

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

سهیلا مهدیزاده^۱، زهرا بیگم 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 و موجب بهبود خواص آن‌ها نسبت به الیاف معمول می‌شود. الکتروریسی روشی نسبتاً ساده و موثر برای سنتز نانوالیاف با قطرهای مختلف است. با تغییر عوامل تأثیرگذار بر فرایند الکتروریسی شامل متغیرهای محیطی، دستگاهی و محلول، می‌توان الیافی با ریزساختار مختلف تولید کرد. پلی‌وینیل 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 ریزساختار و 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 ریزساختار و بیشترین استحکام به دست می‌آید. در این شرایط نانوالیاف تولیدی، قطری برابر ۲۴۳ نانومتر با انحراف معیار ۰/۰۵۵۱ و تحمل کشش ۷/۶۴ 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
پلی‌وینیل الکل
بنتونیت
مونت‌موریلونیت

*مسئول مکاتبات:

z.mokhtari@hsu.ac.ir

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 الکترورسی که از نظر پیشرفت فناوری، مقیاس‌پذیری، تکرارپذیری، سهولت فرایند و کنترل ابعاد الیاف متفاوت هستند [۶]. الکترورسی 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 الکترورسی هستند [۷، ۸]. با تغییر عوامل تأثیرگذار بر الکترورسی، می‌توان نرخ تبخیر حلال، گرہ‌خوردگی 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 گرانیروی 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 [۱۰، ۱۱]. پلی‌وینیل الکل (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 [۱۰، ۱۲]. افزودن مواد و ترکیبات مختلف معدنی به پلیمرها باعث بهبود خواص

آن‌ها می‌شود. کانی‌های معدنی نظیر بنتونیت و ژئولیت 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 [۱۴، ۱۵]. 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 [۱۶، ۱۲، ۱۰]. 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 و غلظت ذرات رس می‌تواند بر واکنش بین رس و پلیمر اثر بگذارد [۱۳]. دلیل اصلی استفاده از بنتونیت در تهیه غشای نانوکامپوزیت، بهبود خواص مکانیکی و حرارتی و کاهش اشتعال‌پذیری است. بنابراین در کامپوزیت‌های پلیمری، بنتونیت با غلظت‌های بین ۱۰-۱٪ به عنوان پرکننده کاربرد دارد [۱۶، ۱۲، ۱۰].

وایا (Vaia) و همکاران نشان دادند که اضافه کردن MMT به نایلون ۶ باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود [۱۵]. در تحقیقی که توسط پارک و لی (Park and Lee) در سال ۲۰۰۹ بر روی کامپوزیت PVA، اتیگوساکارید کیتوزان و MMT با استفاده از روش الکترورسی 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 کاربرد 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 در سال ۲۰۱۵ با پلولان طبیعی، پلی‌وینیل‌الکل و MMT و با روش

سانتریفیوژ شد. رسوب حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شود و برای جلوگیری از جذب رطوبت در دسیکاتور نگهداری شد. برای آماده سازی در غلظت های مورد نظر، نانوبنتونیت در آب دوبار تقطیر به مدت ۱ ساعت هم زده شد، سپس به آن محلول پلیمر پلی وینیل الکل ۷/۵ درصد وزنی اضافه شد و به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C به طور کامل با استفاده از همزن مغناطیسی مخلوط شد تا محلول کاملاً شفاف و یکنواختی حاصل شود [۲۱].

۳-۲ بهینه سازی متغیرهای موثر در الکترورسی

برای سنتز نانوالیاف پلی وینیل الکل و بنتونیت از دستگاه الکترورسی 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 فرایند به عنوان پاسخ بهینه سازی در نظر گرفته شدند.

در ابتدا به منظور تعیین مقدار ولتاژ مناسب، متغیرهای نرخ تغذیه (2 mL/h)، غلظت بنتونیت ($5\text{ w/w}\%$) و فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع آوری (15 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 ($5\text{ w/w}\%$) و ولتاژ بهینه به دست آمده تأثیر تغییرات نرخ تغذیه (1 mL/h ، 0.8 ، 0.5 ، 0.2) 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 ($14\text{ w/w}\%$ ، 11 ، 8 ، 5 ، 3 ، 2 ، 0) مورد بررسی قرار گرفت. از آنجایی که افزودن بنتونیت علاوه بر ریزساختار بر خواص مکانیکی غشا نیز اثر می گذارد، 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.

