

بررسی ساختار الکترونیسی نانوالیاف کامپوزیتی PVDF/FMBO و تعیین فازهای کریستالی آنها

پریسا علی احمدی پور^۱، دادخدا غضنفری^{۲*}، رسول جمشیدی گوهری^۳

۱- دانشجوی دکتری، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۲- استادیار، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

۳- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، واحد بردسیر، دانشگاه آزاد اسلامی، بردسیر، ایران

* نویسنده مسئول: ghazanfari@iau.ac.ir rjgohari@bardsiriau.ac.ir

دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۷/۱، پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۹/۱۶

چکیده

تحقیقات اخیر نشان داده است نانوالیاف بلند و متخلخل به عنوان یکی از ایمن ترین نانو مواد بدلیل تولید قابل کنترل، داشتن سطح ویژه بالا و ساختار ماتریس پیوسته می تواند انتخاب مناسبی به عنوان میزبان، جهت طیف گسترده ای از تحقیقات باشد. در این پژوهش در ادامه مطالعه پیشین نویسندگان، فازهای ساختاری نانوالیافی که توسط ادغام مواد معدنی به ماتریس پلیمری در محدوده صفر تا ۰/۵ از ترکیب پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و نانو- ذرات اکسید دوتایی آهن/منگنز (FMBO) سنتز شده بود بررسی و ویژگی های آنها با توجه به ساختار و مشخصات سطح با استفاده از SEM و TEM تعیین شد. با توجه باینکه گزارش های مربوط به تجزیه و تحلیل فازهای α ، β و γ اغلب بر اساس داده های اندازه گیری شده دارای دیدگاه های متفاوتی است در این تحقیق، با بررسی باندهای ارتعاشی FTIR و مشخصات XRD فازهای ساختاری نانوالیاف الکترونیسی PVDF/FMBO و PVDF ارزیابی و با استفاده از نتایج FTIR به طور خاص با بررسی باندهای ۷۶۲ و ۶۱۲، ۱۲۷۵ و ۱۲۳۴ cm^{-1} و تطابق آن با نتایج XRD و مرور تحقیقات منتشر شده به ترتیب فازهای α ، β و γ متمایز گردید. همچنین نتایج مطالعه موفقیت واکنش مابین ذرات FMBO و نانوالیاف PVDF و تغییرات آن ها را آشکار و مشخص شد ساختار نانوذرات، آمورف که با جایگیری و تجمع آن ها، روی الیاف تنها موجب افزایش قطر آن ها می گردد و بر روی نوع فاز اثر گذار نیست.

واژه های کلیدی: نانوالیاف، پلی وینیلیدین فلوراید، نانوذرات، الکترونیسی، نوع فاز

مقدمه

یک تکنیک آسان و همه کاره در تولید نانوالیاف، همچنین بر روی عملکرد الکتریکی PVDF از طریق فاز β موثر و به طور مستقیم از یک محلول تشکیل می شود (۵، ۶). از دهه ۱۹۹۰ و به ویژه در سال های اخیر، فرآیند الکترونیسی احتمالاً به دلیل بخشی از آن که با توجه به فناوری نانو، می تواند به آسانی فیبرهایی باریک و یا با ساختار پلیمری مختلف با قطرهایی تا زیر میکرون با این فرایند ساخته شود مورد توجه بیشتری قرار گرفته است (۷). تولید نانوفیبر با استفاده از روش الکترونیسی توسط نیروهای الکترواستاتیک و رفتار ویسکوالاستیسیته پلیمر تحت تأثیر قرار می گیرد و دستیابی به قطر و مورفولوژی مورد نظر از طریق کنترل این عوامل امکان پذیر است. مهمترین خصوصیات ساختاری یک نانوفیبر، مورفولوژی آن

مواد پیزوالکتریک به دلیل توانایی آن ها در ارتباط متقابل انرژی مکانیکی با الکتریکی، در زمینه های مختلف کاربردهای الکترومکانیکی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پلی وینیلیدین فلوراید^۱ و مشتقات آن، پلیمرهای پیزوالکتریک نیمه بلوری هستند که دارای کاربردهای بالقوه ای در این زمینه بوده (۱، ۲) و شکل پذیری، انعطاف پذیری و سازگاری زیستی PVDF انتخاب آن را برای کاربردهای مختلف پیشرفته بیشتر تقویت می کند (۳، ۴). در حال حاضر دستگاه های مبتنی بر PVDF در فیلم های تخت یا الیاف یک بعدی وجود دارد و الکترونیسی به عنوان

1- Poly vinylidene fluoride

بدست آید (۱۵). بنابراین استراتژی‌های مختلفی برای دستیابی به فازهای الکتريکی PVDF ایجاد شده که عمدتاً بر توسعه روش‌های پردازش و گنجاندن پرکننده‌های خاص تمرکز دارند. مسئله مهم دیگر این است که برخی از نتایج گزارش شده در مورد شناسایی و تعیین مقدار دو فاز β و γ به دلیل شباهت ساختاری آن‌ها متناقض است. بطور معمول طیف‌سنجی مادون قرمز^۱ و قله‌های پراش پرتو 2X برای شناسایی فازها استفاده می‌گردد (۱۶، ۱۷).

از این رو هدف از این تحقیق بررسی تاثیر نانوذرات اکسید فلز بر ساختار نانوالیاف الکترونیسی مطالعه قبلی است. در مطالعه پیشین به منظور غلبه بر نواقص فن‌آوری جذب و نانو جاذب‌ها، برای دستیابی به آبی سالم، حذف $As(V)$ از طریق جذب از محلول‌های آبی توسط نانوالیاف الکترونیسی و ترکیبی از نانو ذرات FMBO به عنوان جاذب مورد بررسی قرار گرفت (۱۸). در این مطالعه با استفاده از نانوالیاف الکترونیسی PVDF/FMBO و PVDF به بررسی ساز و کار این نانومواد و تاثیر که بر روی فازها و ویژگی‌های نانوالیاف دارند پرداخته شده است. این روش خصوصیات نانوذرات را به راحتی با نانوالیاف ترکیب و فاز پراکنده مواد معدنی، سلکتیوته را به علت ساختار شیمیایی خاص و ماتریس پلیمری پشتیبانی و قدرت مکانیکی را تأمین می‌کند (۱۹). از سوی دیگر دامنه کاربرد این ترکیب‌ها برای برنامه‌های مختلف فنی مانند حسگرهای شیمیایی و تصفیه آب مناسب است (۲۰). نتایج نشان می‌دهد ترکیبی از نانوفیبر الکترونیسی و ادغام عملیاتی نانومواد، یک پلت فرم کارآمد برای جذب یون‌های فلزی است که می‌تواند روش ایده‌آلی برای مقابله با بسیاری از چالش‌های زیست محیطی ناشی از آلودگی فلزات فاضلاب باشد (۸). هم‌چنین جدیدترین یافته‌های تحقیق در مورد استفاده از نانوالیاف‌ها برای کاربردهای بیولوژیکی، مهندسی محیط زیست، بیوتکنولوژی و بیوپزشکی ارائه شده است (۲۱، ۲۲). شناسایی فازهای کریستالی مختلف نانوالیاف با استفاده از تفسیر نتایج FTIR و ارزیابی دقیق نتایج XRD انجام شد.

