

فصلنامه علمی-ترویجی پدافند غیرعامل

سال، هشتم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۶، (پیاپی ۳۲): صص ۷۸-۶۳

عوامل مؤثر بر الکتروریسندگی نانوالیاف مورد استفاده در پدافند شیمیایی و میکروبی

حسن فتاحی^{۱*}، یونس موسائی اسکویی^۲، بهزاد امیری دیزجی^۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۰۶، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۴/۱۹

چکیده

عوامل شیمیایی و میکروبی مورد استفاده در جنگ‌ها می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری را به همراه داشته باشند و زندگی انسان‌ها و سایر موجودات زنده را با نابودی کامل مواجه سازند. از متداول‌ترین عامل‌های شیمیایی که در جنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به گاز اعصاب، گاز خردل، عامل خون، آرسین، گاز کلر و فسژن اشاره کرد. فرآیند الکتروریسندگی روشی برای تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های مواد پلیمری و یا محلول‌های کامپوزیتی متشکل از پلیمر-نانوذرات و همچنین مذاب مواد مذکور است. از جمله کاربردهای نانوالیاف تولید شده به روش الکتروریسندگی، استفاده از آن‌ها برای تولید پوشش‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی است که برحسب نوع ماده فعال مورد استفاده در تهیه نانوالیاف، قادر به تخریب یا خنثی‌سازی عوامل شیمیایی و بیولوژیکی مختلف می‌باشد. در این مقاله مروری، ابتدا به مکانیسم فرآیند الکتروریسندگی و پارامترهای اثرگذار آن اشاره شده و سپس کارهای انجام شده در زمینه تولید نانوالیاف‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی با این روش مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، مکانیسم‌های تخریب عوامل شیمیایی و بیولوژیکی مختلف بر حسب نوع ماده فعال موجود در نانوالیاف مورد مطالعه قرار گرفته است. بر اساس مطالعات انجام گرفته، نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶ / اکسید روی به عنوان مناسب‌ترین گزینه برای تولید لباس‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی پیشنهاد می‌گردد.

کلیدواژه‌ها: الکتروریسی، نانوالیاف، عوامل شیمیایی و میکروبی، پوشش‌های محافظ، پدافند شیمیایی و میکروبی

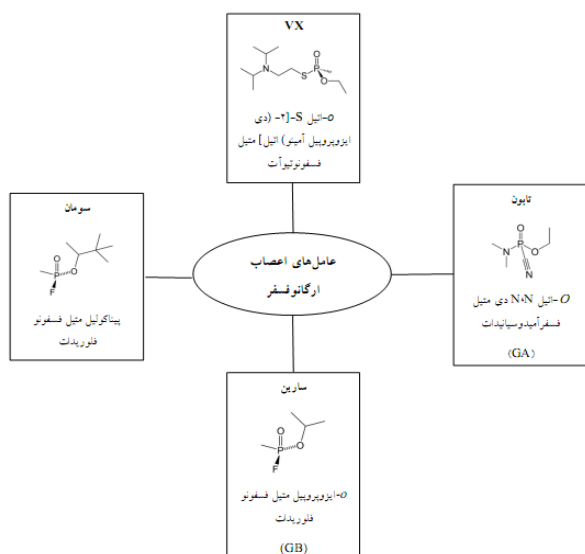
۱- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، fattahi@mut.ac.ir - نویسنده مسئول

۲- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۳- کارشناس ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۱- مقدمه

عدم پایداری کشورها و گروه‌های معارض مختلف به قوانین بین‌المللی، منجر به گسترش روزافزون استفاده از عوامل شیمیایی و میکروبی شده که می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری را به همراه داشته باشند و زندگی انسان‌ها و موجودات زنده را با نابودی کامل رو به رو سازند. عوامل شیمیایی مختلفی در جنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند که از جمله آنها می‌توان به گاز اعصاب، گاز خردل، عامل خون و سایر مواد شیمیایی نظیر آرسین، گاز کلر و فسژن اشاره نمود. مخصوصاً عوامل اعصاب فسفردار که به شدت بافت‌های عصبی را تحت تأثیر قرار می‌دهند بایستی مورد توجه ویژه قرار گیرند [۱]. مهم‌ترین عوامل اعصاب ارگانوفسفر که عمدتاً در جنگ‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، در شکل (۱) خلاصه شده است [۲].



شکل (۱): دسته‌بندی عوامل مهم اعصاب بر پایه ارگانوفسفر [۲].

کشور، با آزادسازی عامل شیمیایی سارین در مترو سبب کشته شدن ۱۳ نفر و مجروح شدن بیش از هزار نفر شدند [۶]. چنین تهدیداتی سبب می‌شود تا نیاز به مواد مهندسی پیشرفته برای مقابله با چنین خطراتی احساس شود. این مواد می‌توانند با خنثی کردن اثر عامل‌های شیمیایی از جان سربازان و مردم در مقابله با چنین تهدیداتی محافظت نمایند.

با توجه به مباحث فوق، در حال حاضر تحقیق و مطالعه بر روی تخریب عوامل شیمیایی مورد استفاده در میدان جنگ به یکی از موضوعات تحقیقاتی جذاب تبدیل شده است. در این راستا، طی سال‌های اخیر، مطالعاتی نیز در داخل کشور انجام شده است که از جمله آنها می‌توان به قابلیت از بین بردن عوامل شیمیایی توسط محلول سدیم دی کلرو ایزوسیانورات [۷] و مطالعاتی در خصوص استفاده از نانوبیوسنسورها برای تشخیص عوامل بیولوژیکی [۸] و همچنین بررسی میزان سمیت و پایداری عوامل شیمیایی در آلوده کردن آب‌های آشامیدنی [۹] اشاره نمود. مطالعات نشان داده‌اند که هیدرولیز مواد شیمیایی و یا سوزاندن آنها برای از بین بردن عامل‌های شیمیایی انبار شده مناسب می‌باشد؛ اما این روش برای از بین بردن عوامل شیمیایی در میدان جنگ و یا از بین بردن این مواد از روی سطح تجهیزات، مناسب نمی‌باشد. عامل‌های شیمیایی که به صورت آبروسل و یا بخار در هوا پخش شده‌اند را نمی‌توان با هیدرولیز یا خاکسترسازی از بین برد. از این رو، نیاز به تجهیزات ویژه‌ای است تا جان سربازان و یا مردم عادی را در چنین مکان‌هایی از خطرات شیمیایی و بیولوژیکی حفظ نماید. محافظت در برابر این عوامل را می‌توان با طراحی لباس‌های محافظ و ماسک‌های مقاوم در برابر نفوذ، اجرایی کرد.

سلاح‌های بیولوژیکی شامل میکروارگانیسم‌ها و یا مواد سمی مشتق شده از میکروارگانیسم‌ها هستند که باعث بروز بیماری در انسان‌ها، حیوانات و گیاهان می‌شوند. عوامل زیستی مورد استفاده در میدان نبرد به چهار دسته عمده طبقه‌بندی می‌شوند که شامل باکتری‌ها، ویروس‌ها، Rickettsia (خانواده‌ای از باکتری‌های گرم منفی) و مواد سمی زیستی هستند.

رویدادهای اخیر در جهان به خصوص در منطقه خاورمیانه این انگیزه را ایجاد می‌کند که کشورهای منطقه آمادگی‌های لازم را در برابر حملات تروریستی داشته باشند. یکی از خطراتی که این منطقه را تهدید می‌کند خطر جنگ‌های شیمیایی با عامل‌های مختلف شیمیایی است که اخیراً اخبار مرتبط با فعالیت‌های گروهک‌های تروریستی حاضر در این منطقه بر روی عوامل شیمیایی نیز انتشار یافته است. بر اساس خبرهای انعکاس یافته در خبرگزاری‌های مختلف، گروهک تروریستی داعش از آغاز سال ۲۰۱۴ میلادی تا پایان ۲۰۱۶ میلادی حداقل به تعداد ۵۲ مرتبه از سلاح‌های شیمیایی (عمدتاً گاز خردل و گاز کلر) در کشورهای سوریه و عراق استفاده نموده است [۳-۴]. همچنین در این خصوص می‌توان به استفاده رژیم بعثی عراق از عوامل شیمیایی بر علیه کشورمان و همچنین برخی شهرهای عراق در طول جنگ تحمیلی اشاره نمود که باعث کشته و زخمی شدن بسیاری از مردم عادی و بی‌گناه شد.

از درگیری‌های شیمیایی خارج از ایران می‌توان به نبرد مشهور به نبرد خلیج در خاک عراق اشاره کرد. در این نبرد نیروهای ارتش آمریکا برای انهدام تأسیسات نظامی در شهر خمیسیه وارد عمل شدند. در حین این عملیات خدمه ارتش در معرض عامل‌های شیمیایی اعصاب قرار گرفتند [۵]. در سال ۱۹۹۵ میلادی تروریست‌های داخلی در کشور ژاپن و در شهر توکیو پایتخت این

منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول پلیمری و الکتروود دیگر به جمع کننده رسانا متصل می‌شود. این بارهای القا شده در محلول و دافعه‌ای که بین این بارها ایجاد می‌شود، یک نیرو در مقابل کشش سطحی ایجاد می‌کند که باعث تسهیل در ایجاد رشته‌های خارج شده از نوک سوزن می‌گردد. با عبور محلول از درون لوله موئین (سوزن فلزی)، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئین و جمع کننده، سیال باردار شده و از نوک لوله موئین به سمت جمع کننده کشیده می‌شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر شده و رشته‌هایی با قطر نانو بر روی جمع کننده تولید می‌گردد. در اثر برهمکنش نیروهای الکتریکی، بار سطحی جریان سیال، نیروی ویسکوالاستیک و نیز کشش سطحی، قطرات کروی خارج شده از سوزن تغییر شکل داده و فرم مخروطی به خود می‌گیرند. در نهایت نانوفیبرها از قطره مخروطی شکل ایجاد شده، خارج و بر روی جمع کننده‌ای که در فاصله مناسب از سوزن قرار گرفته، به صورت لایه بهم پیوسته یا بی‌بافت جمع می‌شوند [۲۱] و [۲۲].

۳- اثر پارامترهای مختلف بر ویژگی‌های نانوالیاف تولید شده به روش الکترویسندگی

فاکتورهای مختلفی وجود دارند که این فرایند را تحت تأثیر قرار می‌دهند. این فاکتورها در سه دسته پارامترهای الکترویسندگی، محلول و پارامترهای محیطی طبقه‌بندی می‌شوند. پارامترهای الکترویسندگی شامل میدان الکتریکی اعمال شده، فاصله بین سوزن سرنگ و جمع کننده، سرعت جریان و قطر سوزن سرنگ می‌باشد. پارامترهای مربوط به محلول شامل حلال، غلظت پلیمر، ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول می‌باشد. پارامترهای محیطی نیز شامل رطوبت نسبی و دما می‌باشد. همه این پارامترها به طور مستقیم در تولید لیاف انعطاف‌پذیر و فاقد گره مؤثر می‌باشند؛ بنابراین به منظور درک بهتر فرایند الکترویسندگی و تولید نانوالیاف پلیمری مناسب، ضروری است که تأثیر این عوامل روی فرایند بررسی گردد.