الکترورسی، کامپوزیت تهیه کردند و خواص حرارتی آن را مورد بررسی قرار دادند. این کامپوزیت در غلظت 5% MMT میزان جذب قابل قبولی در آب مقطر و محلول NaCl نشان داد. علاوه بر این در شرایط بسیار خشک، صفحات کامپوزیتی PULL / PVA / MMT توانستند در مجاورت هوا به مدت یک هفته 43% آب مقطر و 38% آب شور را حفظ کنند. نتایج ایشان نشان داد که اضافه کردن MMT منجر به بهبود پایداری حرارتی، خواص مکانیکی و قدرت جذب و نگهداری آب می شود [۱۸]. در تحقیقی که در سال ۲۰۱۵ توسط کوشا انجام شد، خواص مکانیکی پلی وینیل الکل و کیتوزان الکترورسی شده با MMT و بدون MMT مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ایشان نشان داد افزودن MMT در غلظت های $3\text{ w}\%$ و ۱ به پلیمر پلی وینیل الکل و کیتوزان، باعث بهبود خواص مکانیکی می شود [۱۹].

باتوجه به ویژگی های مثبت پلی وینیل الکل و بنتونیت، کامپوزیت حاصل از آنها، کامپوزیتی پرکاربرد و ارزان با ویژگی های مناسب است. در این تحقیق تهیه نانوالیاف PVA/نانوبنتونیت با روش الکترورسی و بهینه سازی 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 و غلظت بنتونیت با روش یک متغیر در یک زمان تعیین شد.

۲ مواد و روش ها

۲-۱ مواد

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

۲-۲ آماده سازی نانوبنتونیت و محلول الکترورسی

بنتونیت تهیه شده با استفاده از آسیاب گلوله ای با شرایط نسبت ورنی گلوله به پودر برابر با $4/5$ ، نسبت وزنی یک به یک آب به پودر، مدت زمان آسیاب ۳ ساعت و دور چرخش 500 rpm به مقیاس نانو تبدیل شد [۲۰]. برای شستشوی نانوبنتونیت تهیه شده، تعلیق بنتونیت در آب دوبار تقطیر به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت 8000 rpm

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 بتونیت در بهبود خواص حرارتی نانوالیاف PVA، آزمون گرما وزن سنجی با استفاده از دستگاه تحلیل حرارتی مدل TGA 1 ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس انجام شد. به منظور تعیین اثر بتونیت بر خواص مکانیکی نانوالیاف PVA، آزمون کشش با استفاده از دستگاه استحکام سنجی Instron 5566 ساخت هلند انجام شد. برای انجام آزمون کشش هر نانوالیاف، ۳ نمونه در اندازه 0.5×2 سانتی متر تهیه و آزمون انجام شد.

خواص شیمیایی غشای تولید شده با استفاده از مقایسه طیف FTIR غشا با بتونیت و PVA بررسی شد. طیف نمونه ها با استفاده از دستگاه FTIR مدل Equinox 55 ساخت کشور آلمان تهیه شد. حضور بتونیت در نانوالیاف کامپوزیتی تولید شده با استفاده از تحلیل XRD (Philips) پودر پلی وینیل الکل، بتونیت و غشای

الکترورسی شده مطالعه شد.

در پژوهش های مربوط به بررسی خواص مواد، (EDX) به عنوان یکی از مهمترین و پرکاربردترین روش های شناسایی است که براساس برهم کنش الکترون با ماده کار می کند. نمونه های الکترورسی شده پلی وینیل الکل و غشای نانوکامپوزیت PVA/ نانوبتونیت الکترورسی شده با استفاده از EDX مورد آزمایش قرار گرفت و به کمک این روش، حضور و توزیع بتونیت در غشا نانوکامپوزیتی تولید شده بررسی شد. درصد عناصر تشکیل دهنده بتونیت مورد استفاده نیز با استفاده از روش EDX تعیین شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱ عناصر تشکیل دهنده نانوذرات بتونیت

کیفیت و کمیت عناصر تشکیل دهنده نانوذرات بتونیت استفاده شده در تولید نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از EDX مشخص شد. جدول ۱ عناصر تشکیل دهنده بتونیت را نشان می دهد. همان گونه که در جدول ۱ مشخص است حدود ۲۰ درصد عناصر تشکیل دهنده بتونیت، سیلیس است. لذا برای تأیید حضور و پراکندگی نانوبتونیت در نانوکامپوزیت از این عنصر استفاده شد.

