دوازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران
12th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran
senaconf.ir

تهیه و مشخصه یابی نانو الیاف کامپوزیتی الکتروریسی شده PA6/NH_2-MIL101(Fe)

بهاره رضازاده[۱]، سید رضا نبوی*[۱]، عبداله عمرانی[۲]

[۱] گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر

[۱*] گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر srnabavi@umz.ac.ir

[۲] گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر

چکیده

امروزه تولید الیاف در مقیاس نانو (نانوالیاف) مورد توجه پژوهشگران در حوزه‌های مختلف قرارگرفته است. این الیاف دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند که موجب بهبود خواص و عملکرد آن‌ها نسبت به الیاف معمولی می‌شود. در میان روش‌های تولید نانوالیاف، الکتروریسی به عنوان روشی نوین وکارآمد برای تولید آسان این دسته از نانومواد است که دامنه قطر آن‌ها در مقیاس نانو می‌باشد. در این پژوهش برای نانوالیاف کامپوزیتی PA6/NH_2-MIL101(Fe) از الکتروریسی مخلوط NH_2-MIL101(Fe) و PA6 تهیه گردید. در ادامه شناسایی نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از فنون طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR) و میکروسکوپی الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. نتایج حاصل از مشخصه یابی نشان داد که چارچوب فلز-آلی NH_2-MIL101(Fe) با موفقیت سنتز شده و دارای ریخت شناسی شش وجهی دوکی شکل با اندازه متوسط ۱۶۸ نانومتر است. افزودن این نانومواد به PA6 سبب کاهش قطر نانوالیاف و ایجاد شبکه های باریک از نانوالیاف گردید.

واژه‌های کلیدی:

نانوالیاف، الکتروریسی؛ پلی آمید۶؛ چارچوب فلز-آلی؛ NH_2-MIL101(Fe)

۱-مقدمه:

نانوالیاف[1] گستره متنوعی از نانومواد یک بعدی و رشته‌ای شکل هستند که دارای میانگین قطر زیر ۵۰۰ نانومترمی‌باشند(۱). نانو الیاف در دسته‌ی نانو مقیاس‌های تک بعدی قرار دارد و به گروه‌های بسیار متنوعی تقسیم می‌شوند که به مهم‌ترین آن‌ها، یعنی نانو الیاف کربنی، نانو الیاف پلیمری و نانو الیاف معدنی می‌توان اشاره کرد. این الیاف به دلیل داشتن خواص متفاوت در زمینه‌ی انرژی و محیط زیست مورد استفاده می‌باشد. تاکنون از روش‌های مختلفی برای تولید نانو الیاف استفاده شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به کشش، خود مونتاژ مولکولی، سنتز از قالب و روش‌های حرارتی مانند جداسازی فاز و روش الکتروریسی اشاره کرد(۲).

در میان روش‌های تهیه نانوالیاف، الکتروریسی[2]تنها روشی است که اجازه می‌دهد تا تولید نانو الیاف پلیمری مستمر فراهم شود(۳). از این رو یکی ازکارآمدترین فناوری‌هایی می‌باشد که پیشرفت قابل توجهی در ساخت نانو الیاف داشته است(۴). الکتروریسی یک روش ساده و ارزان برای تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های مواد پلیمری، سرامیکی یا محلول‌های کامپوزیتی متشکل از پلیمر و نانوذرات در مقیاس انبوه است که در این فرآیند می‌توان با کنترل دقیق شرایط و ویژگی‌های محلول پلیمر ساختارهای بسیار متخلخل نانومتری با مساحت سطح بالا تولید کرد. پلی آمید۶[3]با نام های تجاری نایلون[4]یا پلی کاپرولاکتام [5]نیز شناخته می‌شود. این ترکیب از پرکاربردترین پلی آمیدها در سطح جهان است که از پلیمریزاسیون حلقه باز کاپرولاکتام [6]سنتز می‌شود(۵). استحکام در دمای بالا، مقاومت در برابر سایش، اشتعال پذیری پایین ، ویسکوزیته بسیار کم و قابلیت جذب حلال قطبی از جمله خواص PA6 است که آن را به ماده ای کارآمد تبدیل کرده است. نانوالیاف الکتروریسی شده از پلی آمید۶ دارای خواص مکانیکی بسیار مطلوب بوده و قابلیت استفاده در کاربردهای متنوع را دارد(۶).