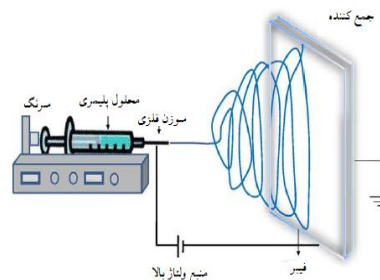
۳-۱- تأثیر اختلاف پتانسیل اعمال شده

به طور کلی با اعمال ولتاژ به درون محلول، قطرات خارج شده از سوزن از حالت کروی به مخروط تبدیل می‌شوند (شکل ۳) [۲۳]. مقدار نهایی ولتاژ اعمال شده متناسب با نوع پلیمر مورد استفاده است. تولید نانوالیاف با قطر کوچک‌تر با افزایش ولتاژ اعمالی به دلیل افزایش دافعه الکتریکی در دهانه سوزن می‌باشد [۲۴]. با افزایش ولتاژ از مقدار تعیین شده، نانوالیاف دانه‌دار (همانند دانه‌های تسبیح) تولید می‌شوند. افزایش قطر نانوالیاف و تشکیل دانه با افزایش ولتاژ به این خاطر است که با افزایش ولتاژ اعمالی، اندازه مخروط تبلور کوچک‌تر و سرعت خروج پلیمر از سر سوزن بیشتر و غیر یکنواخت می‌شود [۲۵].

طی سال‌های اخیر نانوفناوری یکی از فن‌آوری‌های نوظهور می‌باشد که کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف مانند انرژی [۱۰]، زیست‌محیطی [۱۲-۱۱]، کشاورزی [۱۳]، صنعتی [۱۴] و زیست‌پزشکی [۱۵-۱۹] پیدا کرده است. یکی از کاربردهای جالب این فناوری تولید نانوالیاف به روش الکتروریسی می‌باشد که کاربردهای مختلفی را دارا می‌باشد. از اواخر قرن بیستم میلادی، الکتروریسندگی توجهات زیادی را در جامعه علمی و صنعتی به خود جلب کرده است. با توسعه نانو تکنولوژی، به خصوص در حوزه‌های مربوط به نانوذرات، نانوساختارها و به خصوص در حیطه طراحی فرایند تولید، روش الکتروریسندگی به پرستفاده‌ترین روش در زمینه تولید نانوالیاف تبدیل شده است. امروزه نانوالیاف تهیه شده به روش الکتروریسندگی دارای کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف می‌باشد که از جمله آنها می‌توان به صنایع جداسازی و فیلتراسیون، صنایع نساجی، سل‌های خورشیدی، مهندسی بافت، حسگرهای زیستی و شیمیایی، فیلترهای پزشکی و ماسک‌ها، پوشش زخم‌ها، تصفیه آب و پساب‌ها و همچنین کاربردهای دفاعی و امنیتی اشاره نمود. در این مقاله، روش‌های تولید و کاربرد نانوالیاف با روش الکتروریسی جهت مقابله با عوامل شیمیایی و بیولوژیکی مورد بحث قرار گرفته است.

۲- فرایند الکتروریسندگی و مکانیسم عملکرد آن

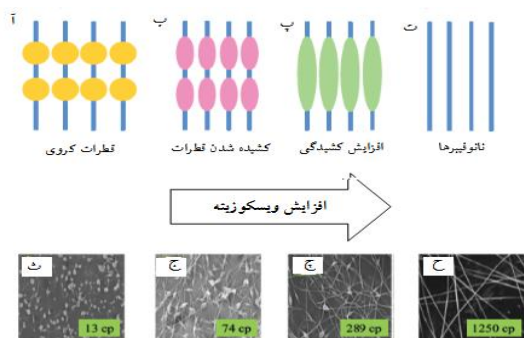
دستگاه الکتروریسی شامل چهار بخش اصلی است که به طور شماتیک در شکل (۲) نشان داده شده است. این اجزا شامل سرنگ حاوی محلول پلیمر، سوزن فلزی، منبع ولتاژ و جمع کننده می‌باشد. شکل و طراحی‌های مختلف می‌باشد.



شکل (۲): فرایند الکتروریسندگی [۲۰].

الکتروریسی فرآیندی جهت تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های پلیمری، سرامیکی و یا کامپوزیتی و یا مذاب مواد مذکور می‌باشد. برای تولید نانوالیاف پلیمری به روش الکتروریسی، از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب پلیمری استفاده می‌شود. در این روش، یکی از الکترودهای

تولید نانوالیاف یکنواخت بدون دانه می‌شود. افزایش غلظت محلول پلیمری به بیش از مقدار مجاز از جریان یافتن محلول در نوک سوزن جلوگیری می‌کند (محلول در نوک سوزن خشک شده و از جریان یافتن محلول جلوگیری می‌کند) که این عامل در نهایت منجر به تشکیل نانوفیبرهای قطعه قطعه و یا مهره‌دار می‌شود [۲۲]. شکل (۴) تأثیر ویسکوزیته بر مورفولوژی نانوفیبرهای سنتز شده از پلی اتیلن اکساید را نشان می‌دهد.

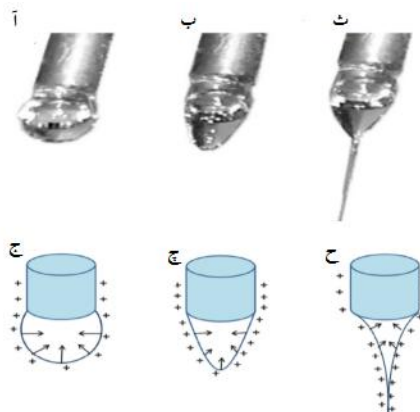


شکل (۴): (آ-ت) تغییر مورفولوژی نانوالیاف الکتروریسیده پلی اتیلن اکساید با تغییر ویسکوزیته. (ث-ح) تصاویر SEM نانوالیاف دانه‌دار تشکیل شده [۲۸].

۳-۴- تأثیر هدایت الکتریکی محلول

هدایت الکتریکی محلول نه تنها مخروط تیلور تشکیل شده در سر سوزن را تحت تأثیر قرار می‌دهد بلکه اندازه نانوالیاف را نیز کنترل می‌کند. در محلول‌هایی با هدایت الکتریکی پایین، قطره خارج شده از نوک سوزن به علت نداشتن بار الکتریکی، مخروط تیلور تشکیل نمی‌دهد و در نتیجه فرایند الکتروریسندگی نیز انجام نمی‌شود [۲۹]. افزایش هدایت محلول به بیشتر از مقدار مناسب باعث جلوگیری از تشکیل مخروط و در نتیجه عدم انجام فرایند الکتروریسی می‌شود. دلیل این امر با بررسی جزئیات فرآیند الکتروریسی قابل بررسی می‌باشد. فرآیند الکتروریسی به نیروی کولنی بین بارهای الکتریکی سطح سیال و همچنین به نیروی میدان الکتریکی خارجی ایجاد شده بستگی دارد.

غالباً تشکیل مخروط تیلور با نیروی الکتریکی بین بارهای الکتریکی حاضر در سطح که به علت حضور میدان الکتریکی خارجی بوجود آمده‌اند، کنترل می‌شود. یک محلول پلیمری دی‌الکتریک، یون‌های لازم برای قرار گرفتن در سطح محلول را دارا نبوده و بنابراین نیروی الکتریکی لازم برای تشکیل مخروط تیلور بوجود نمی‌آید و بدین ترتیب فرآیند الکتروریسی آغاز نمی‌گردد. هدایت الکتریکی محلول می‌تواند با افزودن مقدار مناسبی از نمک کنترل شود. افزودن نمک فرآیند الکتروریسندگی را از دو جنبه تحت تأثیر



شکل (۳): (آ-ث) تصاویر دیجیتالی مربوط به تغییر شکل قطره پلی‌وینیل‌پیرولیدین در اثر افزایش شدت میدان الکتریکی

در شکل (۳)، تصاویر (ج-ح) مکانیسم تأثیر بارهای الکتریکی بر روی قطره پلیمر را نشان می‌دهد. تجمع بارهای الکتریکی بر روی الکتروود کار باعث افزایش دافعه الکتریکی می‌شود. این دافعه الکتریکی بر خلاف کشش سطحی عمل می‌کند و با افزایش شدت میدان الکتریکی، قطره کروی به قطره مخروطی تغییر شکل پیدا می‌کند [۲۳].

۳-۲- تأثیر سرعت عبور محلول از دهانه سرنگ

نوع جریان عبوری از سوزن فلزی سرنگ، مورفولوژی نانوالیاف تولید شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد. نانوالیاف با اندازه یکنواخت و بدون گره در یک سرعت معین تشکیل می‌شوند. این سرعت معین با تعویض سیستم پلیمری تغییر می‌کند. افزایش در سرعت عبور محلول باعث تشکیل گره در نانوالیاف تشکیل شده می‌شود. برای مثال در مورد پلی‌استایرن، هنگامی که سرعت جریان محلول به مقدار تقریبی 0.10 ml/min افزایش پیدا می‌کند، نانوالیاف به صورت یک تسبیح در می‌آیند. همچنین هنگامی که سرعت جریان محلول از 0.07 ml/min کمتر می‌شود، باعث مهره‌دار شدن ساختار نانوالیاف می‌گردد [۲۶].

۳-۳- تأثیر غلظت پلیمر و ویسکوزیته محلول

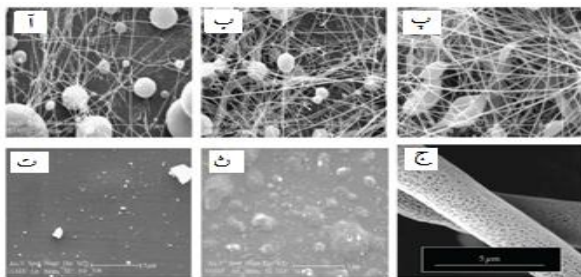
فرایند الکتروریسی به کشش طولی جت باردار وابسته است و کشش طولی جت با غلظت محلول در ارتباط است. به عنوان مثال هنگامی که غلظت محلول پلیمری پایین باشد دو عامل ولتاژ اعمالی و کشش سطحی سبب می‌شود تا زنجیرهای پلیمری داخل جت قطعه قطعه شده و به طور یکنواخت و پیوسته به جمع‌کننده نرسند [۲۲ و ۲۷]. این عوامل سبب می‌شوند تا نانوفیبرهای دانه‌دار تشکیل شوند. افزایش غلظت محلول سبب افزایش ویسکوزیته محلول شده و افزایش در ویسکوزیته با افزایش در زنجیرهای پلیمری داخل جت همراه خواهد بود. افزایش تعداد زنجیرهای پلیمری در نهایت منجر به

قرار می‌دهد: ۱- افزودن نمک باعث افزایش تعداد یون‌ها در محلول پلیمری می‌شود که این عامل به نوبه خود سبب افزایش چگالی بار سطحی سیال می‌گردد. ۲- افزودن نمک باعث افزایش هدایت الکتریکی محلول می‌شود که این عامل هم منجر به کاهش میدان الکتریکی مماسی در سطح سیال می‌گردد. این کاهش در میدان الکتریکی همزمان با افزایش هدایت الکتریکی محلول باعث کاهش در نیروی الکتریکی مماسی می‌شود که این کاهش نیز به نوبه خود مخروط تیلور را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در فاصله بین سر سوزن تا جمع‌کننده که محلول به سمت جمع‌کننده پرتاب می‌شود می‌توان محلول را به دو قسمت تقسیم کرد که یک قسمت بخش مخروطی و قسمت دیگر بخش مارپیچی سیال است. افزودن نمک، قسمت مخروط را تحت تأثیر قرار می‌دهد و تغییر در این دو قسمت باعث تغییر در اندازه نانوالیاف می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که کشیدگی در بخش مارپیچی در حضور بارهای سطحی باعث میل اندازه الیاف به سمت نانو می‌شود [۳۰].

علاوه بر موارد بالا، حلال نقش مؤثری را در تولید نانوالیاف پرتخلخل بازی می‌کند. تخلخل بالا را می‌توان با حل کردن سیستم پلیمری در دو حلال مختلف بدست آورد بدین‌گونه که یکی از حلال‌ها به عنوان ضد حلال عمل کرده و اختلاف در سرعت فرارایت این دو حلال سبب می‌شود سیستم به دو فاز میل کند که همین عامل سبب تولید نانوالیاف با تخلخل بالا خواهد شد [۲۴].