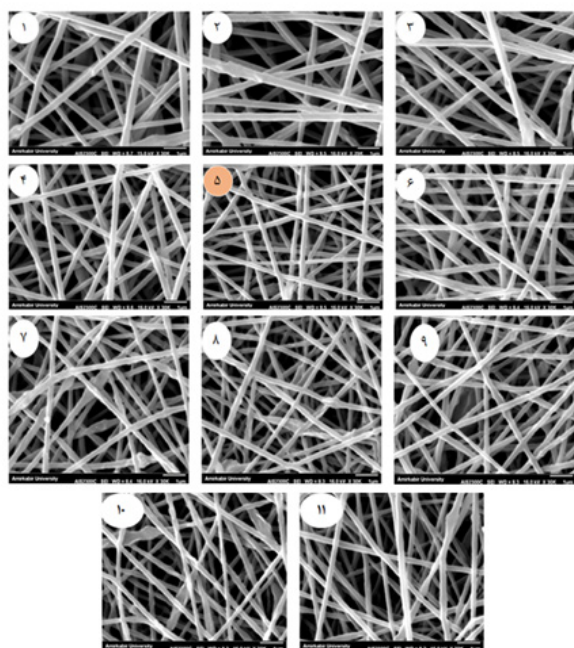
جدول ۱ تحلیل عنصری بتونیت تعیین شده با روش EDX

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

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

برای تعیین مقدار ولتاژ بهینه، متغیرهای نرخ تغذیه (0.5 ml/h)، غلظت بنتونیت ($5\% \text{ w/w}$) و فاصله نوک سوزن تا صفحه جمع آوری (15 سانتیمتر) ثابت در نظر گرفته شد و ولتاژ بین ۷ تا ۱۷ کیلوولت تغییر داده شد. شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف به دست آمده در ولتاژهای مختلف را نشان می دهد. طبق نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و با استفاده از نرم افزار ImageJ قطر میانگین نانوالیاف و تخلخل غشا در ولتاژهای مختلف به عنوان پاسخ مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲).

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 می یابد. کمترین میزان قطر نانوالیاف به دست آمده 196 nm در ولتاژ 14 kV است. با توجه به انحراف معیار بالای به دست آمده در ولتاژ 14 kV ، ولتاژ 11 kV با قطر میانگین 204 nm به عنوان ولتاژ بهینه



شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوالیاف در ولتاژهای مختلف ($7-17 \text{ kV}$) در شرایط ثابت سایر متغیرها در بزرگ نمایی 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	۰/۵۷۴۱	۲۳۴	۰/۰۴۶۵
۵	۱۱	۰/۵۱۹۶	۲۰۴	۰/۰۳۶۹
۶	۱۲	۰/۳۱۱۸	۲۴۰	۰/۰۴۶۴
۷	۱۳	۰/۴۰۲۱	۲۱۴	۰/۰۴۸۶
۸	۱۴	۰/۲۷۷۶	۱۹۶	۰/۰۴۶۲
۹	۱۵	۰/۲۹۲۵	۲۱۲	۰/۰۴۴۶
۱۰	۱۶	۰/۲۵۳۹	۲۱۵	۰/۰۵۰۲
۱۱	۱۷	۰/۳۸۴۳	۲۱۶	۰/۰۵۰۵

جدول ۳ نتایج حاصل از بهینه سازی 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	۲۶۷	۰/۰۴۰۱	۰/۴۰۸۰
۳	۰/۸	۲۷۴	۰/۰۷۰۵	۰/۵۸۵۷
۴	۱	۲۶۵	۰/۰۵۰۶	۰/۳۳۱۳

نامتقارن و غیریکنواختی تشکیل می‌دهد. بنابراین نرخ تغذیه ۰/۵ mL/h با قطر میانگین ۲۶۷ nm به عنوان نرخ تغذیه بهینه انتخاب شد (شکل ۲).