نانو الیاف الکتروریسی شده اگرچه دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند اما سطح ویژه و تخلخل این مواد در مقیاس نانوکم است لذا کاربرد آنها را در فرایندهایی نظیر جذب سطحی و فیلتراسیون گازها محدود می‌کند. این عیب را می‌توان با افزودن مواد متخلخل نظیر چارچوب های فلز-آلی[7]مرتفع نمود. MOF ها از اتصال یک هسته فلزی به لیگاند های آلی ساخته می‌شوند. این ترکیبات، دسته‌ای از مواد ریز متخلخل[8]هستند که دارای سطح ویژه بالابوده و در مطالعات بسیاری برای بهبود تخلخل نانو الیاف مورد توجه قرار گرفته‌اند . بیش از دوهزار MOF در دهه‌های مختلف شناسایی شده است. بسیاری از MOF ها پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی دارند. MOF ها به دلیل داشتن سطح تخلخل بالا با منافذ کافی و با داشتن ویژگی های شیمیایی خاص گزینه بسیار مناسبی جهت اصلاح خواص شیمیایی و فیزیکی نانو الیاف الکتروریسی شده به شمار می‌رود(۷).MIL[9] یکی از پرکاربردترین MOF ها است که پایداری قابل توجهی در محلول های آبی و در بازه بالایی از pH از خود نشان می‌دهد. چارچوب فلز-آلی NH_2-MIL101(Fe) دارای سطح ویژه بالا و ساختاری مزومتخلخل دارد این ترکیب به علت عامل دار بودن، دارای سازگاری بیشتری با مواد پلیمری است. بنابراین گزینه مناسبی در تهیه نانوالیاف کامپوزیتی به شمار می رود(۸). در این پژوهش ابتدا NH_2-MIL101(Fe) به روش حلال گرمایی تهیه شده و سپس نانوالیاف کامپوزیتی آن با PA6 به روش الکتروریسی تهیه شد.

---

[1] Nanofibers
[2] Electrospinning
[3] Polyamide 6 (PA6)
[4] Nylon
[5] Polycaprolactam
[6] Caprolactam
[7] Metal–organic framework (MOFs)
[8] Microporous
[9] Materials of Institut Lavoisier(MIL)

۲-بخش تجربی

۲-۱ مواد شیمیایی

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه ای برخوردار بودند و بدون آماده سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. از آهن کلرید ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) به عنوان منبع آهن، آمینو ترفتالیک اسید ($NH_2–H_2BDC$) به عنوان لینکر برای سنتز چارچوب فلز آلی استفاده شد. از دی متیل فرم آمید[1] فرمیک اسید و متانول به عنوان حلال ترکیبات شیمیایی استفاده شد.

۲-۲-سنتز NH_2- MIL101 (Fe)

سنتز NH_2-MIL101(Fe) به روش حلال گرمایی طبق دستورالعمل گزارش شده در منابع و با اندکی تغییر انجام شد(۹). برای این منظور در مرحله اولیه نیاز به دو محلول از ترکیبات $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ و $NH_2–H_2BDC$ است. لذا مقادیر $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ۵ mmol و $NH_2–H_2BDC$ ۲٫۴۸mmol به صورت مجزا به DMF ۱۵ mL اضافه شد. سپس دو محلول را مخلوط کرده و در دمای اتاق جهت حصول محلولی همگن با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت هم زده شد. در ادامه محلول به یک اتوکلاو تفلونی با حجم ۱۰۰mL منتقل و به مدت ۲۴ ساعت در آون با دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت. بعد از خنک شدن راکتور به طور طبیعی در دمای اتاق، رسوبات بدست آمده توسط سانتریفیوژ جمع آوری و با DMF و متانول شستشو داده شد. رسوب نهایی به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۲- ۳-شرایط الکتروریسی و تهیه نانو الیاف PA6/ NH_2-MIL101(Fe)