۳-۶- تأثیر رطوبت و دما

رطوبت نسبی با کنترل فرآیند استحکام‌سازی جت باردار، اندازه نانوالیاف تهیه شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۶ ۳۵]. پلیپنکو و همکارانش تغییر در اندازه نانوالیاف را با تغییر در رطوبت نسبی سیستم‌های پلیمری PEO/PVA و ترکیباتی نظیر کیتوسان/PVA و هیالورونیک اسید/PEO مطالعه کردند. رطوبت نسبی با کنترل فرآیند استحکام‌سازی جت باردار، اندازه نانوالیاف تهیه شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۳۶ و ۳۵]. پلیپنکو و همکارانش تغییر در اندازه نانوالیاف را با تغییر در رطوبت نسبی سیستم‌های پلیمری PEO/PVA و ترکیباتی نظیر کیتوسان/PVA و هیالورونیک اسید/PEO مطالعه کردند. این گروه مشاهده کردند که با افزایش رطوبت نسبی از ۴٪ به ۶۰٪ اندازه نانوالیاف PVA از ۶۶۷ nm به ۱۶۷ nm و اندازه نانوالیاف PEO از ۲۵۲ nm به ۷۵ nm می‌رسد. برای مخلوطی از چند پلیمر این کاهش شدیدتر بود [۳۵].



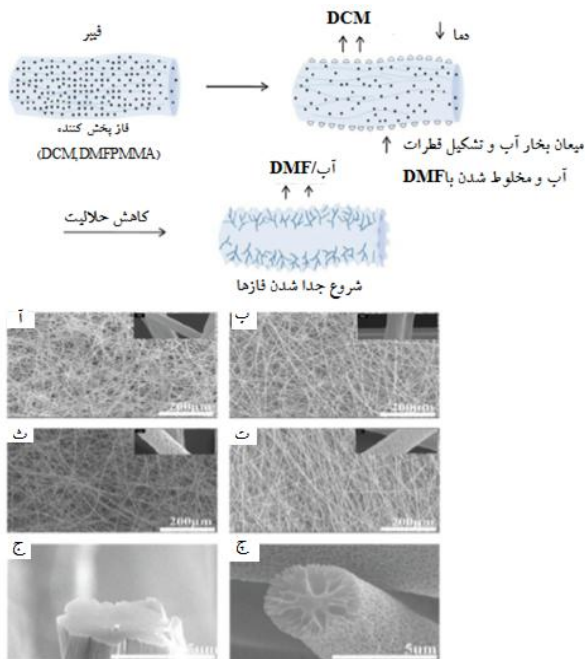
شکل (۵): محلول ۵٪ پلی‌کاپرولاکتون که در حلال‌های مختلف حل شده است. (آ) استیک اسید خالص، (ب) استیک اسید ۹۰٪، (پ) متیلن کلراید و دی‌متیل فرمامید با نسبت ۴ به ۱، (ت) فرمیک اسید، (ث) فرمیک اسید/استون، (ج) تصویر SEM نانوالیاف PVB با استفاده از سیستم حلال THF و DMSO با نسبت حجمی ۹ به ۱ [۳۴].

گروه‌های تحقیقاتی مختلفی تأثیر نمک را بر روی اندازه نانوالیاف بررسی کرده‌اند. به عنوان مثال زونگ و همکارانش [۳۱] تأثیر نمک‌های پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، سدیم دی‌هیدروژن فسفات و سدیم هیدروکلرید را با غلظت ۱٪ جرمی - حجمی بر روی اندازه نانوالیاف حاصل از محلول پلیمری پلی (D,L-لاکتیک اسید) بررسی کردند. مشاهده شد که با افزودن نمک به محلول به صورت جداگانه، نانوالیاف حاصل نه تنها انعطاف‌پذیرتر و بدون دانه شدند بلکه اندازه آنها نسبت به نانوالیافی که قبل از افزودن نمک بدست آمده بودند، کوچک‌تر شد. تحقیقات مشابهی توسط چوئی و همکارانش [۳۲] نشان داد که با افزودن مقدار کمی از نمک بنزیل‌تری‌آلکیل‌آمونوم به محلول پلیمری پلی (۳-هیدروکسی بوتیرات-کو-۳-هیدروکسی والرات) متوسط اندازه الیاف به یک میکرومتر کاهش پیدا کرد.

۳-۵- تأثیر حلال

به طور معمول برای انتخاب حلال مناسب بایستی دو نکته را در نظر داشت. اول این که پلیمر مورد نظر در حلال انتخاب شده محلول باشد و دومین اینکه، حلال نقطه جوش متناسب با شرایط موجود داشته باشد. نقطه جوش از این جهت می‌تواند مؤثر باشد که معیاری از فرارایت حلال را نشان می‌دهد. مزیت قابل توجه حلال‌های با فرارایت نسبی بالا، تبخیر سریع این حلال در فاصله پرتاب نانوالیاف تشکیل شده از سر سوزن تا جمع‌کننده می‌باشد اما این عامل معایبی را هم به دنبال دارد که از جمله این معایب می‌توان به خشک شدن محلول در سر سوزن و گرفتگی مجرای سوزن اشاره کرد. همچنین حلال‌هایی با فرارایت کم نیز مشکل‌زا خواهند بود زیرا با باقی ماندن

بیماری در عرض چند دقیقه و یا چند ساعت در بدن می‌شود [۳۹]. مرگ توسط این عامل شیمیایی از طریق صدمه به سیستم عصبی مرکزی و خفگی با از کار افتادن دیافراگم و همچنین ترشحات زیاد در شش‌ها اتفاق می‌افتد.



شکل (۵): توضیح شماتیکی نحوه تشکیل نانوالیاف با تخلخل بالا و تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌متیل متاکریلات الکترورئیسیده در درصد‌های رطوبت متفاوت، (آ) ۱۵-۲۵٪، (ب) ۲۶-۴۰٪، (ث) ۴۱-۵۵٪، (ت) ۵۶-۷۰٪، (ج) برشی عرضی از فیبرهای متخلخل، (چ) تصویری دیگر از برش عرضی نانوفیبرهای متخلخل [۲۱].

در پژوهشی که توسط سوندراجان و همکارانش [۴۰] انجام گرفت، تخریب عامل اعصاب پاراکسون توسط نانوذرات منیزیم اکسید بر روی نانوالیاف پلیمری مختلف که به روش الکترورئیسندگی تهیه شده بودند، مورد بررسی قرار گرفت. محلول‌های پلیمری مورد استفاده شامل پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) و پلی سولفون (PSU) بودند که با نانوذرات منیزیم اکسید مخلوط و تحت فرایند الکترورئیسندگی به منظور تولید غشاهای نانوکامپوزیتی قرار گرفتند. شکل (۷)، تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف سنتز شده را در حضور و بدون حضور نانوذرات را نشان می‌دهد. قطر متوسط نانوالیاف تولید شده بدون استفاده از نانوذرات برای پلیمرهای PVC، PVDF و PSU به ترتیب برابر با ۵۵۵ nm، ۴۵۰ nm و ۵۰۰ nm است. استفاده از نانوذرات منیزیم اکسید در تولید نانوالیاف کامپوزیتی، کاهش در اندازه قطر را برای پلیمرهای PVC و PVDF نشان داد.

رطوبت همچنین نقش مهمی را در ایجاد نانوالیاف پرتخلخل در سیستم‌هایی با حلال دوتایی دارد. بانی و همکارانش [۲۱] از پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) در سیستم حلال دوتایی دی‌کلرومتان و دی‌متیل فرمامید با نسبت ۸ به ۲ برای تولید نانوالیاف متخلخل استفاده کردند. حلال با فراریت بالا (دی‌کلرومتان) زودتر شروع به تبخیر می‌کند. این تفاوت در فراریت دو حلال باعث خنک شدن جت می‌شود. کاهش دما منجر به میعان بخار آب شده و با تشکیل قطرات آب، این قطرات بر روی الیاف می‌نشینند و از آنجایی که آب با دی‌متیل فرمامید انحلال‌پذیر است، حل شدن آب حلالیت پلیمر را کاهش داده و پلیمر شروع به جدا شدن از فاز حلال می‌نماید. تبخیر کامل حلال و قطرات آب، در نهایت باعث تولید نانوالیاف PMMA با تخلخل بالا می‌شود (شکل ۶).

دما نیز با دو اثر باعث تغییر در متوسط اندازه نانوالیاف می‌شود. در اولین اثر، دما باعث تبخیر سریع حلال می‌شود و عامل دیگری که دما باعث آن می‌شود کاهش ویسکوزیته محلول است. افزایش در سرعت تبخیر حلال و کاهش در ویسکوزیته محلول با دو مکانیسم متفاوت عمل می‌کنند، اما هر دو اثر سبب کاهش در اندازه متوسط الیاف می‌گردد [۳۷].

۴- تولید نانوالیاف محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی به روش الکترورئیسندگی

با تولید نانوالیاف حاوی نانومواد فعال که قابلیت جذب و تخریب عوامل شیمیایی و بیولوژیکی را داشته باشند، می‌توان این نانوالیاف را برای تهیه لباس‌ها و یا ماسک‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی به کار برد و از خطرات این سلاح‌های مخرب در امان ماند. در ادامه، بر کارهای انجام گرفته در زمینه تولید نانوالیاف محافظ در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی به روش الکترورئیسندگی و همچنین مکانیسم عملکرد آنها اشاره می‌شود. از مهمترین مطالعاتی که انجام گرفته است، مطالعه بر روی نانوالیاف حاوی مواد فعال جهت محافظت در برابر عوامل شیمیایی اعصاب است. عامل‌های شیمیایی اعصاب ارگانوفسفر از طریق فسفواریل‌اسیون مکان‌های فعال آنزیم استیل‌کولین‌استر عمل می‌کنند [۳۸-۳۹]. هنگامی که عملکرد آنزیم استیل‌کولین‌استر با عامل‌های اعصاب ارگانوفسفات مختل شود، انتقال‌دهنده‌های عصبی استیل‌کولین در سیناپس‌ها جمع شده و این تجمع سبب بروز نشانه‌های بیماری در بدن می‌شوند. قرار گرفتن در معرض مقدار زیادی از این عامل‌های شیمیایی سبب بروز نشانه‌های

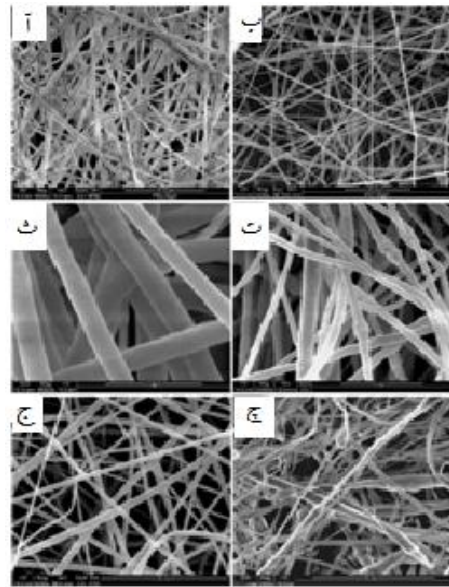
به صورت $PVC-MgO < PVDF < PSU < PVDF-Mg < PSU-MgO$ می‌باشد.

مکانیسم تخریب عامل اعصاب پاراکسون بر روی غشای عامل‌دار شده با نانوذرات منیزیم اکسید در شکل ۹ نشان داده شده است [۴۱]. واکنش‌پذیری پایین PVC با عامل اعصاب پاراکسون در حضور نانوذرات منیزیم اکسید به واکنش منیزیم اکسید با اتم کلر PVC نسبت داده می‌شود [۴۲-۴۳].