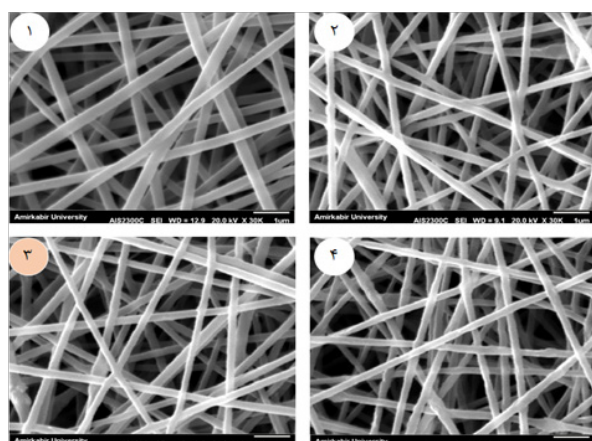
۳-۴ اثر غلظت بتونیت بر خواص مکانیکی و ریزساختار غشای نانوالیاف AVP/نانوبتونیت

در نهایت پس از ثابت در نظر گرفتن متغیرهای ولتاژ و نرخ تغذیه در مقادیر بهینه به دست آمده، متغیر غلظت در محدوده (۱۴ w/w، 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 بتونیت علاوه بر ریزساختار بر خواص مکانیکی غشا نیز اثر می‌گذارد، آزمون کشش هم به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. پس از بررسی نتایج آزمون کشش، میانگین قطر نانوالیاف و اندازه حفرات،

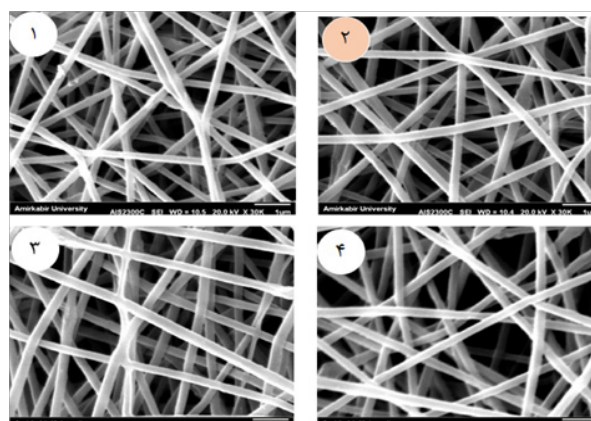
در نظر گرفته شد. در بررسی ریزساختار مناسب غشای نانوالیاف، انحراف معیار کمتر نشان‌دهنده نظم بیشتر در قطرهای نانوالیاف است. همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در ولتاژهای بالاتر از ۱۴ kV از لحاظ عملکرد ظاهری و ریزساختاری، غشای نانوکامپوزیت حاصل شده کارآمد نیست.

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

با ثابت نگه داشتن غلظت بتونیت در (۵ w/w) و ولتاژ ۱۱ kV (با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش قبل)، نرخ تغذیه متفاوت (۱ mL/h، ۰/۸، ۰/۵، ۰/۲) مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج به دست آمده (جدول ۳) نرخ تغذیه ۰/۲ mL/h کمترین قطر و انحراف معیار را دارد اما از لحاظ عملکردی مناسب نبوده و غشای



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به غلظت‌های متفاوت بتونیت با بزرگ‌نمایی ۱۰.