و هدف ایده‌آل در الکترونیسی کردن یک پلیمر به نانوفیبر، قطرهای سازگار و کنترل شده، سطح بدون برش و نانو-فیبرهای پیوسته و یا تکی مدنظر است و نانوذرات در ماتریس مواد میزبان، ساختار و خصوصیات هر دو نانومواد و ماتریس میزبان را تغییر می‌دهند (۸، ۹).

امروزه نانوکامپوزیت‌های نانوفیبر پلیمری در نتیجه ترکیب بین پلیمرها و پرکننده‌های آلی یا معدنی با خواص بهبود یافته موجب پیشرفت‌های فیزیکی و مکانیکی حاصل از واکنش بین اجزاء پرکننده و ماتریس در مقیاس نانومتری شده است. بنابراین دستیابی به پراکندگی یکنواخت پرکننده‌ها توسط روش‌های مخلوط متعارف بسیار دشوار و فرایند الکترونیسی برای ساخت آن‌ها بسیار مطلوب است (۸). از این رو انتخاب جنس نانوالیاف در افزایش بهره‌وری سیستم، امری مهم و ضروری به نظر می‌رسد و در میان مواد پلیمری قابل دسترس، با توجه به ثبات حرارتی و شیمیایی آن‌ها، هم‌چنین خواص تشکیل‌دهنده نانوالیاف، PVDF به دلیل ثبات این خواص، و مقاومت در برابر خوردگی به عنوان ماده نانوفیبری انتخاب شده است (۱۰).

پلی‌وینیلیدن‌فلوراید یک پلیمر نیمه کریستالی با مقاومت بسیار خوب در برابر مواد شیمیایی و اکسیداسیون و دارای ساختار بلوری چند شکلی با حداقل چهار پلی-مورف، که به دلیل غیرخطی بودن و خواص پیرو و پیزو-الکتريکی آن، مورد توجه قرار گرفته است که در بین آن‌ها فاز قطبی β بالاترین خصوصیات پیزوالکتريک را نشان می‌دهد (۱۱، ۱۲) و دارای سه فاز اصلی α ، β و γ می‌باشد (۱۳). مقدار نسبی هر فاز به شرایط پردازش حرارتی، مکانیکی و الکتريکی مورد استفاده برای ساخت فیلم نازک PVDF وابسته و شرایط تبلور، نوع سازه و به نوبه خود ساختار بلوری آن را تعیین می‌کند (۱۴). فاز α شایع‌ترین شکل بلوری PVDF است که عمدتاً با سهولت بیشتری بدست می‌آید و همیشه ناشی از تبلور مذاب، در هر دمایی است و برای الیافی که از یک محلول مناسب تهیه شده‌اند، در صورت بروز تبخیر در دمای بالاتر از $110^\circ C$ ، این فاز غالب، در دمای بین $70^\circ C$ تا $110^\circ C$ منجر به ایجاد مخلوطی از فاز α و β و در دمای زیر $70^\circ C$ منحصراً فاز β و ممکن است فاز γ با تبلور در دمای نزدیک به دمای ذوب فاز α

1- FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

2- XRD: X-ray diffraction

روش تحقیق

تعیین ویژگی‌های نانوالیاف

مواد، دستگاه‌ها و روش‌ها

مورفولوژی نانوالیاف PVDF/FMBO و ساختار نانوذرات FMBO به ترتیب توسط یک میکروسکوپ الکترونی رومی^۵ و میکروسکوپ الکترونی عبوری^۶ بررسی شد. جهت تجزیه و تحلیل کمی و کیفی فازها، طیف مادون قرمز نانوالیاف PVDF/FMBO و PVDF در محدوده ۱۸۰۰-۶۰۰ با وضوح 2 cm^{-1} با استفاده از دستگاه طیف-سنجی مادون قرمز^۷ بررسی و خصوصیات پراش پرتو X نانو ذرات و نمونه‌های نانوالیاف با استفاده از پراش سنج پرتو X^{λ} در دمای محیط مشخص گردید. اشعه ایکس با تیوپ اشعه مس و با جریان ۳۰ Ma و ولتاژ ۴۰ KV در زاویه 2θ در دامنه ۷۰-۱۵ بدست آمد.

مراحل شناسایی فازهای الکتروریسی α ، β و γ نانوالیاف

گاهی اوقات به دلیل تلاقی پیک‌های α ، β و γ ترکیبی از روش‌های مختلف، امکان شناسایی صحیح فازها را فراهم می‌کند (۲۰). تفسیر دقیق نتایج ارائه شده در این بررسی توسط FTIR و XRD برای شناسایی صحیح فازهای PVDF کافی بود (۲۴، ۲۵).

طیف‌سنجی مادون قرمز

طیف‌های FTIR PVDF موجب تمایز بین اشکال مختلف کریستالی آن می‌شود. با این حال، برخی از نوارهای جذب به دلیل ساختار مشابه زنجیره پلیمری در طول موج-های مشابه و یا اشتراک آن‌ها با فاز آمورف پلیمر به طور همزمان در فازهای β و γ ظاهر می‌گردد (۱۵، ۲۶). بر اساس بررسی‌های انجام گرفته توسط محققین، نوارهای مشخص جذب هر فاز کریستالی برای سه فاز اصلی α ، β و γ PVDF در جدول (۱) خلاصه شده است (۲۷، ۲۸). مطابق این جدول، فاز α -PVDF بدلیل تعداد زیادی نوار جذب منحصر به این فاز به راحتی توسط جذب FTIR

جهت سنتز نانوالیاف، از پلی‌وینیلیدن فلوراید^۱ بدلیل قدرت مکانیکی بالا و ثبات شیمیایی به عنوان ماده اصلی تشکیل‌دهنده نانوالیاف و از پلی‌وینیل پیرولیدون^۲ و دی-متیل فورمامید^۳ به ترتیب به عنوان تشکیل‌دهنده فیلم و حلال و متعلق به شرکت مرک استفاده شد. تمامی محلول‌های پلیمری با استفاده از آب مقطر بدون یون در ظروف شیشه‌ای همراه با همزدن مکانیکی و بستن درب ظروف جهت جلوگیری از تبخیر شدن حلال انجام شد.

نانوذرات FMBO به نسبت ۳:۱ منگنز/آهن (مولار) سنتز و بصورت پودر جهت تهیه یک مخلوط همگن به محلول‌ها اضافه و در مرحله آخر گرانول‌های PVDF به شکل پلت به آرامی به مخلوط اضافه شد. برای جلوگیری از تجمع نانو ذرات و همچنین کمک به حل شدن پلت‌های پلیمری یک همزن مکانیکی بکار گرفته شد.

