

بهینه سازی آماری فیلتر نانولیفی حاوی نانولوله کربنی

سلمان دهقان^۱، مهدی ورسه ای^۱، نیلوفر اصلاحی^{۱*}، محمد اسماعیل یزدان شناس^۱

^۱ گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۲ گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

niloofar.eslahi@srbiau.ac.ir

چکیده

در این کار پژوهشی، قابلیت استفاده از غشاء نانولیفی به عنوان فیلتر جاذب بررسی شد. برای تهیه نانوالیاف، الکترورسی پلی‌آمید ۶ در حلال اسید فرمیک در غلظت‌های مختلف انجام شده و تاثیر غلظت، ولتاژ و فاصله سر سوزن بر ریخت‌شناسی الیاف به کمک روش آماری رویه پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. بر مبنای نتایج حاصل از آنالیز آماری، نمونه بهینه با حداقل مقدار میانگین قطر (۱۱۱ نانومتر) در غلظت ۱۰٪ پلیمر، ولتاژ ۲۰ kV و فاصله ۲۰ cm بدست آمد. سپس با افزودن نانولوله کربنی در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی تاثیر آن مورد مطالعه قرار گرفت. آزمون تخلخل‌سنجی بیانگر افزایش میزان تخلخل نمونه‌ها با افزایش مقدار نانولوله کربنی است. بر مبنای نتایج آزمون استحکام، مقدار ازدیاد طول تا حد پارگی و استحکام کششی بیشینه در نمونه محتوی ۰/۱٪ نانولوله کربنی بدست آمد. هم‌چنین آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز بیانگر پیک‌های مشخصه پلی‌آمید یعنی آمیدهای نوع اول و دوم و سوم و گروه‌های آمین است. آنالیز توزین حرارتی نشان داد که با افزودن نانولوله کربنی پایداری حرارتی افزایش یافته است. در آزمون اسپکتروفوتومتری نیز جذب ماده رنگی توسط غشاء نانولیفی با گذشت زمان مشاهده گردید.

کلمات کلیدی: نانوالیاف، پلی‌آمید، الکترورسی، نانولوله کربنی، روش آماری رویه پاسخ

Statistical optimization of nanofiber filter containing carbon nanotube

Salman Dehghan¹, Mehdi Varsei¹, Niloofar Eslahi^{1*}, Mohammad Esmail Yazdanshenas²

¹ Department of Textile Engineering, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of Textile, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

niloofar.eslahi@srbiau.ac.ir

Abstract

In this research work, the ability to use nanofibrous membrane as an absorbent filter was investigated. For this purpose, electrospinning of polyamide 6 (PA6) in formic acid was performed at different concentrations and the effect of polymer concentration, voltage and needle-to-tip distance on the morphology of the fibers was evaluated using the statistical method of response surface methodology (RSM). Based on the results of the statistical analysis, the optimal sample was selected with the minimum average fiber diameter (111 nm) at a concentration of 10% PA6, a voltage of 20 KV and a distance of 20 cm. Then, the effect of carbon nanotubes (CNT) incorporation into the fibers (at different percentages of 0.1, 0.2, and 0.5%wt) was studied. The porosity test showed an increase in the porosity of the samples with the addition of CNT. The results of the tensile test revealed that the maximum tensile strength and elongation up to the breaking point were obtained for the fibers containing 0.1% CNT. FTIR spectra depicted the characteristic peaks of amides and amine groups in PA6. Thermal analysis (TGA) showed that thermal stability increased with the addition of CNT. Finally, in the spectrophotometric test, the absorption of dye by the nanofibrous membrane was observed by prolonging time.

Keywords: Polyamide, Nanofibers, Electrospinning, Carbon nanotubes, Response surface methodology

۱- مقدمه

مهندسی مواد در ابعاد اتمی، مولکولی و ساخت موادی با خواص کاملاً متفاوت در ابعاد نانو مبحث اصلی در نانو فناوری است که با پیشرفت آن، تولید نانوالیاف مورد توجه فراوانی قرار گرفته است. نسبت سطح به حجم بسیار بالا، انعطاف بالا در عامل دار کردن سطوح، خواص مکانیکی بالا و قیمت نسبتاً پایین از خواص برجسته نانوالیاف در مقایسه با الیاف معمولی است که نانوالیاف را بسیار کاربردی کرده است. یکی از مهم‌ترین کاربردهای نانوالیاف استفاده در صنایع فیلتر و در ساخت غشاهای فیلتراسیون است که نقش مؤثری در بهبود عملکرد نسل گذشته فیلترها و تولید نسل جدیدی از فیلترها دارد. فیلترها در یخچال، خودرو، محیط منزل، بیمارستان‌ها و مراکز درمانی برای حذف باکتری، قارچ، بو و ترکیبات آلی فرار و در صنعت برای تصفیه مواد و فرایندها به میزان زیادی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