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

جدول ۴ نتایج حاصل از بهینه سازی با غلظت های متفاوت نانوبتونی

شماره آزمایش	غلظت بتونیت (% 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

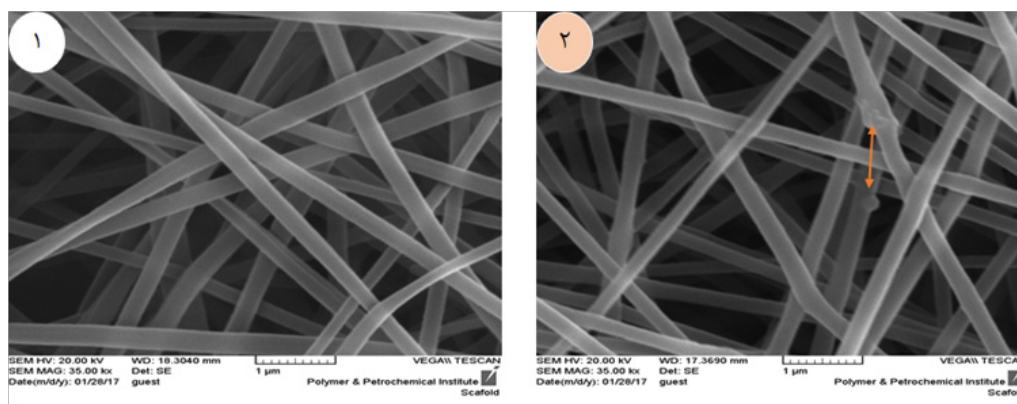
۳-۵ تولید نانوالیاف کامپوزیتی در نقطه بهینه

۳-۵-۱ بررسی خواص ریزساختاری نانوالیاف

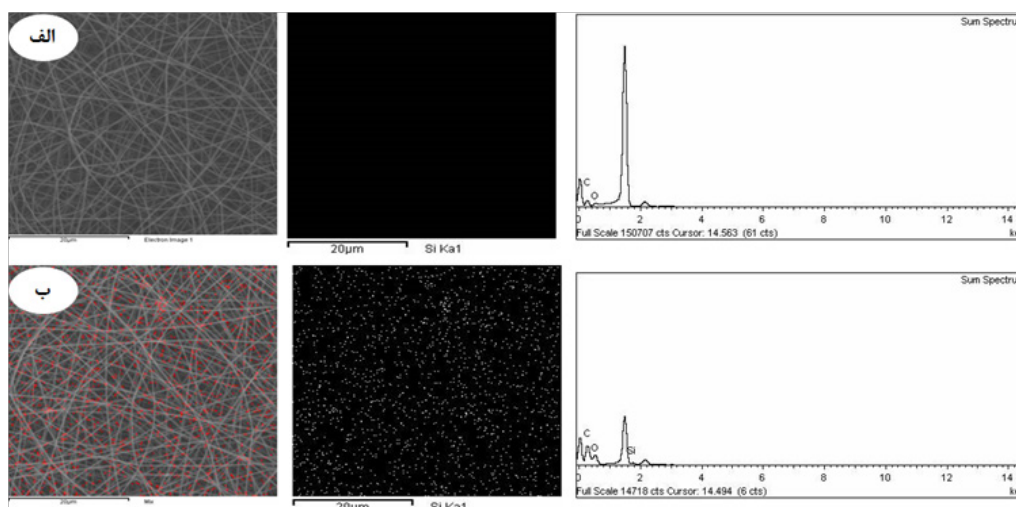
برای تأیید حضور ونحوه توزیع بتونیت در غشا از SEM و EDX استفاده شد. در شکل ۴ بارگذاری بتونیت در پلی وینیل الکل در نانوالیاف با بزرگ نمایی $1 \mu m$ به خوبی نمایان است.

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

غلظت ۳ w/w % نانوبتونیست بهترین نتیجه را نشان داد (جدول ۴). به کارگیری بتونیت در پلیمر، موجب کاهش قطر میانگین و همچنین کاهش پراکندگی شده است. بر طبق نتایج آزمون کشش در غلظت های متفاوت نانوبتونیست، تنش، تغییر کرده است. همان گونه که در جدول ۴ مشاهده می شود با افزودن بتونیت به PVA تنش قابل تحمل الیاف تشکیل شده تا غلظت ۳ w/w % افزایش می یابد، افزودن بیشتر از این مقدار باعث کاهش تنش قابل تحمل می شود. پلی وینیل الکل در شرایط بدون نانوبتونیست میزان تحمل تنش $6/4 MPa$ را نشان می دهد و در غلظت ۳ w/w % نانوبتونیست بیشترین تنش، $7/65 MPa$ ، مشاهده می شود. این امر نشان می دهد با اضافه کردن نانوبتونیست به پلیمر، تحمل تنش آن افزایش یافته است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی شامل (۱) نانوالیاف PVA و (۲) نقطه بهینه PVA / نانوبتونیست در بزرگ نمایی ۳۵.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی و EDX: الف) پلی وینیل الکل الکتروریسی شده؛ ب) PVA/نانوبنتونیت (نقاط قرمز رنگ نشان دهنده نانو بنتونیت است).