تهیه محلول‌های پلیمری و ساخت نانوالیاف PVDF/FMBO به روش الکتروریسی

ساخت نانوالیاف، در محدوده ۰-۰/۵ با استفاده از نانوذرات FMBO به نسبت ۳:۱ منگنز/آهن (مولار) و محلول‌هایی با نسبت وزن متفاوتی از پلیمر/نانوذره شامل ۱۳/۹۵، ۱۴/۴۵، ۱۴/۷۵ و ۱۵ درصد وزنی PVDF توصیف شده توسط جمشیدی و همکاران (۱۸) به روش الکتروریسی^۴ انجام شد. کلیه پارامترهای تاثیرگذار نظیر غلظت محلول پلیمری، فاصله نازل تا صفحه جمع‌کننده، ولتاژ، شدت جریان تزریق و سرعت جمع‌کننده بهینه‌سازی و تمامی نانوالیاف در دمای محیط خشک شد.

5- (SEM) (TM 3000, Hitachi, Japan)

6- (TEM) (HT 7700, Hitachi)

7- (FTIR (ATR) (27Bruker, Tensor)

8- (Model D & Advance, Broker)

1- (PVDF, MFCD00084470)

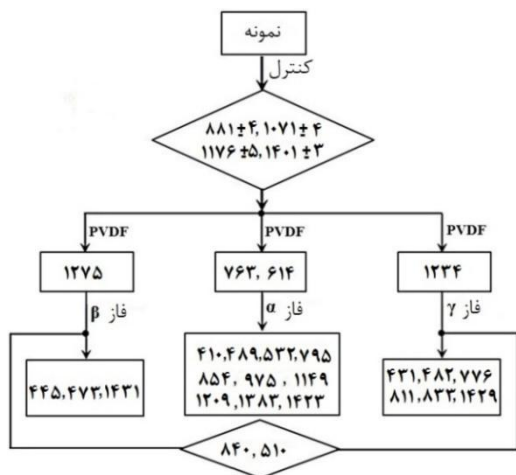
2- (PVP, 5295Millipore)

3- (DMF)

4- (LabScale Electrospinning Machine)

جدول ۲- صفحات کریستالی و زاویه پراش فازهای مختلف PVDF

فاز	۲θ	صفحات کریستالی
α-PVDF	۱۷/۶۶°	(۱۰۰)
	۱۸/۳۰°	(۰۲۰)
	۱۹/۹۰°	(۱۱۰)
	۲۶/۵۶°	(۰۲۱)
β-PVDF	۲۰/۲۶°	(۱۱۰)(۲۰۰)
γ-PVDF	۱۸/۵°	(۰۲۰)
	۱۹/۲°	(۰۰۲)
	۲۰/۰۴°	(۱۱۰)



شکل ۱- دیگرام تشخیص فازهای α, β, γ-PVDF

طیف‌نمایی پراش پرتو ایکس

از نتایج پراش پرتو ایکس نیز برای تعیین فازهای PVDF استفاده شد. هنگامی که پراش پرتو ایکس گرفته می‌شود کلیه فازهای α, β و γ دارای یک پیک قوی حدود ۲۰° هستند، و تنها فازهای α و γ پیک دیگری نزدیک به ۱۸° را نشان می‌دهند که این امر موجب شناسایی آسان آنها از فاز β می‌گردد. به همین ترتیب، فاز β فقط در ۲θ پیکی را در محدوده ۲۰/۲۶° نسبت به مجموع پراش صفحات در (۱۱۰) و (۲۰۰) و در همان منطقه، فاز α پیک‌های شاخصی را در ۱۷/۶۶° و ۱۸/۳۰° به ترتیب نسبت به پراش صفحات در (۱۰۰)، (۰۲۰) و (۱۱۰) و در ۲۶/۵۶°

شناسایی می‌شود (۲۳). در حالی که بسیاری از پیک‌های معمول که در هر سه فاز ظاهر می‌شوند و یا پیک‌های دوتایی با ویژگی‌های مشابه به عنوان مشخصه فاز خاصی طبقه‌بندی نمی‌گردند (۲۷).

همان‌طور که محققین ذکر کرده‌اند، در نمونه‌های مختلف، به دلیل ساختار مشابه زنجیره پلیمری، فازهای β و γ، در محدوده ۸۳۷-۸۴۱ cm⁻¹ جذب برای فاز β و γ بسیار قویتر از فاز α می‌باشد به طوری که باند ۸۴۰ cm⁻¹ مشخصه فاز β و در صورتی که بصورت شانه‌ای از باند ۸۳۳ cm⁻¹ ظاهر شود مربوط به فاز γ است. همچنین در محدوده ۱۴۲۸-۱۴۳۲ cm⁻¹ می‌توان پیک‌های ۱۴۳۱ و ۱۴۲۹ را به ترتیب به عنوان مشخصه فاز β و γ تعیین کرد (۲۷). از سوی دیگر باند ۶۰۰ cm⁻¹ که معمولاً در بسیاری از نمونه‌ها به دلیل شدت پیک در حدود ۶۱۳ cm⁻¹ دیده می‌شود نباید برای توصیف فاز β-PVDF استفاده گردد (۲۷، ۳۰).

جدول ۱- مشخصات طول موج‌های جذب FTIR α-PVDF, β, γ

α طول موج (cm ⁻¹)	β طول موج (cm ⁻¹)	γ طول موج (cm ⁻¹)
۴۰۸	۴۳۱	۴۳۱
۴۸۹	۴۴۰	۴۸۲
۵۳۲	۴۷۳	۵۱۲
۶۱۴	۴۸۵	۷۷۶
۷۶۶	۵۱۰	۸۱۲
۷۹۵	۸۴۰	۸۳۳
۸۵۵	۱۲۷۵	۸۴۰
۹۷۶	۱۲۷۹	۱۲۳۴

به طور کلی مشخص گردیده که باندهای حدود ۷۶۳، ۱۲۷۵ و ۱۲۳۴ cm⁻¹ می‌توانند به طور خاص برای تفکیک و شناسایی فازهای α, β و γ به ترتیب استفاده شوند. بنابراین، روش شناسایی فازهای α, β و γ می‌تواند به صورت شکل (۱) خلاصه شود (۲۷).

که با توجه به ماهیت معدنی بودن این نانوذرات و پراکنده کردن آن‌ها در درون ماتریس پلیمری و تحت تنش الکترونیسی موجب افزایش سطح ویژه الیاف گردیده که منطبق بر تحقیقات ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ است (۳۵).