جهت انجام فرایند الکتروریسی ابتدا نیاز است محلولی از ترکیباتی که جهت تهیه نانوالیاف مدنظر هست تهیه شود. بدین منظور ابتدا ۱٫۳۹۴ گرم از PA6 به ۶ mL فرمیک اسید اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. همچنین ۰٫۰۱۴گرم NH_2-MIL101(Fe) به ۱٫۵ mL فرمیک اسید اضافه شد و ۵ دقیقه جهت امواج فراصوت قرارگرفت. سپس محلول را به مدت زمان یک ساعت روی همزن مغناطیسی قرار دادیم. در نهایت محلول آماده شده را در طی چند مرحله به محلول پلی آمید اضافه کرده و ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت، محلول تهیه شده با استفاده از سرنگ ۵ mL در دستگاه الکتروریسی قرار گرفت. شرایط الکتروریسی با دبی ۰٫۶ mL/h ولتاژ ۲۵kV و فاصله نازل تا جمع کننده ۱۷۰ mm با مدت زمان ۸ ساعت بود. برای تهیه نانوالیاف PA6 شرایط مشابه بدون افزودن NH_2-MIL101(Fe) انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

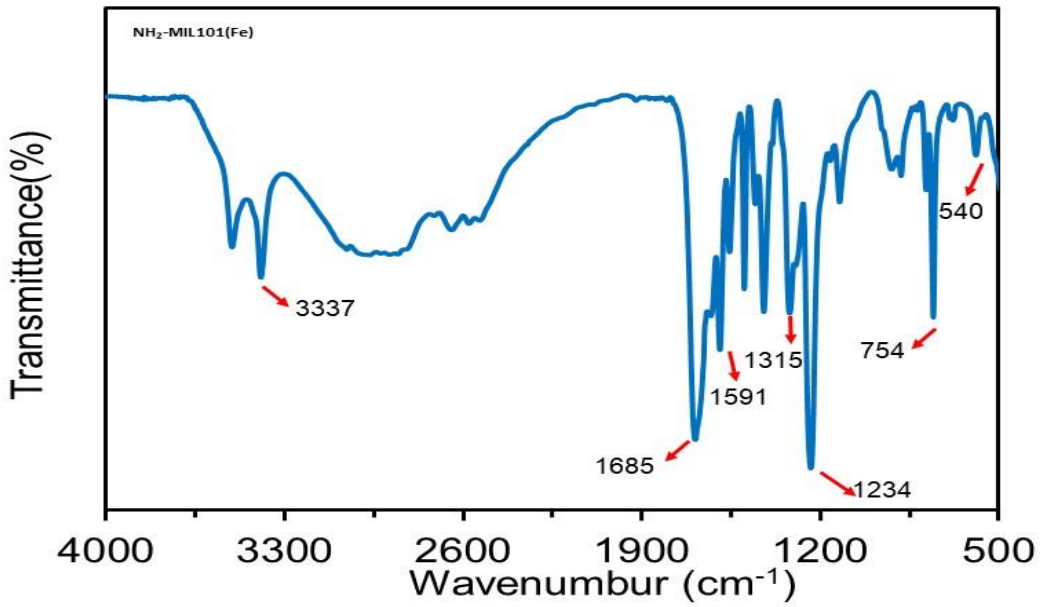
۳-۱ مشخصه یابی NH_2-MIL-101(Fe) و نانوالیاف PA6/ NH_2-MIL101(Fe)

از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه[2](FT-IR) جهت تعیین گروه عاملی و مشاهده پیوندهای درون مولکولی استفاده گردید. شکل ۱ طیف FT-IR نمونه سنتز شده NH_2-MIL101(Fe) را نشان می دهد. با توجه به شکل، پیک جذبی شاخص ۵۴۰ cm^{-1} بیانگر گروه ارتعاشی Fe-O است. همچنین پیک جذبی ۷۵۴ cm^{-1} مرتبط به ارتعاشات خمشی C-H حلقه های بنزن در اتصال دهنده آلی می‌باشد. پیک جذبی ۱۲۳۴cm^{-1} مرتبط با ارتعاشات کششی متقارن از گروه کربوکسیل می‌باشد. پیک جذبی در عدد موجی ۱۳۱۵cm^{-1} مربوط به کشش C-N از گروه آمین می باشد. پیک قوی ۱۵۹۱ cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن C-O از گروه کربوکسیل است که نشان دهنده ی وجود اتصال دهنده ۲-آمینوترفتالیک اسید می باشد(۱۰). همچنین پیک جذبی ظاهر شده در ۱۶۸۵ cm^{-1} بیانگر ارتعاش

---

[1] Dimethylformamide (DMF)
[2] Fourier transform infrared (FT-IR)

کششی C=O از گروه های کربوکسیل که با مراکز فلزی کئوردینه شده است، و پیک‌های جذبی $3337\ cm^{-1}$ بیانگر O-H کششی گروه عاملی هیدروکسیل است(۱۱). حضور پیک مشخصه بیانگر سنتز مطلوب NH_2-MIL101(Fe) است.