یکی دیگر از نانوالیاف کامپوزیتی الکتروریسی شده که برای تخریب عوامل شیمیایی و میکروبی مورد مطالعه قرار گرفته است، نانوذرات نقره/تیتانیوم اکسید بر روی نانوالیاف پلی‌اورتان می‌باشد. تیتانیوم اکسید به خاطر دارا بودن خواصی مانند فعالیت فوتوکاتالیستی بالا، خصوصیات الکترونیکی، هزینه پایین و پایداری شیمیایی بالا یکی از مؤثرترین کاتالیست‌ها در زمینه تخریب عوامل خطرناک شیمیایی و زیستی می‌باشد [۴۴-۴۵]. بزرگترین نقص تیتانیوم اکسید فعالیت پایین فوتوکاتالیستی این ماده در زیر نور مرئی می‌باشد. یکی از روش‌های بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم اکسید در زیر نور مرئی، بارگذاری نانوذرات نقره بر روی نانوذرات تیتانیوم اکسید است [۴۶]. نانوذرات نقره علاوه بر بهبود خاصیت فوتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم اکسید، دارای خاصیت آنتی‌باکتریال بالایی بوده و از این خاصیت برای از بین بردن میکروارگانیسم‌ها نیز استفاده شده است [۴۷]. نانوالیاف تهیه شده با روش الکتروریسی به خاطر مساحت سطح بالا و دارا بودن حفراتی با اندازه‌های نانو و میکرو می‌توانند مکان‌های خوبی برای بارگذاری نانوذرات نقره/تیتانیوم اکسید بوده و نانوالیاف کامپوزیتی تولید شده در تهیه پوشش‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گیرند.

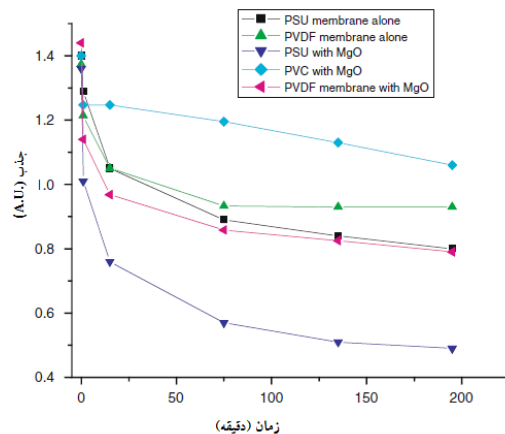
در پژوهشی که توسط ریو و همکارانش [۴۸] در این زمینه انجام گرفت، ابتدا نانوذرات تیتانیوم اکسید/نقره با بارگذاری نانوذرات نقره بر روی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تهیه شدند. خواص فوتوکاتالیتیکی و ضد میکروبی این نانوذرات با استفاده از متیلن‌بلو و باکتری *Escherichia Coli* مورد بررسی قرار گرفت.

نانوالیاف کامپوزیتی لازم برای تهیه لباس‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی یا بیولوژیکی خطرناک با پخش نانوذرات تولیدشده با روش الکتروپاشش بر روی نانوالیاف تولید شده با روش الکتروریسندگی، تولید شد. شکل ۱۰ شمایی از فرآیند همزمان الکتروپاشش/الکتروریسی برای تهیه نانوالیاف کامپوزیتی نقره/تیتانیوم اکسید بر روی نانوالیاف پلی‌اورتان را نشان می‌دهد.



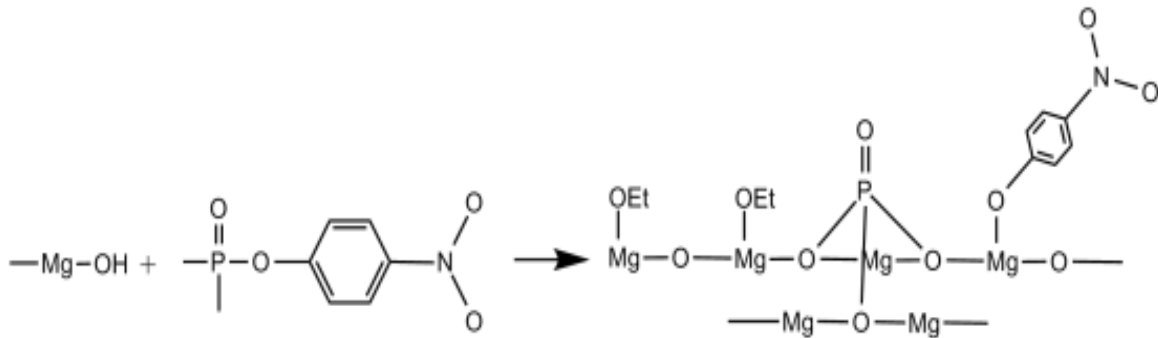
شکل (۶): تصاویر SEM نانوالیاف الکتروریسی شده (آ) PVC، (ب) ۱۰٪ PVC-MgO، (ت) ۱۰٪ PVDF-MgO، (ج) PSU، (چ) ۱۰٪ PSU-MgO [۴۰].

کاهش قطر نانوالیاف کامپوزیتی به افزایش هدایت محلول الکتروریسی با اضافه شدن نانوذرات منیزیم اکسید نسبت داده می‌شود. هیدرولیز عامل اعصاب پاراکسون با استفاده از غشاهای سنتز شده، انجام گرفت و با استفاده از نور UV، عملکرد غشاها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸).



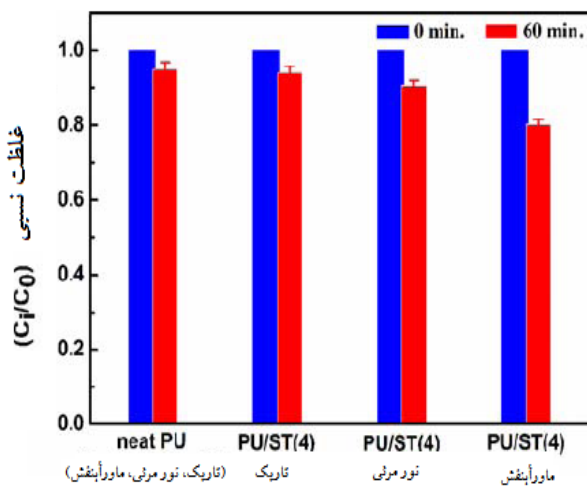
شکل (۷): تغییر در مقدار نور UV جذب شده توسط پاراکسون با گذشت زمان برای پلیمرهای مختلف حاوی درصد‌های متفاوتی از نانوذرات منیزیم اکسید [۴۰].

کاهش در جذب نور UV توسط پاراکسون در طول موج ۲۶۸ nm نشان دهنده کاهش در غلظت پاراکسون می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ترتیب واکنش‌پذیری برای غشاهای مختلف



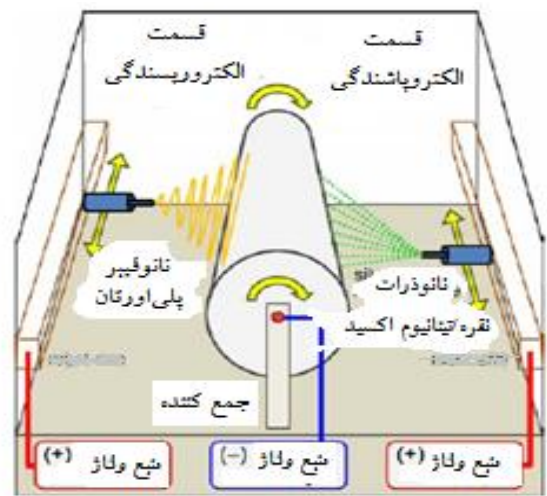
شکل (۸): مکانیسم تخریب پاراکسون بر روی سطح نانوذرات منیزیم اکسید [۴۱]

تخریب فوتوکاتالیتیکی دی‌متیل‌متیل فسفونات به طور مؤثرتری عمل کردند. در طی مدت ۶۰ دقیقه، ظرفیت تخریب فوتوکاتالیتیکی الیاف کامپوزیتی در حدود $7 \text{ mol/g.s} - 1 \times 10^{-2}$ تحت تابش نور مرئی و $7 \text{ mol/g.s} - 1 \times 10^{-4}$ تحت تابش نور UV می‌باشد (شکل ۱۱).



شکل (۱۰): جذب و تخریب فوتوکاتالیتیکی DMMP با نانوالیاف خالص پلی‌اورتان (PU) و نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌اورتان با نانوذرات نقره/تیتانیوم اکسید (عدد چهار در محور افقی نشان دهنده pH محلول نانوذرات نقره/تیتانیوم است که بر روی نانوفیبرها بارگذاری شده‌اند) [۴۸].

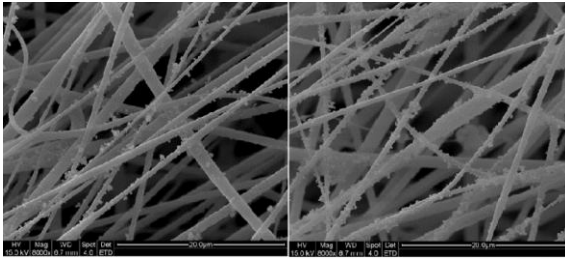
فعالیت ضد میکروبی نانوالیاف کامپوزیتی در مقابل باکتری S. aureus بر اساس روش آزمون بافت‌های آنتی‌باکتریال مطابق استاندارد AATCC100 مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های به دست آمده که در جدول (۱) خلاصه شده، نشان می‌دهد که الیاف کامپوزیتی پلی‌اورتان حاوی نانوذرات نقره/تیتانیوم اکسید، فعالیت ضد میکروبی بالایی را در مقابل این باکتری از خود نشان می‌دهد.



شکل (۹): شمایی از فرایند همزمان الکتروپاشش و الکتروروسی [۴۸].

خواص فوتوکاتالیتیکی این نانوالیاف کامپوزیتی در زیر نور مرئی و ماورا بنفش با استفاده از دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) به عنوان ماده‌ای مشابه با گاز سارین (عامل اعصاب) مورد بررسی قرار گرفت و همچنین خصوصیات آنتی‌میکروبی این مواد محافظ نیز با استفاده از باکتری Staphylococcus aureus مورد بررسی قرار گرفت.

حذف دی‌متیل‌متیل فسفونات (DMMP) با استفاده از نانوالیاف پلی‌اورتان خالص و نانوالیاف کامپوزیتی این ماده که حاوی نانوذرات نقره/تیتانیوم اکسید بودند با دنبال کردن مقدار باقیمانده این ماده در محلول، زیر نور UV و مرئی مورد بررسی قرار گرفت. در مورد الیاف خالص پلی‌اورتان، کاهش در مقدار عامل شیمیایی تحت شرایط نور UV، مرئی و حتی در تاریکی یکسان بود که این کاهش اندک نیز بخاطر جذب ماده بر روی الیاف پلی‌آرامید بود. برخلاف الیاف خالص پلی‌اورتان، الیاف کامپوزیتی این ماده در زیر نور UV و مرئی در





شکل (۱۲): تصاویر SEM الیاف کامپوزیتی پلی سولفون با نانوذرات تیتانیوم اکسید [۴۹].