در الگوی XRD نانوالیاف PVDF (نمودار ب) یک پیک کاملاً پهن در زاویه تفرق 2θ در محدوده ۲۳-۱۵ با قله مشخص در $20/26^\circ$ (۳۰) و $1/36^\circ$ (۱) فاز β را نسبت به مجموع پراش صفحات در (۱۱۰، ۲۰۰) و (۱۰۱، ۰۲۰) مشخص می‌کند. در همان ناحیه، فاز α به ترتیب پیک‌های شاخصی را در $17/66^\circ$ ، $18/30^\circ$ و $26/5^\circ$ نسبت به پراش صفحات در (۱۰۰)، (۰۲۰) و (۰۲۱) ارائه می‌دهد. علاوه بر این، فاز α پیک دیگری را در محدوده ۳۰-۲۹ (۲۸) مربوط به پراش صفحه (۰۲۱) نشان می‌دهد. همچنین چهار قله ضعیف در $33/2^\circ$ ، $38/8^\circ$ ، $41/1^\circ$ (۳۰) و $46/2^\circ$ و 47° (۳۶) به ترتیب مربوط به صفحات (۱۳۰)، (۰۰۲)، (۱۱۱)، (۲۳۰) و (۰۵۰) جهت بازتاب فاز α نیز دیده می‌شود که منطبق بر نتایج جذب FTIR الیاف است.

بنابراین با اطمینان می‌توان قله پیک‌های ایجاد شده در $20/26^\circ$ و $26/5^\circ$ (۳۷) که بیانگر اشاره به مجموع پراش صفحات در (۲۰۰)، (۱۱۰) و (۰۲۱) است به ترتیب به فازهای انحصاری β و α PVDF نسبت داد که مطابق با تحقیقات لی و همکارانش (۲۰۱۹) می‌باشد.

از سوی دیگر حضور یک پیک پهن در $34/5^\circ$ در این شکل (نمودار ج) حاکی از وجود نانوذرات FMBO روی سطح الیاف است که منجر به حذف تعدادی از پیک‌ها در این ناحیه شده به طوری که هیچ پیک شاخص دیگری مشاهده نمی‌شود. همچنین وجود دو پیک مربوط به فاز α و β در $19/9^\circ$ (۳۸) و $20/6^\circ$ (۳۹، ۴۰) و عدم ایجاد پیک جدید بیانگر این است که ساختار به جا مانده بسیار شبیه به الیاف PVDF بوده و همپوشانی گروه‌های عاملی از طریق پیوند هیدروژنی صورت گرفته و احتمالاً می‌توان واکنش قوی بین PVDF و نانوذرات را به ساختار آمورف FMBO و تفاوت الکترونگاتیویته بین اتم‌های دو ماده نسبت داد.

مربوط به پراش صفحه (۰۲۱) ارائه می‌دهد. سرانجام، فاز γ پیک‌های شاخصی را در $18/5^\circ$ ، $19/2^\circ$ و $20/04^\circ$ به ترتیب به صفحات (۰۲۰)، (۰۰۲) و (۱۱۰) اختصاص می‌دهد (۳۰، ۳۱). صفحات کریستالی و زاویه پراش هر یک از فازهای PVDF در جدول (۲) خلاصه شده است (۲۳، ۳۰).

بحث و بررسی

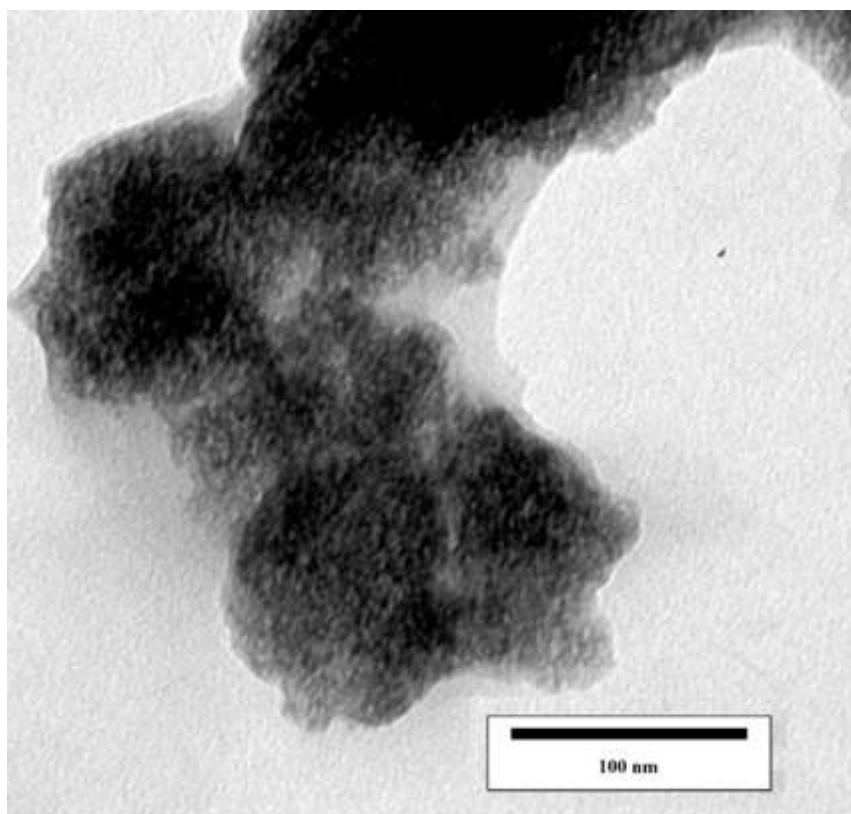
مورفولوژی نانوذرات FMBO و نانوالیاف PVDF/FMBO

شکل (۲) تصویر مشخصات ظاهری نانو ذرات FMBO در مقیاس نانو می‌باشد و به وضوح نشان می‌دهد که نمونه FMBO بدون شکل و بطور متوسط اندازه ذرات آن کمتر از ۴ نانو متر و فاقد هر گونه فاز کریستالی است.

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی رومیزی سطح بالایی نانوالیاف PVDF و بالاترین نسبت PVDF/FMBO را نشان می‌دهد و بیانگر این است که با افزایش نسبت نانوذرات به PVDF از صفر تا ۰/۵ و تجمع آنها به عنوان اثر سینتیکی، موجب افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌گردد به طوری که عوامل ترمودینامیکی و سینتیکی با هم بر روی افزایش ضخامت نانوالیاف بین ۲۷۳-۱۲۴ نانومتر تاثیر دارند (۳۲، ۳۳).