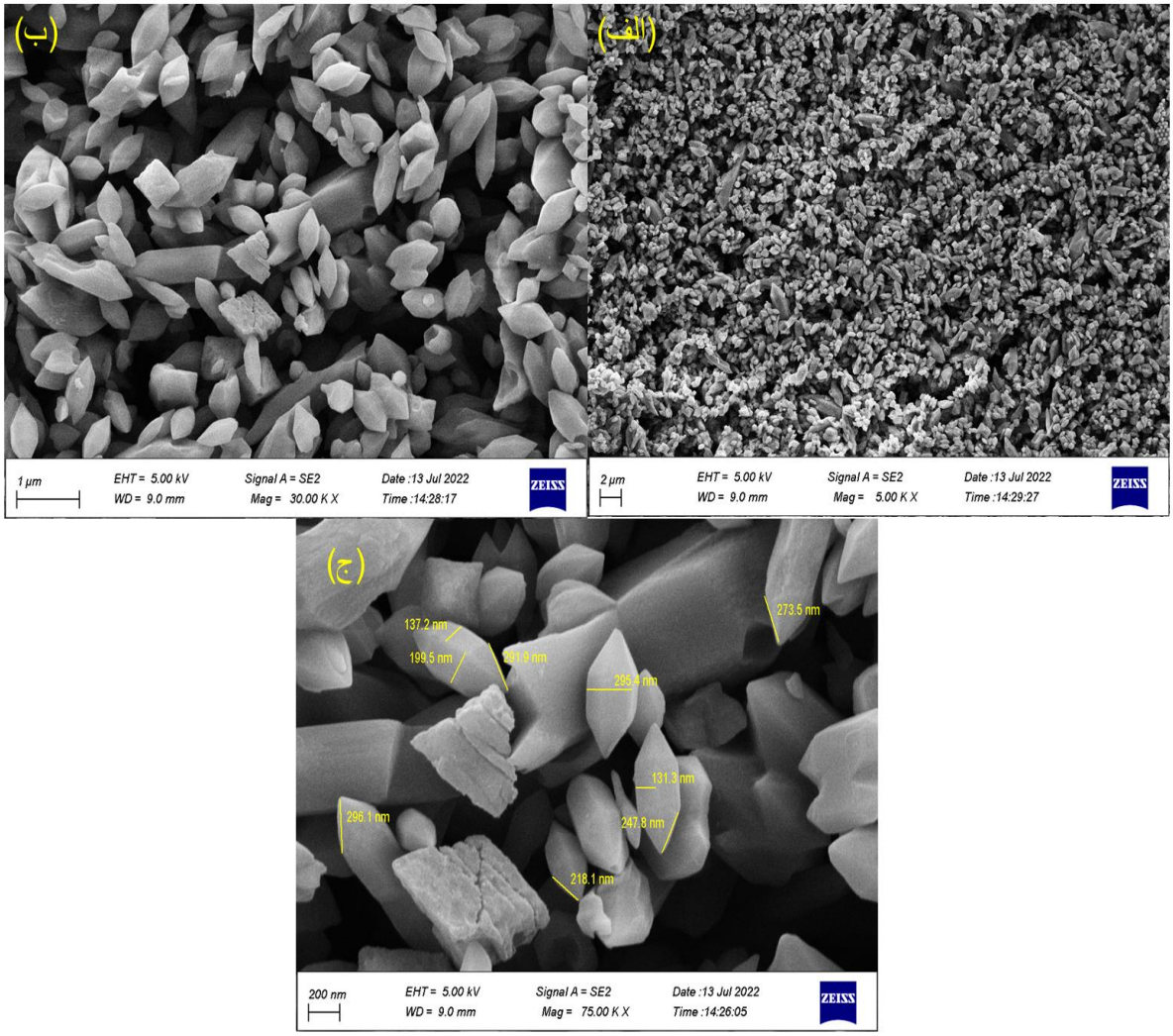


شکل ۱ :طیف FT-IR مربوط به NH_2-MIL101(Fe)

از فن میکرسکوپی الکترون روبشی گسیل میدانی[1](FESEM) جهت شناسایی، تعیین ساختار و مورفولوژی ترکیب سنتز شده و الیاف الکتروریسی شده استفاده شد. شکل ۲ تصاویر FESEM نمونه NH_2-MIL101(Fe) را در سه بزرگنمایی نشان می دهد.