از دیگر گونه‌های شیمیایی فعال که می‌تواند در تخریب عوامل شیمیایی خطرناک مورد استفاده قرار گیرد، اکسیژن یکتایی است. اکسیژن یکتایی یک ماده فعال واکنش پذیر با پایداری کمتر از چند میکروثانیه در محلول‌ها [۵۱-۵۰] و پایداری چند ده میلی ثانیه در هوا [۵۲] و کربن تتراکلرید [۵۱] می‌باشد. این گونه شیمیایی با خواص ذکر شده می‌تواند به عنوان یک عامل اکسندنده عوامل شیمیایی مورد استفاده در میدان جنگ به کار رود و آنها را به ترکیبات کم خطر و حتی بی خطر تبدیل کند. به عنوان مثال، ۲-کلرو اتیل اتیل سولفید (ماده با خواص شیمیایی مشابه با گاز خردل) می‌تواند توسط اکسیژن یکتایی در حالی که در معرض تابش انرژی نوری با شدت ۶۰۰ وات قرار گرفته است به ۲-کلرواتیل اتیل سولفوکسید تبدیل گردد [۵۳].

متالوفتالوسیانین‌ها نیز که به عنوان یک عامل فتوسنتز کننده انرژی را از نور خورشید دریافت و به اکسیژن سه تایی منتقل می‌کنند و باعث تبدیل آن به اکسیژن یکتایی می‌شوند، شناخته شده‌اند [۵۴-۵۵]. خصوصیات فتوشیمیایی روی اکتانوفتالوسیانین مورد مطالعه قرار گرفته و به اثبات رسیده است که این ماده می‌تواند در تشکیل اکسیژن یکتایی با بازده کوانتومی ۰/۴۵ تا ۰/۶۰ دخالت داشته باشد [۵۶-۵۸]. با واردسازی این کمپلکس در ماتریکس پلیمری، اکسیژن یکتایی تولید شده می‌تواند موجب اکسیداسیون عوامل شیمیایی گردد.

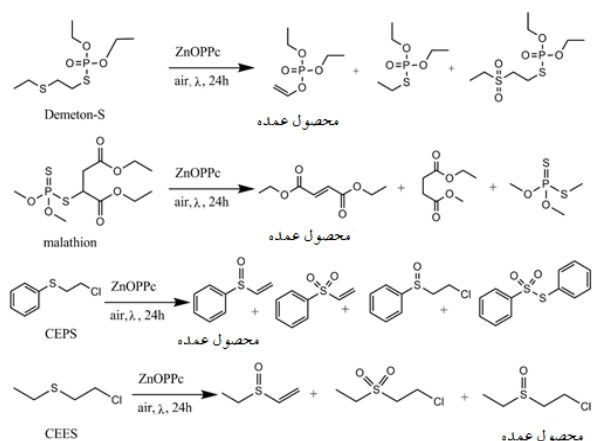
گفارت و همکارانش [۵۹] با استفاده از کمپلکس روی اکتانوفتالوسیانین در ماتریکس نانوالیاف پلی کربنات و هیدروتان تولید شده به روش الکتروریسی، اقدام به تولید اکسیژن یکتایی کرده و توانایی این سیستم را در تخریب عامل شیمیایی demton-S که ماده‌ای مشابه با عامل اعصاب VX است مورد بررسی قرار دادند. بعد از این که این عامل شیمیایی در معرض اکسیژن یکتایی تولید شده قرار گرفت، به سه محصول S- وینیل فسفات (محصول عمده)، S- اتیل فسفات و سولفون تبدیل می‌شود. کارایی این نانوالیاف در تخریب عوامل شیمیایی دیگری مانند ۲-کلرواتیل فنیل سولفید (CEPS) و ۲-کلرواتیل اتیل سولفید (CEES)

جدول (۱): فعالیت ضد میکروبی نانوالیاف کامپوزیتی پلی اورتان با نقره/تیتانیوم اکسید [۳۵].

روش	PU/ST4 CNM	نمونه شاهد	S.aureus باکتری
AATCC 100	$2/5 \times 10^5$	$2/5 \times 10^5$	غلظت اولیه (تعداد/میلی-لیتر)
AATCC 100	< 100	$2/5 \times 10^5$	غلظت نهایی (تعداد/میلی-لیتر)
AATCC 100	$> 99/9$.	میزان کاهش (/)
			تصاویر

به هنگام استفاده همزمان از دو فرایند الکتروپوشی و الکتروپاشش بایستی پایداری نانوذرات استفاده شده در فرایند الکتروپاشش مورد توجه قرار گیرد زیرا نانوذرات در محلولی که در آن توسط همزن مکانیکی و یا امواج التراسونیک پخش شده‌اند تمایل دارند تا مجدداً به همدیگر بچسبند. این بهم چسبیدگی نانوذرات باعث کاهش مساحت سطح آنها می‌گردد و از کارایی آنها می‌کاهد. روسو و همکارانش [۴۹] پارامترهای مؤثر بر مورفولوژی نانوذرات و همچنین پارامترهای مؤثر بر پایداری نانوذرات استفاده شده در فرایند الکتروپاشش را به منظور قرار گرفتن یکنواخت نانوذرات بر روی جمع کننده را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، از نانوالیاف تولید شده به روش الکتروریسی و نانوذرات تیتانیوم اکسید با استفاده از دو فرایند مذکور اقدام به تولید پوشش‌های چند لایه گردید.

این پوشش‌ها به خاطر دارا بودن نانوذرات تیتانیوم اکسید و فعالیت فوتوکاتالیتیکی آنها در تخریب ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید که ماده‌ای تقریباً مشابه با گاز خردل می‌باشد مورد آنالیز قرار گرفتند. پس از قرار گرفتن نانوذرات در معرض امواج التراسونیک، به منظور پایداری نانوذرات بر روی الیاف تولید شده، مقدار مناسبی از ماده پایدار کننده سیلان نیز به محلول حاوی نانوذرات اضافه شده است. شکل (۱۲) تصاویر SEM فیبرهای پلی سولفون را نشان می‌دهد که نانوذرات تیتانیوم اکسید بر روی سطح آنها به طور یکنواخت اسپری شده‌اند. کارایی این غشاها در تخریب ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید (CEPS) مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به دست آمده نشان داد غشای کامپوزیتی قدرت خنثی سازی عامل شیمیایی را تا ۱۱/۲٪ دارد در حالی که غشای غیر کامپوزیتی (بدون نانوذرات تیتانیوم اکسید) فقط تا ۳/۷٪ قدرت خنثی سازی دارد.



شکل (۱۳): محصولات اکسیداسیون عامل‌های شیمیایی بر روی نانوالیاف حاوی کمپلکس روی اکتانوفوکسی فتالوسیانین بر اساس داده‌های GC-MS [۵۹].

از جمله مواد فعال دیگر برای حذف عوامل شیمیایی و بیولوژیکی می‌توان به نانوذرات اکسید روی اشاره نمود. از جمله خصوصیات این نانوذرات می‌توان به خاصیت ضد قارچی [۶۰]، خاصیت فتوکاتالیزی [۶۱] و خاصیت جذب نور ماوراء بنفش اشاره کرد [۶۲]. با واردسازی نانوذرات اکسید روی در داخل نانوالیاف الکتروریسی شده، می‌توان الیاف مورد نیاز برای تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی را تهیه نمود. ویتچولی و همکارانش [۶۳] نانوذرات اکسید روی را با روش ترکیبی الکتروریسی/ الکتروپاشش بر روی نانوالیاف نایلون ۶ نشانده و کارایی نانوالیاف به‌دست‌آمده را در خنثی‌سازی عوامل شیمیایی و میکروبی مورد ارزیابی قرار دادند. نانوالیاف تهیه شده فعالیت ضدباکتریایی بالایی را در برابر باکتری‌های گرم منفی *Escherichia Coli* و همچنین در برابر باکتری‌های گرم مثبت *B. Cereus* نشان دادند. در شکل (۱۴) تست کیفی ضد باکتری AATCC 147 برای نانوالیاف نایلون ۶ و نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی در برابر باکتری *Escherichia Coli* نشان داده شده است.

همان‌طور که از این شکل مشخص است، نانوالیاف نایلون ۶ نتوانسته از رشد باکتری‌ها جلوگیری کند و باکتری‌ها رشد کرده و در سرتاسر آگار پخش شده‌اند. در حالی‌که نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی از رشد باکتری‌ها جلوگیری کرده و همان‌طور که مشاهده می‌شود در نزدیکی و زیر نمونه تهیه شده هیچ اثری از باکتری‌ها وجود ندارد. نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی همچنین ظرفیت خوبی در از بین بردن عامل شیمیایی پاراکسون را از خود نشان داده‌اند، به طوری که توانستند تا ۹۵٪ این عامل شیمیایی را از بین ببرند.

و همچنین malathion تحت شرایط مختلف (درصدهای مختلف فتالوسیانین و بسترهای مختلف) مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در جدول (۲) خلاصه شده است. مکانیسم‌های تخریب و محصولات به‌دست‌آمده از تخریب چهار عامل شیمیایی فوق بر روی نانوالیاف تولید شده براساس داده‌های به دست آمده از GC-MS در شکل (۱۳) نشان داده شده است.

جدول (۲): میزان کاهش عوامل شیمیایی خطرناک توسط نانوالیاف حاوی کمپلکس روی اکتانوفوکسی فتالوسیانین با قابلیت تولید اکسیژن یکتایی (مدت زمان انجام واکنش تخریب ۲۴ ساعت) [۵۶].

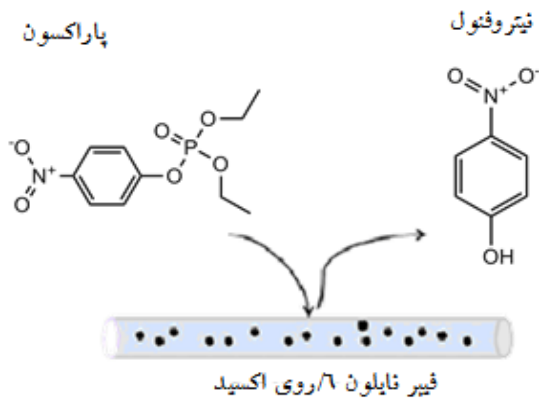
درصد کاهش	ماده هدف	سطح
۳۰	Demton-S	فیلم پلی کربنات ^a
۱۰۰	Demton-S	فیلم ۱٪ ZnOPPC-PC ^a
۷۸	Demton-S	فیلم ۵٪ ZnOPPC-PC ^a
۳۰	Demton-S	فیلم پلی کربنات ^b
۹۶	Demton-S	فیلم ۱٪ ZnOPPC-PC ^b
۹۶	Demton-S	فیلم ۵٪ ZnOPPC-PC ^b
۰	Demton-S	فیبر پلی کربنات ^a
۸۶	Demton-S	فیبر ۱٪ ZnOPPC-PC ^a
۹۶	Demton-S	فیبر ۵٪ ZnOPPC-PC ^a
۳۷	Demton-S	فیبر پلی کربنات ^b
۳۴	Demton-S	فیبر ۵٪ ZnOPPC-PC ^b
۱۰۰	Demton-S	فیبر ۵٪ ZnOPPC-PC ^b
۰	Demton-S	فیلم هیدروتان
۱۰۰	Demton-S	فیلم ۱٪ ZnOPPC-HT
۱۰۰	Demton-S	فیلم ۵٪ ZnOPPC-HT
۰	Demton-S	فیبر هیدروتان
۳۰	Demton-S	فیلم ۱٪ ZnOPPC-HT
۹۹	Demton-S	فیلم ۵٪ ZnOPPC-HT
۱	Malathion	فیلم هیدروتان
۷۶	Malathion	فیلم ۱٪ ZnOPPC-HT
۹۴	Malathion	فیلم ۵٪ ZnOPPC-HT
۴۲	CEPS	فیلم هیدروتان
۷۶	CEPS	فیلم ۱٪ ZnOPPC-HT
۸۵	CEPS	فیلم ۵٪ ZnOPPC-HT
۵۹	CEPS	فیلم هیدروتان
۹۹	CEPS	فیلم ۱٪ ZnOPPC-HT
۹۹	CEPS	فیلم ۵٪ ZnOPPC-HT

a فیلم‌ها و الیافی که در تهیه آنها از DCM استفاده شده

است. b فیلم‌ها و الیافی که در تهیه آنها از نسبت ۴ به ۱

DMF و DCM استفاده شده است.