بررسی تصاویر XRD نانوذرات و نانوالیاف سنتز شده

شکل (۴) الگوی پراش پرتو X نانوذرات دوتایی Fe-Mn، نانوالیاف PVDF و PVDF/FMBO-۰/۵ را نشان می‌دهد. در نمودار (الف) این الگو پیک شاخصی در زاویه تفرق 2θ به مقدار $34/5^\circ$ ظاهر گردیده که با ویژگی‌های ذرات FMBO در مطالعه‌ای که توسط ژانگ در سال ۲۰۱۲ انجام داده است همخوانی دارد (۳۴) و بیانگر این است که شکل واقعی اکسید دوتایی آهن/منگنز بصورت آمورف و هیچ پیک بلوری آشکاری شناسایی نمی‌گردد. بعد از اضافه کردن نانوذرات به الیاف (نمودار ج) پیک شاخص مربوط به صفحات نانوذرات هم‌چنان دیده می‌شود



شکل ۲- تصویر مشخصات ظاهری نانوذرات سنتز شده FMBO



PVDF

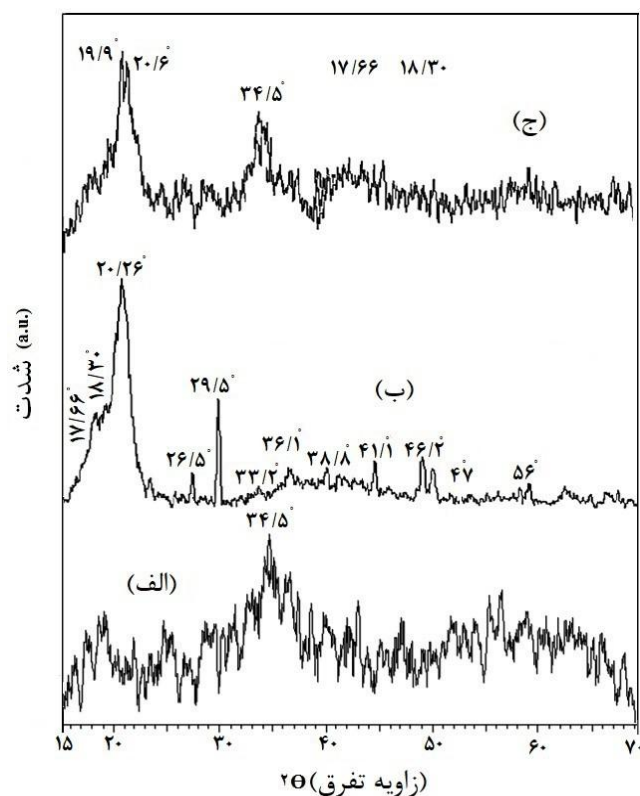
NL D5.3 x10K 10 UM

PVDF/FMBO-0.5

NL D5.3 x10K 10 UM

شکل ۳- تصاویر SEM سطح بالایی نانوالیاف تهیه شده از PVDF و

PVDF/FMBO-۰/۵



شکل ۴- الگوی XRD و شناسایی صفحات کریستالی (الف) نانوذرات FMBO، (ب) نانوالیاف PVDF، (ج) نانوالیاف PVDF/FMBO-۰/۵

بررسی طیف FTIR نانوذرات و نانوالیاف سنتز شده

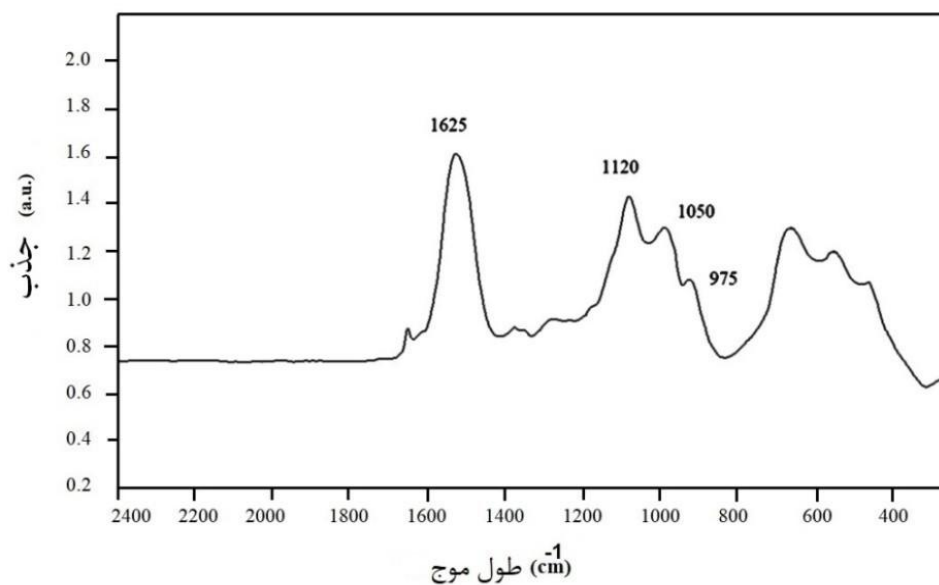
همان‌گونه که در تصویر (۵)، طیف FTIR ذرات FMBO مشاهده می‌شود نوار جذبی در ناحیه 1625 cm^{-1} نمایانگر تغییر شکل مولکول‌های آب و حضور فیزیکی آب جذب شده روی اکسیدها می‌باشد. سه پیک در ناحیه 1120 ، 1050 و 975 cm^{-1} بر اساس مطالعه انجام گرفته توسط گوهری و همکارانش (۲۰۱۳) به ترتیب به گروه‌های Fe-o و کمپلکس‌های آبی Fe-oH نسبت داده می‌شود (۴۱) که با مشخصات ظاهری این نانوذرات که توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری بدست آمده منطبق و بیانگر بدون شکل بودن نانوذرات FMBO و فاقد هرگونه فاز کریستالی است.

در شکل (۶) با بررسی طیف FTIR الیاف PVDF در طول موج‌های $600-1800 \text{ cm}^{-1}$ نوار جذبی در 762 و 613 cm^{-1} (ارتعاش خمشی CF_2) حضور فاز α و سه

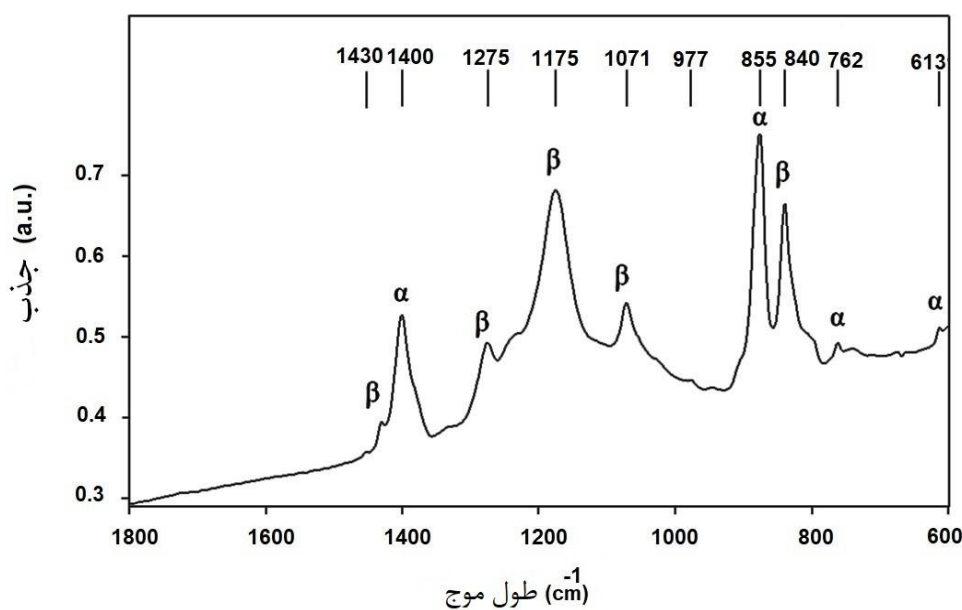
پیک 1071 ، 1175 و 1275 cm^{-1} (ارتعاش کششی گروه C-F) فاز β را بدون حضور پیک انحصاری γ در 1234 (ارتعاش کششی نامتقارن CF_2) مشخص کرد.

