., Zhang J., Yu X., Du J. & Sun Z., Synthesis and Characterization of TiO_2–Montmorillonite Nanocomposites and Their Application for Removal of Methylene Blue, Journal of Materials Chemistry, 16, 579–584, 2006.

15- Vaia R.A., Ishii H. & Giannelis E.P., Synthesis and Properties of Two Dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Metls in Layered Silicates, Chemistry of Materials Journal, 5, 1694-1696, 1993.

16- Thuc C.H., Grillet A.C., Reinert L. & Ohashi F., Separation and Purification of Montmorillonite and Polyethylene Oxide Modified Montmorillonite from Vietnamese Bentonites, Applied Clay Science, 49, 229–238, 2010.

17- Park J.H., Lee H.W., Chae D.K., Oh W., Yun J.D., Deng Y., Yeum J.H., Electrospinning and Characterization of Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Oligosaccharide/Clay Nanocomposite Nanofibers in Aqueous Solutions,Colloid and Polymer Science,287, 943–950, 2009.

18-Islam S., Rahaman S., Yeum J.H., Electrospun Novel Super-Absorbent Based on Polysaccharide–Polyvinyl

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]

Alcohol–Montmorillonite Clay Nanocomposites,Carbohydrate Polymers, 115, 69-77, 2015.

19- Koosha M., Mirzadeh H., Shokrgozar M.A. & Farokhi, M., Nanoclay-Reinforced Electrospun Chitosan/PVA Nanocomposite Nanofibers for Biomedical Applications, RSC Advances, 5,10479–10487, 2015.

20- Charkhi A., Kazemian H. & Kazemeini M., Optimized Experimental Design for Natural Clinoptilolite Zeolite Ball Milling to Produce Nano Powders, Powder Technology, 203, 389–396, 2010.

21- Hyun Yeum J., Hyeung Park J., Kim I.K. & Cheong W., Electrospinning Fabrication and Characterization of Water Soluble Polymer/Montmorillonite/Silver Nanocomposite Nanofibers out of Aqueous Solution, Advances in Nanocomposites – Synthesis, 20, 484-502, 2011.

22- Ślusarczyk C., Biniaś W., Fabia J. & Biniaś D., Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy Studies of PA6/Montmorillonite Composite Fibres. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 15, 64 – 65, 2007.

23Reis E.F.D., Fábia S., Lage A.N., Leite R.C., Heneineb L,G., Vasconcelos W.L., Lobato Z.I.P. & Mansur H.S., Synthesis and Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels and Hybrids for rMPB70 Protein Adsorption, Journal of Materials Research, 9, 185-191, 2006.

24- Peresin M.S., Habibi Y., Zoppe J.O., Pawlak J.J. & Rojas O.J., Nanofiber Composites of Polyvinyl Alcohol and Cellulose Nanocrystals: Manufacture and Characterization, Biomacromolecules Journal, 11, 674–681, 2010.

25- Fang X., Ma H., Xiao S., Shen M., Guo R., Cao X. & Shi X., Facile Immobilization of Gold Nanoparticles into Electrospunn Polyethyleneimine/Polyvinyl Alcohol Nanofibers for Catalytic Applications, Journal of Materials Chemistry , 21 , 4493–4501, 2011.

26- Wang H., Lu X., Zhao Y. & Wang C., Preparation and Characterization of ZnS:Cu/PVA Composite Nanofibers via Electrospinning, Materials Letters, 60, 2480 – 2484, 2006.

[Downloaded from arcpe.modares.ac.ir on 2024-05-17]