شیمیایی خطرناک نشان می‌دهد. کاهش شدیدی نیز در غلظت پاراکسون در محلول حاوی نانوالیاف نایلون ۶/۶ اکسید روی مشاهده می‌شود که دلیل بر انتقال خاصیت اکسید روی در حذف‌کنندگی عوامل شیمیایی به داخل تار و پود نانوالیاف نایلون ۶ می‌باشد. مکانیسم پیشنهادی برای تخریب پاراکسون بر روی نانوالیاف نایلون ۶/۶ اکسید روی در شکل (۱۵) نشان داده شده است.



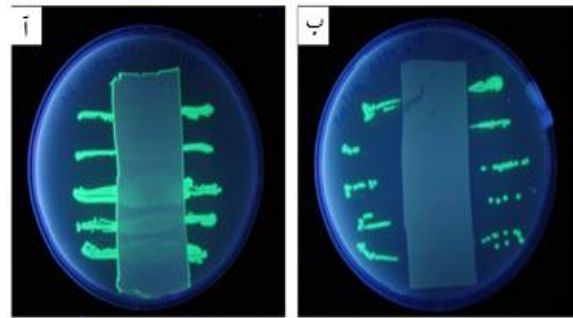
شکل (۱۵): مکانیسم پیشنهادی برای تخریب پاراکسون بر روی نانوالیاف نایلون ۶/۶ اکسید روی [۶۳].

جدول (۳): سرعت عبور بخار آب و هوا از نانوالیاف نایلون ۶ و نایلون ۶/۶ اکسید روی [۶۰].

نمونه	چگالی سطحی نانوفیبر g/m ²	سرعت نفوذ بخار آب g/m ² .day	نفوذ هوا m ³ (air flow)/(m ² fabric).min
الیاف پوشش داده نشده	۰	۶۴۷±۱۷	۱/۰۸۲±۰/۰۰۶
نانوالیاف نایلون ۶	۳/۵۹±۰/۰۰۶	۶۴۹±۳۴	۰/۹۰۵±۰/۰۰۶
نانوالیاف نایلون ۶/۶ روی اکسید	۳/۸۰±۰/۲۱	۶۵۴±۲۸	۰/۸۴۷±۰/۰۰۶

نسبت به پارچه اولیه ایجاد نشده است و این اعداد در محدوده استاندارد بوده و از کارایی این پوشش‌ها در حذف عوامل شیمیایی سمی و باکتری‌ها کاسته نمی‌شود. در پژوهش دیگری توسط وانانگامودی و همکارانش [۶۴] نوع دیگری از نانوالیاف محافظ در برابر عوامل بیولوژیکی توسعه یافت. این نانوالیاف بر پایه کامپوزیتی از نانوذرات نقره و مقادیر مختلفی از نانوذرات آلومینای نشانده بر روی الیاف پلی (وینیلیدن فلوراید) (PVDF) بودند که به روش الکتوریزی تهیه شده بودند. پس از تهیه نانوالیاف، خصوصیات ضدباکتریایی این مواد مورد بررسی قرار گرفتند.

در روش کیفی، از یک محیط کشت که در آن باکتری *Escherichia Coli* با غلظت یکنواخت در سراسر محیط پخش شده بود، استفاده کردند. غشاهای تهیه شده در پنج غلظت متفاوت از نانوذرات آلومینا به صورت دایره‌ای با قطر ۶ mm برش داده شده و در



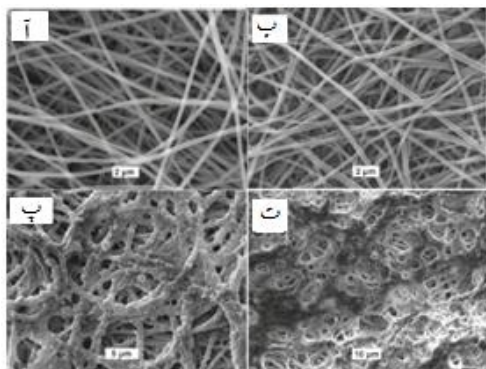
شکل (۱۴): صفحه آگار حاوی *Escherichia Coli* عمل‌آوری شده بل (آ) الیاف نایلون ۶ ب) نایلون ۶ / اکسید روی [۶۳].

تست GC-MS برای چهار نمونه انجام گرفته که این نمونه‌ها عبارت‌اند از: محلول پاراکسون، محلول پاراکسون همراه با نانوالیاف نایلون ۶، محلول پاراکسون همراه با نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی و محلول پاراکسون همراه با نانوذرات اکسید روی پخش شده. کاهش جزئی در غلظت پاراکسون در محلول حاوی نانوالیاف نایلون ۶ به خاطر جذب این ماده بر روی سطوح نانوالیاف و همچنین وارد شدن پاراکسون به داخل حفرات نانوالیاف می‌باشد. کاهش شدید در غلظت پاراکسون که همراه با نانوذرات اکسید روی در یک محلول قرار دارند قدرت نانوذرات اکسید روی را در از بین بردن مواد

به منظور نشان دادن کارایی نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی در تهیه لباس‌های محافظ، این ماده توسط روش ترکیبی الکتروپاشی/ الکتوریزی بر روی پارچه‌ای متشکل از ۵۰ درصد کتان و ۵۰ درصد نایلون قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان داد که الیاف تولیدشده در این پژوهش می‌تواند تا بیش از ۹۹/۹۹٪ باکتری‌های مورد آزمایش را از بین ببرد. این الیاف‌ها توانستند عامل شیمیایی پاراکسون را تا بیش از ۹۵٪ تخریب کنند همچنین تنفس‌پذیری این الیاف در حد استاندارد قرار دارد. تست‌های نفوذپذیری نسبت به هوا برای پارچه‌های پوشیده شده با نانوالیاف نایلون ۶ و نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶/۶ اکسید روی توسط دستگاه نفوذپذیری Frazier انجام شده است (جدول ۳). همان‌طور که ملاحظه می‌شود با پوشش‌دهی پارچه با نانوالیاف تهیه شده، تغییر محسوسی در نفوذپذیری نسبت به هوا و همچنین سرعت عبور بخار

می‌گیرد و پلی-N وینیل گوانیدین خاصیت ضدباکتری دارد.

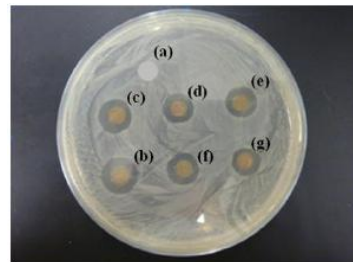
در این پژوهش، پلی آکریلونیتریل (PAN) به عنوان پلیمر پایه برای پوشش‌دهی انتخاب شده بود. متوسط اندازه الیاف تولیدشده برابر با ۳۵۰ nm می‌باشد. اندازه‌گیری مساحت سطح با BET، عددی در حدود $15 \text{ m}^2/\text{g}$ را نشان داد. الیاف تولیدشده با پلیمر پلی‌اکریلونیتریل در معرض پلاسما ی هوای کم فشار قرار گرفتند تا گروه‌هایی با بار منفی در سطح فیبرها ایجاد شوند تا برای پوشش‌دهی الکتریکی با پلی (N- وینیل گوانیدین) (PVG) و پلی‌هیدروکسامیک اسید (PHA) آماده شوند. این فیبرهای عامل‌دار شده برحسب تعداد لایه‌های دوگانه بارگذاری شده بر روی سطحشان نامگذاری می‌شوند. $(\text{PVG}/\text{PHA})_{10}$ نشان از تشکیل ۱۰ لایه دوگانه از (PVG/PHA) بر روی سطح نانوفیبر است. شکل (۱۷) تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل را قبل و بعد از عامل‌دار شدن نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۱۷-ت) دیده می‌شود، در پوشش $(\text{PVG}/\text{PHA})_{30}$ تقریباً ۳۰-۲۰ درصد منافذ الیاف مسدود می‌شوند. بدین ترتیب می‌توان انتظار داشت که تنفس‌پذیری این الیاف‌ها تحت تأثیر پوشش ایجاد شده قرار گیرد. مطالعات نفوذپذیری در برابر بخار آب برای الیاف عامل‌دار شده نشان داد که تنفس‌پذیری نسبت به الیاف اولیه تقریباً هیچ تغییری نکرده است.



شکل (۱۷): تصاویر SEM مربوط به (آ) الیاف پلی‌اکریلونیتریل (ب) الیاف پلی‌اکریلونیتریل لایه نشانی شده با $(\text{PVG}/\text{PHA})_{10}$ (پ) لایه نشانی شده با $(\text{PVG}/\text{PHA})_{20}$ (ت) لایه نشانی شده با $(\text{PVG}/\text{PHA})_{30}$ [۶۶].

همچنین نتایج نشان داد که مقاومت در برابر نفوذ بخار آب برای الیاف عامل‌دار شده و نشده، کمتر (تنفس‌پذیرتر) از الیاف پلی‌تترافلورواتیلن است. الیاف پلی‌تترافلورواتیلن به عنوان یک استاندارد برای الیاف‌های تنفس‌پذیر متخلخل در نظر گرفته شده است. مقاومت در برابر نفوذ هوا برای الیاف عامل‌دار شده در حدود $1/4 \times 10^{13}$ بر مترمربع برای $(\text{PVG}/\text{PHA})_{20}$ و $1/0 \times 10^{13}$ بر مترمربع برای $(\text{PVG}/\text{PHA})_{30}$ می‌باشد. این مقادیر برای مقاومت در برابر عبور هوا تقریباً ۴-۵ برابر الیاف عامل‌دار نشده ($2/7 \times 10^{11}$) هستند اما در

نقاط مختلفی از محیط کشت قرار داده شدند. یک نمونه از غشا که بدون استفاده از نانوذرات نقره و آلومینا تهیه شده بود نیز در محیط کشت قرار داده شده بود. این محیط کشت در شرایط مناسب برای تکثیر باکتری‌ها قرار داده شد. همان‌طور که در شکل (۱۶) مشاهده می‌شود در محیط اطراف غشاها ناحیه‌هایی با مساحت مختلف وجود دارند که رشد باکتری در این ناحیه‌ها مشاهده نمی‌شود.



شکل (۱۶): مساحتی که الیاف PVDF-Ag حاوی نانوذرات آلومینا از رشد باکتری جلوگیری کرده‌اند. (a) PVDF-Ag-0% Al_2O_3 (b) PVDF-Ag-2% Al_2O_3 (c) PVDF-Ag-4% Al_2O_3 (d) PVDF-Ag-6% Al_2O_3 (e) PVDF-Ag-8% Al_2O_3 (f) Al_2O_3 [۶۴].

بررسی‌ها نشان دادند که هرچه غلظت آلومینا در غشاها افزایش می‌یابد قدرت ضدباکتریایی این غشاها به صورت جزئی کاهش می‌یابد که این اثر به پوشاندگی نانوذرات آلومینا نسبت داده می‌شود. هرچند که نانوذرات آلومینا نیز خاصیت ضدباکتریایی دارند اما در مقایسه با نانوذرات نقره این خاصیت به مراتب کمتر است. بررسی این محیط پس از مدت یک هفته نشان داد که مساحت ناحیه‌هایی از اطراف غشاها که در آن باکتری‌ها رشد نکرده بودند در طی این مدت فقط به مقدار خیلی جزئی تغییر کرده‌اند که نشان از پایداری خاصیت ضدباکتریایی غشاها دارد. در این آزمایش، غشایی که بدون استفاده از نانوذرات تهیه شده بود ویژگی ضدباکتریایی را از خود نشان نداد.