همچنین جذب شدید در ناحیه 855 و 1400 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش خمشی درون صفحه‌ای گروه‌های CH_2 - و نشانه فاز α است. علاوه بر این، فاز γ در نوار جذبی 1170 و 1120 cm^{-1} نیز برای الیاف PVDF توسط محققین مشخص و نوار 880 cm^{-1} منسوب به فاز آمورف است که در اینجا مشاهده نمی‌شود (۳۸).

بررسی‌ها نشان می‌دهد نوار جذبی در 840 cm^{-1} به هر دو فاز β یا γ نسبت داده می‌شود که در اینجا بدلیل این‌که بصورت شانه‌ای از نوار جذب 833 cm^{-1} دیده نشده نشانگر فاز کریستالی، β -PVDF است. علاوه بر این، ممکن است نوار جذب 1233 cm^{-1} شاخص فاز γ به دلیل روند آرام تبدیل فاز β به γ که معمولاً در شکل‌گیری الیاف الکترونیسی PVDF رخ می‌دهد (۲۷) ضعیف به نظر برسد که در این تحقیق رخ نداده است.



نمودار ۵- طیف FTIR نانوذرات FMBO



نمودار ۶- طیف FTIR نانوالیاف PVDF و شناسایی فازهای کریستالی

پیک‌ها نوار جذب باریک و بلندتری را که نشان‌دهنده خمش شدید در صفحه CH_2 -است را نشان دادند و همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش درصد نانو ذرات از $1/84$ به $6/98$ ، می‌توان نوار جذب باریک‌تری را با شدت

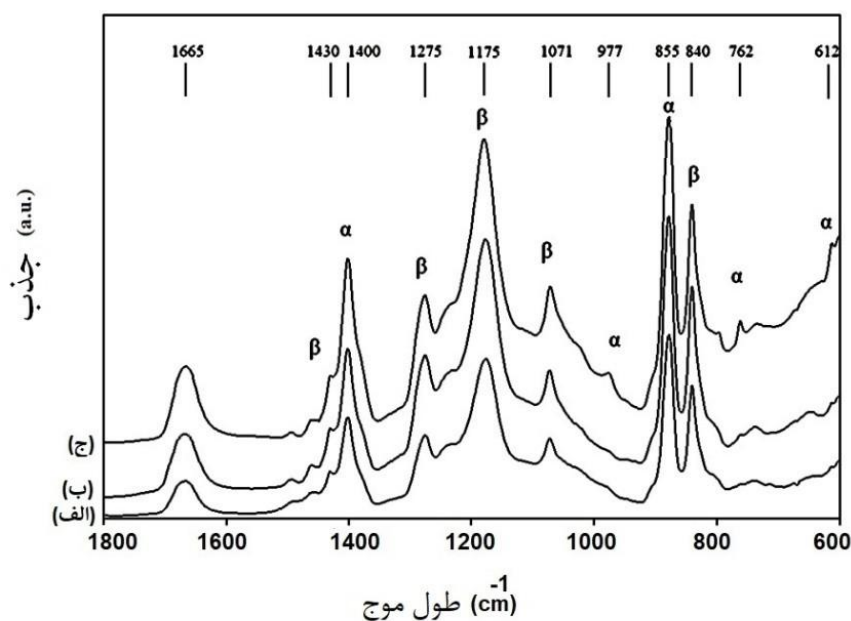
مطابق شکل (۷) با اضافه کردن نانوذرات FMBO در محدوده $0/5-0/125$ و همپوشانی آن‌ها در محدوده مورد نظر بیشترین باندهای جذب برای نانوالیاف $0/5-$ PVDF/FMBO به حالت یکسان باقی ماند. اکثریت

غشاهای کامپوزیتی از نظر عمر طولانی و عملکرد بالا مورد توجه قرار گرفته به طوری که استفاده از این فناوری در صنایع تصفیه آب را می‌توان از مهمترین کاربردهای آن دانست (۴۳). در این تحقیق نانو الیاف الکترورسی و ترکیبی از نانو ذرات FMBO پخش شده درون ماتریس پلیمری که راهکاری موثر برای افزایش کارایی نانو الیاف است سنتز و مورفولوژی و نوع فازهای آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اندازه قطر الیاف و سطح بستر آن‌ها یکنواخت نبوده و نانو الیاف تهیه شده با نسبت وزن PVDF/FMBO-۰/۵ می‌تواند بالاترین قطر الیاف را به میزان ۲۷۳ نانومتر نشان دهد. وجود فاز α و β روی سطح الیاف با بررسی خصوصیات XRD و انطباق آن با طیف FTIR نانوالیاف و سایر تحقیقات انجام شده مشخص شد.

بیشتر مشاهده کرد. همچنین نوار جذب مربوط به قرار گرفتن نانو ذرات FMBO بر روی PVDF در 1665 cm^{-1} نمایان گردید.

از این رو تطابق طیف FTIR حاصل در این شکل با نتایج XRD الیاف، جهت مشخص شدن یک فاز کریستالی قوی به طور خاص، مربوط به دو پیک شاخص در نواحی 762 cm^{-1} و 612 cm^{-1} (ویژگی‌های فاز α) و وجود یک پیک در 840 cm^{-1} و 855 cm^{-1} منحصر به فرد برای فاز β و عدم وجود پیک در 830 cm^{-1} و 1234 cm^{-1} مشخصه فاز γ تایید و مشخص شد که چند فاز قوی α با برخی از آثار فاز β در الیاف PVDF/FMBO وجود دارد.

به طور کلی در حال حاضر استفاده از نانو فیبر الکترورسی جهت حذف یون‌های فلزات سنگین از طریق جذب از آب-های آلوده به عنوان راه حل جدیدی توسط بسیاری از محققین گزارش شده است (۴۲). همچنین به تازگی،



شکل ۷- طیف FTIR نانوالیاف PVDF/FMBO با استفاده از نسبت‌های مختلف (الف) PVDF/FMBO-۰/۱۲۵، (ب) PVDF/FMBO-۰/۲۵، (ج) PVDF/FMBO-۰/۵

نتیجه گیری

دانشگاه علوم و تکنولوژی کرمان به پاس حمایت‌های بی دریغ و انجام امور آنالیزهای مربوطه در اجرای این تحقیق قدردانی می‌نمایند.