PVA دیده می شود. قله 1052 cm^{-1} و 1103 cm^{-1} در حقیقت تلفیق دو قله PVA و نانوبنتونیت است و باعث قوت قله در ترکیب آن ها شده است. در عوض طیف 856 cm^{-1} کوتاهتر شده است. به طور کلی تغییرات مشاهده شده در طیف، نشان دهنده ترکیب کامل و خوب نانوبنتونیت با PVA است [۲۴]. در این طیف قله 1103 cm^{-1} و 1261 cm^{-1} نشان دهنده گروه استات است.

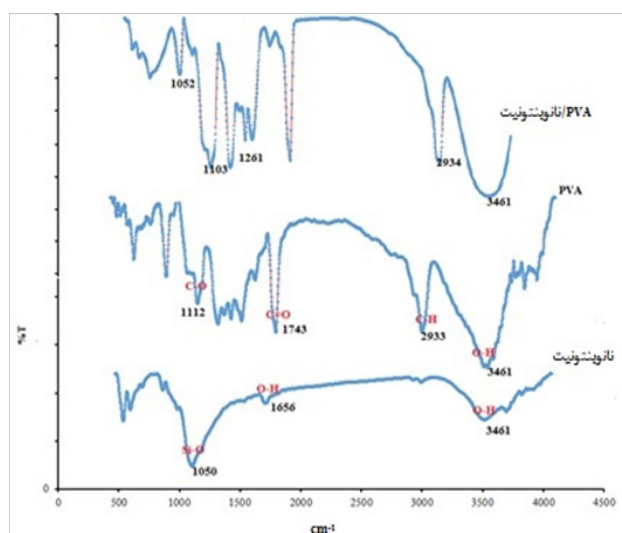
دهنده بارگذاری بنتونیت در PVA است. در شکل ۵-ب پراکندگی و توزیع یکنواخت بنتونیت در نانوالیاف به خوبی قابل مشاهده است.

۲-۵-۳ تعیین ویژگی های شیمیایی نانوالیاف

مطابق شکل ۶ در طیف FTIR مربوط به بنتونیت سه قله واضح مشاهده می شود 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 قله ها مربوط به گروه های هیدروکسیل و استات است. بزرگترین پیوندین 3040 تا 3673 cm^{-1} (قله 3461 cm^{-1}) مربوط به گروه های عاملی O-H است که ممکن است به صورت آزاد یا به صورت پیوند با مولکول وجود داشته باشند. قله 2933 cm^{-1} مربوط به گروه الکیل (C-H) در پلی وینیل الکل است. قله در 1743 cm^{-1} مربوط به C=O و C-O گروه استات است [۲۵، ۲۴]. بقیه قله ها 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 می شود. قله های 1103 ، 1261 و 1052 cm^{-1} بزرگ تر و مشخص تر نسبت به طیف



شکل ۶ تحلیل FTIR ترکیب های نانوبنتونیت، PVA و نانوالیاف 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 به همراه پلی‌وینیل‌الکل، الکتروریسی می‌شود حالت بلوری نانوبنتونیت که در نانوبنتونیت تنها وجود دارد از بین رفته است و این موضوع نشان‌دهنده این است که نانوبنتونیت به خوبی پراکنده شده و از توزیع مناسبی برخوردار است [۲۶، ۱۲].