کروگمان و همکارانش با به کارگیری روش پوشش‌دهی الکترواستاتیکی لایه به لایه، به کمک اسپری کردن سطح نانوالیاف الکترورسیده را با تیتانیوم دی‌اکسید پوشش دادند. تار و پودهای تولید شده با این نانوالیاف عامل‌دار شده بدون این که نسبت به عبور بخار آب و هوا نفوذناپذیر شوند، فعالیت‌های فوتوکاتالیزوری بهبودیافته‌ای را از خود نشان دادند [۶۵]. در پژوهشی که توسط چن و همکارانش [۶۶] انجام شد، پلی‌آنیون واکسنش‌پذیر پلی‌هیدروکسامیک اسید و پلی‌کاتیون ضد میکروبی پلی-N- وینیل گوانیدین سنتز شدند و به‌عنوان پوشش بر روی تار و پودهای تهیه شده از فیبرهای پلی‌اکریلونیتریل مورد استفاده قرار گرفتند. این تار و پودهای عامل‌دار شده در تخریب عامل‌های شیمیایی ارگانوفسفات به کار گرفته شدند. آزمایشات انجام گرفته در این پژوهش نشان داد که تخریب عامل شیمیایی توسط پلی‌هیدروکسامیک اسید انجام

حدود یک مرتبه کمتر از پلی تترافلوروواتیلن ($10^4 \times 1/6$) می باشد. تمام شواهد مبنی بر این است که الیاف الکتروریسی شده پوشش دار با فرایند پوشش دهی الکترواستاتیکی لایه به لایه، می توانند موادی با تنفس پذیری بالایی برای استفاده در تولید لباس های محافظ تولید نمایند.

به منظور بررسی کارایی این نانوالیاف در تخریب عوامل شیمیایی سمی، از ماده دی ایزوپروپیل فلئوروفسفات (DFP) استفاده شد. این ماده به صورت قطرات ریز بر روی مقدار مشخصی از الیاف عامل دار شده اسپری شد تا شرایطی مشابه با میدان نبرد ایجاد گردد. تخریب عامل شیمیایی بر روی نانوالیاف توسط تکنیک HRMAS³¹P NMR مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد این نانوالیاف در مقابله با آلودگی های میکروبی نیز در حضور دو نوع باکتری Escherichia Coli و S. epidermidis مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی نیز به منظور شبیه سازی با میدان نبرد، باکتری ها تحت شرایط طراحی شده بر روی مقدار مشخصی از الیاف اسپری گردید.

جدول (۴): خصوصیات آنتی باکتریایی الیاف عامل دار شده

PVG/PHA [۶۳]

قابلیت مقابله با باکتری		تعداد لایه های دوگانه
Escherichia Coli	S. epidermidis	
۲۵/۰	۲۰/۰	۱
۹۹/۸	۹۹/۵	۵
۹۹/۹	>۹۹/۹	۱۰
۹۹/۹	>۹۹/۹	۲۰

جدول (۵)، کارهای انجام گرفته در زمینه تهیه نانوالیاف مورد استفاده برای تهیه پوشش های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی به روش الکتروریسندگی و نتایج به دست آمده را خلاصه کرده است.

جدول (۴) عملکرد ضدباکتری الیاف پوشش داده شده با لایه های متفاوتی از PVG/PHA را نشان داده است. عملکرد ضدباکتریایی PVG با چگالی بالای بار مثبت به خاطر برقراری پیوند با سطح باردار (با علامت مخالف) غشای سلولی باکتری است که در نهایت موجب کشته شدن سلول باکتری می شود. با پوشش دولایه، کارایی حداکثر این الیاف در مقابله با باکتری های Escherichia Coli و

جدول (۵): خلاصه کارهای انجام گرفته در تهیه نانوالیاف به روش الکتروریسندگی برای تولید پوشش های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی

جدول (۵): خلاصه کارهای انجام گرفته در تهیه نانوالیاف به روش الکتروریسندگی برای تولید پوشش های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و میکروبی

میکروبی

مرجع	فعالیت ضد میکروبی	فعالیت ضد شیمیایی	قطر نانوالیاف	ماده فعال (تخریب کننده)	نوع الیاف پلیمری
[۴۰]	-	تخریب کاتالیتیکی پاراکسون	۴۵۰ - ۵۵۵ nm	MgO	PSU .PVC .PVDF
[۴۸]	حذف باکتری s.aureus با بازده بیش از ۹۹/۹٪	تخریب فوتوکاتالیتیکی DMMP	۳۷۵ nm	تیتانیوم اکسید پوشش داده شده با نانوذرات نقره	پلی اورتان
[۴۹]	-	تخریب کاتالیتیکی ۲-کلرو اتیل فنیل سولفید	۴۰۰ nm	تیتانیوم اکسید	PSU
[۵۹]	-	حذف توسط اکسیژن یکتایی Demton-s CEES malathion	۲۰۸µm (PC) - ۹۰۰ nm ۲۰۰ - ۲۶۰ nm (HT)	روی اکتانوکسی فتالوسیانین	پلی کربنات و هیدروتان
[۶۳]	حذف باکتری Escherichia Coli و باکتری گرم مثبت B.cereus با بازده بیش از ۹۹/۹٪	تخریب کاتالیتیکی پاراکسون	۱۹۰±۴۰nm	اکسید روی	نایلون ۶
[۶۴]	تخریب باکتری Escherichia Coli با بازده بیش از ۹۹/۹٪	-	۴۲۰nm-۱/۸۵µm	نقره و آلومینا	PVDF
[۶۶]	تخریب باکتری Escherichia Coli و باکتری s.epidermidis	تخریب کاتالیتیکی DFP	۲۵۰-۵۰۰nm	PVG .PHA	PAN

۵- نتیجه گیری

الکتروریسندگی یکی از روش‌های ساده و مقرون به صرفه در تولید نانوالیاف پلیمری با ویژگی‌های منحصر به فرد مانند تخلخل بالا، مساحت سطح بالا و قطر قابل تنظیم نانوالیاف می‌باشد. نانوالیاف تولید شده به روش الکتروریسندگی، کاربردهای مختلفی دارند که از جمله مهمترین آنها، استفاده نانوالیاف در تولید لباس‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی می‌باشد. برای این منظور از کامپوزیت‌های پلیمر و مواد تخریب‌کننده عوامل شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌شود که این اجزا می‌توانند در داخل محلول پلیمری وارد شده و سپس فرآیند الکتروریسی انجام شود، یا این که از فرآیند همزمان الکتروریسی/الکتروپاشش استفاده شود. استفاده از لباس‌ها یا فیلترهای هوای تولید شده به این روش، نه تنها برای نیروهای نظامی قرار گرفته در معرض خطر می‌تواند مفید واقع شود، بلکه در اصول پدافند غیرعامل می‌تواند به صورت وسیع توسط مردم عادی قرار گرفته در معرض خطر عوامل شیمیایی و میکروبی مورد استفاده قرار گیرند. در این مقاله، مروری بر روش‌های تولید نانوالیاف و مکانیسم‌های تخریب عوامل شیمیایی و بیولوژیکی توسط نانوالیاف تولید شده به روش الکتروریسندگی انجام گرفته است. با بررسی کارهای انجام گرفته در زمینه تولید نانوالیاف‌های کامپوزیتی به روش الکتروریسی برای کاربرد در پدافند شیمیایی و بیولوژیکی، با توجه به اینکه نانوذرات اکسید روی هم قابلیت تخریب عوامل شیمیایی و حذف عوامل بیولوژیکی را به صورت یکجا دارا هستند و فعالیت آنها مستقل از شرایط محیطی است و از طرفی به خاطر قابلیت تنفس پذیری بالای نانوالیاف‌های نایلون ۶ تهیه شده با این نانوذرات، نانوالیاف کامپوزیتی نایلون ۶ / اکسید روی تولید شده به روش الکتروریسی به عنوان بهترین نانوالیاف کامپوزیتی برای تولید پوشش‌های محافظ در برابر عوامل شیمیایی و بیولوژیکی پیشنهاد می‌گردد.

۶- مراجع

- B. Maddah, A. Aminifar, and M. Sharifi, "Properties and ability of sodium dichloroisocyanurate a decontamination solution in a view of passive defence," *Passive Defense* vol. 2, pp. 2-6, 2011. (In Persian)
- M. E. Minaei, M. Saadati, M. Najafi, H. Honari, and Sh. Nazarian, "The nano-biosensors tools for detecting biological agents in bioterrorism and biological threats," *Passive Defense*, vol. 3, pp. 12-19, 2012. (In Persian)
- M. Ashrafi, "Threat of water resource by chemical agents," *Passive Defense*, vol. 3, pp. 50-56, 2012. (In Persian)
- R. Rakhi and M. Lekshmi, "Reduced graphene oxide based ternary nanocomposite cathodes for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors," *Electrochimica Acta.*, vol. 231, pp. 539-548, 2017.
- Y. Mosaei Oskoei, H. Fattahi, J. Hassanzadeh, and A. Mousavi Azar, "Selective determination of trinitrotoluene based on energy transfer between carbon dots and gold nanoparticles," *Analytical Science*, vol. 32, pp. 193-199, 2016.
- F. Akhgari, H. Fattahi, and Y. Mosaei Oskoei, "Recent advances in nanomaterial-based sensors for detection of trace nitroaromatic explosives," *Sensor and Actuators, B: Chemical*, vol. 221, pp. 867-878, 2015.
- C. Parisi, M. Vigani, and E. Rodríguez-Cerezo, "Agricultural nanotechnologies: what are the current possibilities?," *Nano Today*, vol. 10, no. 2, pp. 124-127, 2015.
- H. Fattahi, M. Amani, Y. Mosaei Oskoei, and N. Arsalani, "Novel thermal stable polymeric nanocomposite based on poly(ethyl vinyl ether - alt- maleic anhydride) and organo-modified montmorillonite," *Polymer Composites*, 2017. (In Persian), doi: 10.1002/pc.24425.
- P. Eghbali, H. Fattahi, S. Laurent, R. N. Muller, and Y. Mosaei Oskoei, "Fluorophore-tagged superparamagnetic iron oxide nanoparticles as bimodal contrast agents for MR/optical imaging," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 13, no. 1, pp. 87-93, 2016.
- N. Arsalani, H. Fattahi, S. Laurent, C. Burtea, L. Vander Elst, and R. N. Muller, "Polyglycerol-grafted superparamagnetic iron oxide nanoparticles: highly efficient MRI contrast agent for liver and kidney imaging and potential scaffold for cellular and molecular imaging," *Contrast Media and Molecular Imaging*, vol. 7, no. 2, pp. 185-194, 2012.
- H. Fattahi, S. Laurent, F. Liu, N. Arsalani, L. Vander Elst, and R. N. Muller, "Magnetoliposomes as multimodal contrast agents for molecular imaging and cancer nanotheragnostics," *Nanomedicine (Lond)*, vol. 6, no. 3, pp. 529-544, 2011.
- F. Liu, S. Laurent, H. Fattahi, L. Vander Elst, and R. N. Muller, "Superparamagnetic nanosystems based on iron oxide nanoparticles for biomedical imaging," *Nanomedicine (Lond)*, vol. 6, no. 3, pp. 519-528, 2011.
- N. Arsalani, H. Fattahi, and M. Nazarpour, "Synthesis and characterization of PVP-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an MRI contrast agent," *eXPRESS Polymer Letters*, vol. 4, no. 6, pp. 329-338, 2010.
- N. Bhardwaj and N.S.C. Kundu, "Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnol. Adv.*, vol. 28, pp. 325-347, 2010.
- H. S. Bae, A. Haider, M. K. Selim, D. Y. Kang, E. J. Kim, and I. K. Kang, "Fabrication of highly porous PMMA electrospun fibers and their application in the removal of phenol and iodine," *J. Polym. Res.*, vol. 20, pp. 1-7, 2013.
- S. Haider, Y. AL-Zeghayer, F. A. A. Ali, A. Haider, A. Mahmood, W. A. Al-Masry, M. Imran, and M. O. Aijaz, "Chemical warfare agents: II. Nerve agents," *Ann. Emerg. Med.*, vol. 21, pp. 865-871, 1992.
- R. Ramaseshan, S. Sundarajan, Y. Liu, R. S. Barhate, N. L. Lala, and S. Ramakrishna, "Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2947-2953, 2006.
- <https://www.nytimes.com/2016/11/21/world/middleeast/isis-chemical-weapons-syria-iraq-mosul.html>.
- <http://www.iribnews.ir/fa/news/1463321>.
- Force, P.G.W.I.T. Khamisiyah, "A Historical Perspective on Related Intelligence," Washington, DC: Central Intelligence Agency, 1997.
- A. J. Russell, G. A. Berberich, G. F. Drevon, and R. R. Koepsel, "Biomaterials for mediation of chemical and biological warfare agents," *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 5, pp. 1-27, 2003.