حمایت مالی

تحقیق حاضر برگرفته از پایان‌نامه دکتری رشته شیمی آلی بوده و از سوی هیچ مرکز یا موسسه‌ای مورد حمایت مالی قرار نگرفته است.

References

- 1- Liu X, Xu S, Kuang X, Tan D, Wang X. Nanoscale investigations on β -phase orientation, piezoelectric response, and polarization direction of electrospun PVDF nanofibers. *RSC advances*. 2016;6(110):109061-6.
- 2- Qi Y, McAlpine MC. Nanotechnology-enabled flexible and biocompatible energy harvesting. *Energy & Environmental Science*. 2010;3(9):1275-85.
- 3- Rajabi AH, Jaffe M, Arinze TL. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review. *Acta biomaterialia*. 2015;24:12-23.
- 4- Yan J, Liu M, Jeong YG, Kang W, Li L, Zhao Y, et al. Performance enhancements in poly (vinylidene fluoride)-based piezoelectric nanogenerators for efficient energy harvesting. *Nano Energy*. 2019;56:662-92.
- 5- Mokhtari F, Latifi M, Shamshirsaz M. Electrospinning/electrospray of polyvinylidene fluoride (PVDF): piezoelectric nanofibers. *The Journal of The Textile Institute*. 2016;107(8):1037-55.
- 6- Gebrekrstos A, Madras G, Bose S. Journey of electroactive β -polymorph of poly (vinylidene fluoride) from crystal growth to

در این پژوهش، برای دستیابی به اطلاعات بیشتر در مورد تغییرات ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی PVDF/FMBO بر پایه PVDF به عنوان ماتریس پلیمری و نانوذرات FMBO و تعیین فازهای آن‌ها نتایج FTIR و XRD مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج XRD حضور ذرات FMBO را در سطوح نانوالیاف PVDF با نشان دادن پیک شاخصی در ناحیه $34/5^\circ$ تأیید و خاطر نشان کرد که با ویژگی‌های پیک FMBO آمورف مطابقت دارد. بررسی FTIR، تغییرات گروه‌های عاملی ذرات FMBO را بعد از قرار گرفتن آن‌ها روی سطوح نانوالیاف PVDF و همپوشانی آن‌ها را در هر دو ماده، از طریق پیوند هیدروژنی آشکار کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد جایگیری نانوذرات FMBO روی الیاف و تجمع آن‌ها، تنها موجب افزایش قطر و سختی بیشتر سطح آن‌ها می‌گردد و بر روی نوع فاز تأثیرگذار نیست. با توجه باینکه هنوز اطلاعات مشخصی وجود ندارد که چگونه قسمت آمورف PVDF بر طیف XRD و IR تأثیر می‌گذارد بنابراین، بررسی در این مطالعه بر روی فازهای کریستالی، به ویژه بر روی متداولترین آنها (α ، β و γ) متمرکز شد. با بررسی جذب FTIR میزان تبلور فازهای α ، β و γ روی سطح الیاف مشخص و با مقایسه آن‌ها با خصوصیات XRD و انطباق آن‌ها با یکدیگر وجود فاز α و β و عدم وجود فاز γ تأیید گردید. از این رو یافته‌ها و توانمندی‌های تکنولوژی بکار رفته در این تحقیق، نظیر مصرف انرژی کمتر، فرایند ارزانتر و آسانتر نسبت به روش‌های معمول، نشان می‌دهد که نانوالیاف الکترورسی می‌تواند به عنوان گزینه‌ای مناسب برای حذف فلزات سنگین، بهبود کیفیت آب و بهداشت محیط زیست استفاده شود و اخیراً حوزه کاربرد آن از صنعت آب و فاضلاب تا صنایع غذایی و دارویی گسترده شده است.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرمان و

- 15- Gregorio Jr R. Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly (vinylidene fluoride) films prepared at different conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;100(4):3272-9.
- 16- Lopes A, Costa CM, Tavares C, Neves I, Lanceros-Mendez S. Nucleation of the electroactive γ phase and enhancement of the optical transparency in low filler content poly (vinylidene)/clay nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011; 115(37):18076-82.
- 17- Ince-Gunduz BS, Burke K, Koplitz M, Meleski M, Sagiv A, Cebe P. Impact of nanosilicates on poly (vinylidene fluoride) crystal polymorphism: Part 2. Melt-crystallization at low supercooling. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 2010;47(12):1208-19.
- 18- Aliahmadipoor P, Ghazanfari D, Gohari RJ, Akhgar MR. Preparation of PVDF/FMBO composite electrospun nanofiber for effective arsenate removal from water. *RSC Advances*. 2020;10(41):24653-62.
- 19- Shen L, Feng S, Li J, Chen J, Li F, Lin H, et al. Surface modification of polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane via radiation grafting: novel mechanisms underlying the interesting enhanced membrane performance. *Scientific Reports*. 2017;7(1): 1-13.
- 20- Daer S, Kharraz J, Giwa A, Hasan SW. Recent applications of nanomaterials in water desalination: a critical review and future opportunities. *Desalination*. 2015; 367:37-48.
- 21- Nasouri K, Shoushtari AM, Kaflou A, Bahrambeygi H, Rabbi A. Single-wall carbon nanotubes dispersion behavior and its effects on the morphological and mechanical properties of the electrospun design to applications. *Crystal Growth & Design*. 2019;19(9):5441-56.
- 7- Xue J, Wu T, Dai Y, Xia Y. Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications. *Chemical reviews*. 2019;119(8):5298-415.
- 8- Pereao O, Bode-Aluko C, Ndayambaje G, Fatoba O, Petrik L. Electrospinning: polymer nanofibre adsorbent applications for metal ion removal. *Journal of Polymers and the Environment*. 2017;25(4):1175-89.
- 9- Khulbe K, Matsuura T. Removal of heavy metals and pollutants by membrane adsorption techniques. *Applied water science*. 2018;8(1):1-30.
- 10- Hong J, He Y. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination*. 2012;302:71-9.
- 11- Castkova K, Kastyl J, Sobola D, Petrus J, Stastna E, Riha D, et al. Structure-properties relationship of electrospun pvdf fibers. *Nanomaterials*. 2020;10(6):1221.
- 12- Mohamadi S, Sharifi- Sanjani N. Investigation of the crystalline structure of PVDF in PVDF/PMMA/graphene polymer blend nanocomposites. *Polymer composites*. 2011;32(9):1451-60.
- 13- Barrau S, Ferri A, Da Costa A, Defebvin J, Leroy S, Desfeux R, et al. Nanoscale investigations of α - and γ -crystal phases in PVDF-based nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*. 2018; 10(15):13092-9.
- 14- Abdullah IY, Yahaya M, Jumali MHH, Shanshool HM, editors. Effect of annealing process on the phase formation in poly (vinylidene fluoride) thin films. *AIP conference proceedings*; 2014: American Institute of Physics.