۴ نتیجه گیری

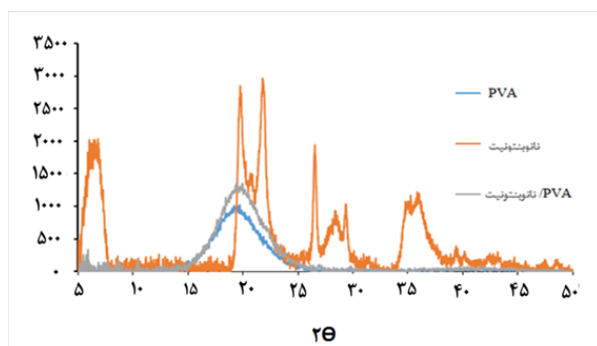
غشای نانوکامپوزیت الکتروریسی شده PVA/نانوبنتونیت برای بهبود خواص مکانیکی و قطر نانوالیاف تهیه شد. به منظور تولید بهترین نانوالیاف کامپوزیتی، سه متغیر ولتاژ، نرخ تغذیه و غلظت بنتونیت با روش یک متغیر در زمان بهینه‌سازی شدند. از بین ولتاژهای ۷ تا ۱۷ کیلوولت، ولتاژ ۱۱ kV با قطر میانگین ۲۰۴ nm و انحراف معیار کمتر و داشتن عملکرد ظاهری و ریزساختاری مناسب به عنوان ولتاژ بهینه انتخاب شد. در ادامه، نرخ تغذیه ۰/۵ mL/h با قطر میانگین ۲۶۷ 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 به دست 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

۳-۵-۳ تحلیل حرارتی

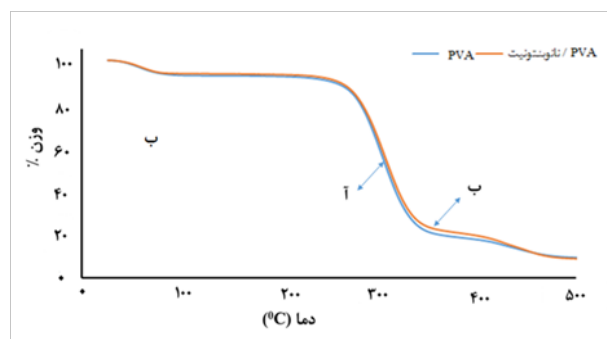
در شکل ۷ تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل و غشای نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل/نانوبنتونیت نشان داده شده است. نمودار تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده کمی زیر نمودار تجزیه حرارتی پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده به همراه نانوبنتونیت قرار گرفته است. با توجه اینکه مقدار بنتونیت در نانوکامپوزیت خیلی کم است اختلاف تجزیه حرارتی این دو خیلی کم و ناچیز است. از دمای 225°C مقاومت حرارتی بالاتر نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل/نانوبنتونیت نسبت به پلی‌وینیل‌الکل خالص به وضوح در شکل قابل تشخیص است. در پلی‌وینیل‌الکل خالص در دمای 120°C ، ۹۲/۹۹ % از ماده باقی مانده است. در این دما میزان ماده باقی مانده پلیمر به همراه نانوبنتونیت ۹۳/۹۴ % است. در دمای 380°C در مورد PVA الکتروریسی شده میزان ماده باقی مانده ۱۸/۴۸ % و در نانوکامپوزیت PVA/نانوبنتونیت الکتروریسی شده این میزان ۲۰/۷۸ % است. اما در دمای ۵۰۰ درجه میزان ماده باقی مانده 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 2θ ، $5-50^{\circ}$ انجام شده است. قله‌های شاخص نانوبنتونیت در بازه (2θ) $3-9^{\circ}$ [۱۳] و پلیمر پلی‌وینیل‌الکل (2θ) $19/03^{\circ}$ است.



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



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

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 می دهد که غشای نانو کامپوزیت PVA/نانوبنتونیت، قابلیت استفاده در فرایندهای تصفیه آب را دارد.

نزولی به خود می گیرد. حضور نانوبنتونیت و پراکندگی یکنواخت آن در نمونه ها با مشخص کردن عنصر Si (به عنوان عنصری که در بنتونیت وجود دارد) در EDX تأیید می شود. تحلیل طیف FTIR، و تحلیل XRD نیز حضور بنتونیت در غشای کامپوزیتی پلی وینیل الکل/نانوبنتونیت را تأیید می کنند. به منظور بررسی مقاومت حرارتی غشا

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- Günster E., Peštreli D., Ünlü C 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 TiO₂-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 Metals 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*

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.

23 Reis E.F.D., Fábila 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 Electrospun 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.