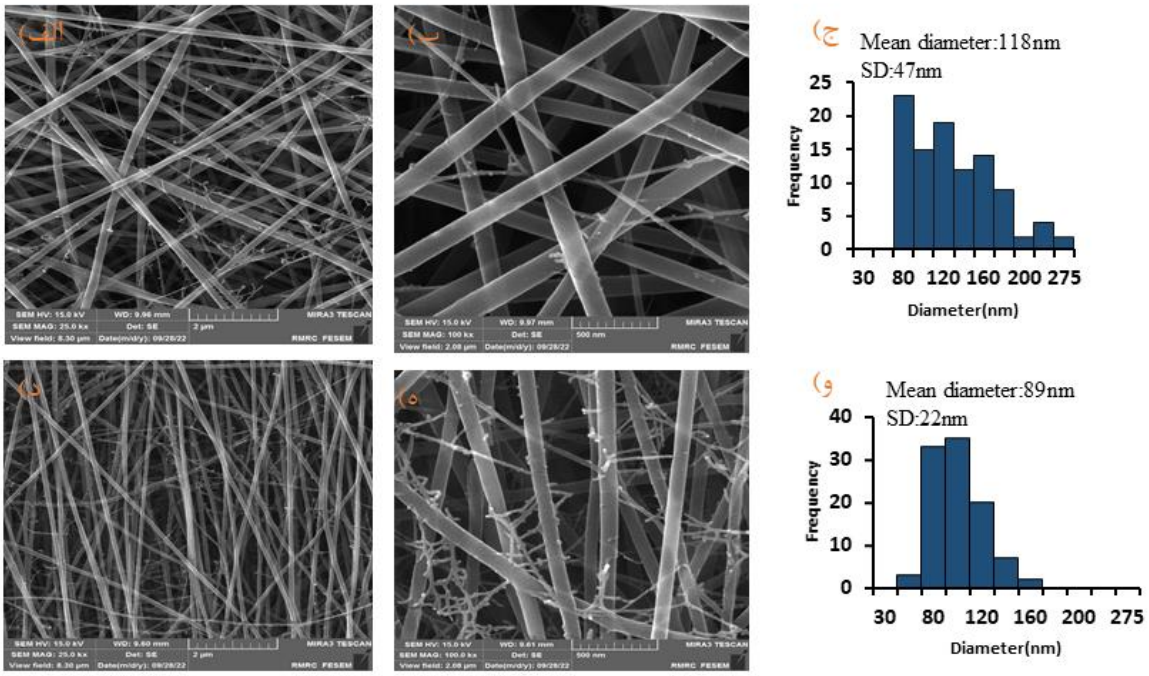
با توجه به شکل کریستال های شش وجهی دوکی شکل NH_2-MIL101(Fe) در تصاویر دیده می شود. وجود کریستالهای تقریبا منظم نشان دهنده سنتز مطلوب چارچوب فلز-آلی مورد نظر است. بعلاوه میانگین اندازه ذرات ۱۶۸ نانومتر می‌باشد(۹).

[1] Field emission scanning electron microscopy (FESEM)



شکل ۲: تصاویر FESEM مربوط به MIL101(Fe) با بزرگنمایی‌های(الف) 5kx (ب) 30kx (ج)75kx.

شکل ۳ تصاویر نانوالیاف الکتروریسی شده PA6 را در دو بزرگنمایی نشان می دهد. نانوالیاف تولید شده دارای یکنواختی مطلوب و میانگین قطر ۱۱۸ نانومتر است. در شکل ۳ (د) و (ه) تصاویر بدست آمده از نانوالیاف کامپوزیتی PA6/NH2-MIL101(Fe) را نشان می دهد. با توجه به شکل نانوالیاف کامپوزیتی ریخت شناسی کمی متفاوت از نانوالیاف PA6 دارد. همچنین ساختار تارمانند بین الیاف بیشتر شده است. با توجه به هیستوگرام، میانگین قطر نانو الیاف الکتروریسی شده PA6 و PA6/ NH_2-MIL101(Fe) به ترتیب ۱۱۸ و ۸۹ نانومتر بوده است. به عبارت دیگر افزودن چارچوب فلز-آلی NH_2-MIL101(Fe) سبب کاهش قطر نانو الیاف PA6 شده است.