- piezoelectric energy harvester. *Nanoscale*. 2015;7(24):10655-66.
- 30- Yin Z, Tian B, Zhu Q, Duan C. Characterization and application of PVDF and its copolymer films prepared by spin-coating and Langmuir–Blodgett method. *Polymers*. 2019;11(12):2033.
- 31- Ruan L, Yao X, Chang Y, Zhou L, Qin G, Zhang X. Properties and Applications of the β Phase Poly (vinylidene fluoride). *Polymers*. 2018;10(3):228.
- 32- Pillay V, Dott C, Choonara YE, Tyagi C, Tomar L, Kumar P, et al. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013.
- 33- Shi X, Zhou W, Ma D, Ma Q, Bridges D, Ma Y, et al. Electrospinning of nanofibers and their applications for energy devices. *Journal of Nanomaterials*. 2015; 2015.
- 34- Zhang G, Liu H, Qu J, Jefferson W. Arsenate uptake and arsenite simultaneous sorption and oxidation by Fe–Mn binary oxides: Influence of Mn/Fe ratio, pH, Ca²⁺, and humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012;366(1):141-6.
- 35- Zhang G-S, Qu J-H, Liu H-J, Liu R-P, Li G-T. Removal mechanism of As (III) by a novel Fe–Mn binary oxide adsorbent: oxidation and sorption. *Environmental Science & Technology*. 2007;41(13):4613-9.
- 36- Jurczuk K, Galeski A, Mackey M, Hiltner A, Baer E. Orientation of PVDF α and γ crystals in nanolayered films. *Colloid and polymer science*. 2015;293(4):1289-97.
- 37- Li Y, Liao C, Tjong SC. Electrospun polyvinylidene fluoride-based fibrous scaffolds with piezoelectric characteristics for nanofibers. *Polymer composites*. 2012;33(1): 1951-1959.
- 22- Saeed SM, Zandi M, Mirzadeh H. Effect of solution surface tension on morphology of PLGA and gelatin electrospun fibers. *Iran J Polymer Sci Technol*. 2012; 25:3-10.
- 23- Martins P, Lopes A, Lanceros-Mendez S. Electroactive phases of poly (vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Progress in polymer science*. 2014;39(4):683-706.
- 24- Cui Z, Hassankiadeh NT, Zhuang Y, Drioli E, Lee YM. Crystalline polymorphism in poly (vinylidene fluoride) membranes. *Progress in Polymer Science*. 2015; 51:94-126.
- 25- Lei T, Cai X, Wang X, Yu L, Hu X, Zheng G, et al. Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers. *RSC Advances*. 2013;3(47): 24952-8.
- 26- Imamura R, Silva A, Gregorio Jr R. $\gamma \rightarrow \beta$ Phase transformation induced in poly (vinylidene fluoride) by stretching. *Journal of applied polymer science*. 2008;110(5): 3242-6.
- 27- Cai X, Lei T, Sun D, Lin L. A critical analysis of the α , β and γ phases in poly (vinylidene fluoride) using FTIR. *RSC advances*. 2017;7(25):15382-9.
- 28- Issa AA, Al-Maadeed MA, Luyt AS, Ponnamma D, Hassan MK. Physico-mechanical, dielectric, and piezoelectric properties of PVDF electrospun mats containing silver nanoparticles. *C*. 2017;3(4):30.
- 29- Karan SK, Mandal D, Khatua BB. Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: an excellent material for a

poly (vinylidene fluoride) composites with ZnO particles for flexible pipelines. *Polymer Testing*. 2021;94:107064.

41- Gohari RJ, Halakoo E, Lau W, Kassim M, Matsuura T, Ismail A. Novel polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) mixed matrix membranes with improved anti-fouling properties for oily wastewater treatment process. *RSC Advances*. 2014;4(34):17587-96.

42- Ma H, Hsiao BS, Chu B. Electrospun nanofibrous membrane for heavy metal ion adsorption. *Current Organic Chemistry*. 2013;17(13):1361-70.

43- Ladewig B, Al-Shaeli MNZ. *Fundamentals of membrane processes. Fundamentals of membrane bioreactors*: Springer; 2017. p. 13-37.

bone and neural tissue engineering. *Nanomaterials*. 2019;9(7):952.

38- Arshad A, Wahid M, Rusop M, Majid W, Subban R, Rozana M. Dielectric and structural properties of poly (vinylidene fluoride)(PVDF) and poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene) (PVDF-TrFE) filled with magnesium oxide nanofillers. *Journal of Nanomaterials*. 2019;2019.

39- Jin L, Zheng Y, Liu Z-K, Li J-S, Yi Y-P-Q, Fan Y-Y, et al. Enhancement of β -phase crystal content of poly (vinylidene fluoride) nanofiber web by graphene and electrospinning parameters. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2020;38(11):1239-47.

40- Santos BPS, Arias JJR, Jorge FE, de Deus Santos RÉP, da Silva Fernandes B, da Silva Candido L, et al. Preparation, characterization and permeability evaluation of

Investigation on the Electrospun Structure of PVDF/FMBO Composite Nanofibers and Determination of their Crystal Phases

Parisa Aliahmadipoor^{*1}, Dadkhoda Ghazanfari², Rasool Jamshidi gohari^{*3}

1-PhD Student, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Kerman, Iran

2-Assistant Professor, Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Kerman Branch, Kerman, Iran

3-Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Islamic Azad University, Bardsir Branch, Bardsir, Iran

* Corresponding Author: ghazanfari@iauk.ac.ir rjgohari@bardsiriau.ac.ir

Received: 8/5/2022, Accepted: 7/6/2022

Abstract

Recent researches have been shown that long, porous nanofibers are one of the safest nanomaterials due to their controllable production, high specific surface area and continuous matrix structure. In this study, following the previous study of the authors, Structural phases of nanofibers were synthesized from combination of polyvinylidene fluoride (PVDF) and iron/manganese binary oxide nanoparticles (FMBO) were evaluated. Mineral adsorbents were integrated into polymer matrix in the range of 0-0.5. The properties of nanofibers according to the structure and surface characteristics using SEM and TEM were determined. In this study, structural phases of PVDF and PVDF/FMBO electrospinning nanofibers were distinguished by examining the FTIR vibration bands and analyzing the XRD characteristics due to the different reports on the analysis of α , β and γ phases according to the measured data. The results of FTIR, specifically by examining bands 762 and 612, 1275 and 1234 cm^{-1} and its compliance with XRD results and reviewing published research the α , β and γ phases were distinguished, respectively. Also the results of study revealed the success of reaction between FMBO particles and PVDF nanofibers and their changes. It was found that the structure of nanoparticles is amorphous which by placing and aggregating them on the fibers only increases their diameter and it is not effective on the type of phase.

Keywords: Nanofibers, PVDF, Nanoparticles, Electrospinning, Phase type.