40. S. Sundarrajan and S. Ramakrishna, "Fabrication of nanocomposite membranes from nanofibers and nanoparticles for protection against chemical warfare stimulants," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, pp. 8400-8407, 2007.
41. S. Rajagopalan, O. Koper, S. Decker, K. J. Klabunde, "Nanocrystalline metal oxides as destructive adsorbents for organophosphorus compounds at ambient temperatures," *Chem-Eur. J.*, vol. 8, pp. 2602-2607, 2002.
42. Q. Zhou, C. Tang, Y. -Z. Wang, and L. Zheng, "Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al-Mg composite oxide catalysts," *Fuel*, vol. 83, pp. 1727-1732, 2004.
43. S. Horikawa, Y. Takai, H. Ukri, N. Azuma, and A. Ueno, "Chlorine gas recovery from polyvinyl chloride," *J. Anal. Appl. Pyrol.*, vol. 51, pp. 167-179, 1999.
44. J. A. Moss, S. H. Szczepankiewicz, E. Park, and M. R. Hoffmann, "Adsorption and photodegradation of dimethyl methylphosphonate vapor at TiO₂ surfaces," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 19779-19785, 2005.
45. A. Fujishima, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode," *Nature*, vol. 238, pp. 37-38, 1972.
46. H. Zhang, G. Wang, D. Chen, X. Lv, and J. Li, "Tuning photoelectrochemical performances of Ag-TiO₂ nanocomposites via reduction/oxidation of Ag," *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 6543-6549, 2008.
47. C. Hu, Y. Lan, J. Qu, X. Hu, and A. Wang, "Ag/AgBr/TiO₂ visible light photocatalyst for destruction of azodyes and bacteria," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 4066-4072, 2006.
48. S. -Y. Ryu, M. -K. Park, and S.-Y. Kwak, "Silver-titania/polyurethane composite nanofiber mat for chemical and biological warfare protection," *Int. J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 771-788, 2013.
49. M. Roso, S. Sundarrajan, D. Pliszka, S. ramakrishna, and M. Modesti, "Multifunctional membranes based on spinning technologies: the synergy of nanofibers and nanoparticles," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 285707, 2008.
50. F. Wilkinson, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Rate constants for the decay and reactions of the lowest electronically excited singlet state of molecular oxygen in solution. An expanded and revised compilation," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 24, pp. 663-677, 1995.
51. O. Shimizu, J. Watanabe, K. Imakubo, and S. Naito, "Absolute Quantum Yields and Lifetimes of Photosensitized Phosphorescence of Singlet Oxygen O₂ (1. DELTA. g) in Air-Saturated Aqueous and Organic Solutions of Phenalenone," *Chem. Lett.*, pp. 67-68, 1999.
52. M. Manceau, A. Rivaton, and J. L. Gardette, "Involvement of Singlet Oxygen in the Solid- State Photochemistry of P3HT," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, pp. 1823-1827, 2008.
53. A. Toutchkine and E. L. Clennan, "The reactions of singlet oxygen with β -chlorosulfides, The role of hydroperoxy sulfonium ylides in the oxidative destruction of chemical warfare simulants," *Tetrahedron Lett.*, vol. 40, pp. 6519-6522, 1999.
54. K. Ishii, "Functional singlet oxygen generators based on phthalocyanines," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, pp. 1556-1568, 2012.
55. T. Nyokong, "Effects of substituents on the photochemical and photophysical properties of main group metal phthalocyanines," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 251, pp. 1707-1722, 2007.
- "Highly aligned narrow diameter chitosan electrospun nanofibers," *J. Polym. Res.*, vol. 20, pp. 1-11, 2013.
23. M. J. Laudenslager and W. M. Sigmund, "Electrospinning, in *Encyclopedia of Nanotechnology*," Springer, pp. 769-775, 2012.
24. T. J. Sill and H. A. von Recum, "Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering," *Biomaterials*, vol. 29, pp. 1989-2006, 2008.
25. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, and N. B. Tan, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles," *Polymer*, vol. 42, pp. 261-272, 2001.
26. S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, "Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers," *Macromolecules*, vol. 35, pp. 8456-8466, 2002.
27. V. Pillay, C. Dott, Y. E. Choonara, C. Tyagi, L. Tomar, P. Kumar, L. C. du Toit, and V. MK. Ndesendo, "A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications," *Journal of Nanomaterials*, 2013.
28. A. Luzio, E. V. Canesi, C. Bertarelli, and M. Caironi, "Electrospun polymer fibers for electronic applications," *Materials*, vol. 7, pp. 906-947, 2014.
29. B. Sun, Y. Long, H. Zhang, M. Li, J. Duvail, X. Jiang, and H. Yin, "Advances in three-dimensional nanofibrous macrostructures via electrospinning," *Progress in Polymer Science*, vol. 39, pp. 862-890, 2014.
30. C. J. Angamma and S. H. Jayaram, "Analysis of the effects of solution conductivity on electrospinning process and fiber morphology," *IEEE Transactions on industry applications*, vol. 47, pp. 1109-1117, 2011.
31. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, and B. Chu, "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes," *Polymer*, vol. 43, pp. 4403-4412, 2002.
32. J. S. Choi, S. W. Lee, L. Jeong, S. -H. Bae, B. C. Min, G. H. Youk, and W. H. Park, "Effect of organosoluble salts on the nanofibrous structure of electrospun poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 34, pp. 249-256, 2004.
33. J. Lannutti, D. Reneker, T. Ma, D. Tomasko, and D. Farson, "Electrospinning for tissue engineering scaffolds," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, pp. 504-509, 2007.
34. A. G. Kanani and S. H. Bahrami, "Review on electrospun nanofibers scaffold and biomedical applications," *Trends Biomater Artif Organs*, vol. 24, pp. 93-115, 2010.
35. J. Pelipenko, J. Kristl, B. Janković, S. Baumgartner, and P. Kocbek, "The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers," *Int. J. Pharm.*, vol. 456, pp. 125-134, 2013.
36. S. Huan, G. Liu, G. Han, W. Cheng, Z. Fu, Q. Wu, and Q. Wang, "Effect of experimental parameters on morphological, mechanical and hydrophobic properties of electrospun polystyrene fibers," *Materials*, vol. 8, pp. 2718-2734, 2015.
37. S. De Vrieze, T. Van Camp, A. Nelvig, B. Hagström, P. Westbroek, and K. De Clerck, "The effect of temperature and humidity on electrospinning," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, pp. 1357-1362, 2009.
38. N. B. Munro, A. P. Watson, K. R. Ambrose, and G. D. Griffin, "Treating exposure to chemical warfare agents: implications for health care providers and community emergency planning," *Environ. Health Persp.*, vol. 89, p. 205, 1990.
39. S. Reutter, "Hazards of chemical weapons release during war: new perspectives," *Environ. Health Persp.*, vol. 107, p. 985, 1999.

56. S. E. Maree and T. Nyokong, "Syntheses and photochemical properties of octasubstituted phthalocyaninato zinc complexes," *J. Porphyr. Phthalocya.*, vol. 5, pp. 782-792, 2001.
57. A. Ogunsipe, D. Maree, and T. Nyokong, "Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives," *J. Mol. Struct.*, vol. 650, pp. 131-140, 2003.
58. A. Ogunsipe and T. Nyokong, "Effects of substituents and solvents on the photochemical properties of zinc phthalocyanine complexes and their protonated derivatives," *J. Mol. Struct.*, vol. 689, pp. 89-97, 2004.
59. R. T. Gephart, P. N. Coneski, and J. H. Wynne, "Decontamination of chemical-warfare agent simulants by polymer surfaces doped with the singlet oxygen generator zinc octaphenoxypthalocyanine," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, pp. 10191-10200, 2013.
60. M. Eskandari, N. Haghighi, V. Ahmadi, F. Haghighi, and S. R. Mohammadi, "Growth and investigation of antifungal properties of ZnO nanorod arrays on the glass," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 112-114, 2011.
61. J. Rodríguez, J. F. Paraguay-Delgado, A. López, J. Alarcón, and W. Estrada, "Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water," *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 729-735, 2010.
62. Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, "Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD," *J. Electron. Mater.*, vol. 29, pp. 69-74, 2000.
63. N. Vitthuli, Q. Shi, et al., "Multifunctional ZnO/ Nylon 6 nanofiber mats by an electrospinning-electrospraying hybrid process for use in protective applications," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 1-7, 2011.
64. A. Vanangamudi, S. Hamzah, G. Singh, "Synthesis of hybrid hydrophobic composite air filtration membranes for antibacterial activity and chemical detoxification with high particulate filtration efficiency (PFE)," *Chem. Eng. J.*, vol. 260, pp. 801-808, 2015.
65. K. C. Krogman, J. L. Lowery, N. S. Zacharia, G. C. Rutledge, and P. T. Hammond, "Spraying asymmetry into functional membranes layer-by-layer," *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 512-518, 2009.
66. L. Chen, L. Bromberg, et al., "Multifunctional electrospun fabrics via layer-by-layer electrostatic assembly for chemical and biological protection," *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 1429-1436, 2010.

Affecting Parameters on Electrospinning of Nanofibers Used in Chemical and Microbial Defense

H. Fattahi^{*}, Y. Mosaei Oskoei, B. Amiri Dizaji

Abstract

Chemical and biological warfare can cause irreparable effects on human and other creatures. Among the most common chemical agents are nerve agents, mustard, blood agents, arsine, chlorine and phosgene. Electrospinning is a method for production of different nano and microfibers from polymers solution, solutions containing polymers and nanoparticles or melted polymers. One of the main applications of nanofibers produced by electrospinning is their use for production of protective clothing against chemical and biological agents. This is based on the active materials used in nanofibers and can decompose or neutralize different chemical and biological warfare agents. In this review article, first electrospinning process and affecting parameters are summarized and then conducted research on the preparation of protective nanofibers against chemical and biological warfare are studied. Also, different decomposition mechanisms of chemical agents are investigated based on used active materials in nanofibers. Based on the research in this field, nylon 6/ ZnO composite nanofibres is proposed as the most suitable choice for preparation of protective clothing against chemical and biological warfare.

Key Words: *Electrospinning, Nanofibers, Chemical and Biological Agents, Protective Clothing, Chemical and Microbial Defense.*

* Malek Ashtar University of Technology fattahi@mut.ac.ir) - Writer-in-Charge