شکل۳- تصویر FESEM نانوالیاف PA6 با بزرگنمایی‌های (الف) ۲۵kx (ب) ۱۰۰kx و (ج) نمودار هیستوگرام توزیع اندازه قطر. و نانوالیاف PA6/ NH_2-MIL101(Fe) با بزرگنمایی‌های (د) ۲۵kx (ه) ۱۰۰kx و (و) نمودار هیستوگرام توزیع اندازه قطر

۴- نتیجه گیری

نانوالیاف کامپوزیتی PA6/ NH_2-MIL101(Fe) به روش الکتروریسی تهیه گردید. سنتز موفقیت آمیز چارچوب فلز-آلی NH_2-MIL101(Fe) به روش حلال گرمایی انجام شد. با استفاده از نتایج حاصل از فنون مشخصه یابی سنتز آن تایید شد. حضور چارچوب فلز-آلی در نانوالیاف PA6 سبب کاهش قطر الیاف کامپوزیتی شده و بعلاوه باعث ایجاد شبکه تارعنکبوتی در نانوالیاف نهایی گردید. تصاویر FESEM نشان داد که نانوالیاف کامپوزیتی دارای ریخت شناسی یکنواخت و میانگین قطر ۸۹ نانومتر هستند. با توجه به مطالعات انجام شده می توان گفت که نانوالیاف کامپوزیتی PA6/NH2-MIL101(Fe) پتانسیل کاربرد در زمینه های پزشکی و فرایندهایی نظیر جذب سطحی را دارد.

منابع:

(۱) Zhao K, Kang S-X, Yang Y-Y, Yu D-G. Electrospun functional nanofiber membrane for antibiotic removal in water. *Polymers*. 2021;13(2):226. DOI.
(۲) 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*. 2003;63(15):2223-2253.
(۳) Širc J, Hobzova R, Kostina N, Munzarová M, Juklíčková M, Lhotka M, et al. Morphological characterization of nanofibers: methods and application in practice. *Journal of Nanomaterials*. 2012;2012.
(٤) Toriello M, Afsari M, Shon HK, Tijing LD. Progress on the fabrication and application of electrospun nanofiber composites. *Membranes*. 2020;10(9):204.
(٥) Li X, Miao J, Yin Z, Xu X, Shi H. Polypyrrole-modified Nylon 6 nanofibers as adsorbent for the extraction of two β-lactam antibiotics in water followed by determination with capillary electrophoresis. *Molecules*. 2019;24(12):2198. DOI.
(٦) Khankrua R, Pivsa-Art S, Hiroyuki H, Suttiruengwong S. Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly (lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend. *Polymer degradation and stability*. 2014;108:232-240.
(۷) Wu K-J, Wu C, Fang M, Ding B, Liu P-P, Zhou M-X, et al. Application of metal–organic framework for the adsorption and detection of food contamination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2021;143:116384.
(۸) Liu M, Huang Q, Li L, Zhu G, Yang X, Wang S. Cerium-doped MIL-101-NH2 (Fe) as superior adsorbent for simultaneous capture of phosphate and As (V) from Yangzonghai coastal spring water. *Journal of Hazardous Materials*. 2022;423:126981.
(۹) Taha AA, Huang L, Ramakrishna S, Liu Y. MOF [NH2-MIL-101 (Fe)] as a powerful and reusable Fenton-like catalyst. *Journal of Water Process Engineering*. 2020;33:101004.
(۱۰) Boontongto T, Burakham R. Evaluation of metal-organic framework NH2-MIL-101 (Fe) as an efficient sorbent for dispersive micro-solid phase extraction of phenolic pollutants in environmental water samples. *Heliyon*. 2019;5(11):e02848.
(۱۱) Gao Y, Li S, Li Y, Yao L, Zhang H. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53 (Fe) under visible LED light mediated by persulfate. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017;202:165-174.