نانو فیلتر، یک غشاء پلیمری بسیار نازک با حفرات نانومتری است که قابلیت جداسازی اجزای یک محلول از همدیگر، یا از حلال، یا جداسازی ذرات جامد یا مایع از گاز یا هوا را دارد. نانوفیلتراسیون دارای مزایای بسیاری از قبیل فشار عملیاتی پایین، شار بالا، نیاز به سرمایه‌گذاری نسبتاً پایین و هزینه‌های عملیاتی و نگهداری پایین است. لایه نانولیفی، بسیار ظریف و سبک بوده و دارای قابلیت انتخاب‌پذیری و جداسازی بهتر و با بازده بیشتر نسبت به فیلترهای معمولی است. افت فشار کم در نانوفیلترها

نسبت به فیلترهای تجاری موجب می‌شود بتوان در فشار عملیاتی پایین‌تری کار کرد که این شرایط به انرژی کمتری نیاز دارد. طول عمر بالاتر و بازدهی بیشتر در اکثر موارد نانو فیلتراسیون دیده می‌شود [۲]. گستره کاربرد نانو فیلتراسیون بسیار وسیع و قابل توجه است. از فیلترهای نانویی می‌توان در حالت گازی و برای حذف آبرو سل‌ها در هوا یا محیط‌های گازی استفاده کرد یا در مایعات و برای جدا کردن ذرات جامد و یا محلول‌ها استفاده نمود. در پتروشیمی و صنعت نفت نیز نانوفیلتراسیون عهده‌دار بخش‌هایی از تصفیه و فرایندهای جداسازی است. فیلترهای جاذب با قرار گرفتن در فضای سیال مربوطه و جذب آلاینده‌ها و ذرات نامطلوب بر روی سطح خود، به حذف و کاهش ذرات نامطلوب کمک می‌کنند. با توجه به کاربرد، نوع آلاینده و محیطی که قرار است فیلتر در آن قرار بگیرد، استات‌ها و کلاس‌های خاصی برای ساختارهای فیزیکی و شیمیایی فیلترها پیشنهاد می‌شود. برای مثال استاندارد ASTM F2100-11 برای ماسک‌های پزشکی استفاده می‌شود [۳].

روش‌های متعددی برای تولید نانوالیاف وجود دارد که عبارتند از: کشش، تولید از قالب، جدایش فازی، خودآرایی و الکتروریسی محلول و مذاب. الکتروریسی یک فرآیند همه جانبه برای تولید الیاف فوق‌العاده نازک است و مزیت اصلی آن در میان دیگر روش‌های تهیه الیاف، سرعت بالا، سهولت و صرفه اقتصادی برای ساخت مواد متنوعی از ساختارهای نانولیفی است [۴]. روش الکتروریسی بسیار تطبیق‌پذیر بوده و طیف گسترده‌ای از مواد پلیمری با محدوده وسیعی از

قطر الیاف (نانومتر تا چند میکرومتر)، با این روش تولید می‌شوند. انواع مختلفی از مولکول‌ها به راحتی می‌توانند برای تولید نانوالیاف عامل‌دار در فرایند شرکت داده شوند. الکتروریسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف از محلول مایع یا مذاب پلیمری که از لوله موئین به منطقه با میدان الکتریکی بالا تغذیه می‌شود، تشکیل می‌شوند. زمانی که نیروهای الکترواستاتیکی بر تنش سطحی مایع غلبه می‌کنند، یک مخروط تیلور تشکیل می‌شود و یک جت باریک به سرعت به سمت هدف (جمع‌کننده) متصل به زمین و یا با بار مخالف شتاب می‌گیرد [۵]. اندازه و ریزساختار نانوالیاف پلیمری الکتروریسی شده با متغیرهای عملیاتی متفاوتی کنترل می‌شود. این متغیرها شامل ویسکوزیته محلول، ولتاژ، نرخ تغذیه، هدایت محلول، فاصله هدف و لوله موئین هستند [۶].

در سال ۲۰۱۱ میلادی بلامورگان و همکاران به گرایش‌های تازه‌ای در غشاهای نانو لیفی برای فیلتراسیون آب و هوا دست زدند. آنها با توجه به مزایای غشاهای نانولیفی از جمله نسبت سطح به حجم بالا و تنظیم منافذ و سهولت تهیه، با الکتروریسی نانوالیاف و الکترواسپری نانوذرات برای تهیه غشا به صورت همزمان و یا متوالی عملکرد آنها را برای فیلتراسیون هوا و آب در موقعیت‌های مختلف بررسی کردند [۷]. وانگ و همکاران غشاهای نانولیفی متخلخل برای جداسازی مایعات چند فاز را مطرح نمودند. آنها با

ارائه یک پروتکل ساده و جامع مبتنی بر پلاریته، عملکرد غشاهای نانولیفی متخلخل کاملاً آمفیفلیک را با القاء یک عنصر قطبی قوی مورد بررسی قرار دادند. همچنین مایعات مخلوط نشدنی را با افزودن یک مایع مخلوط نشدنی دیگر با عنصر قطبی بالاتر از لحاظ سطح انرژی تعویض نمودند که جداسازی موفق از مایعات چند فاز را نتیجه داد [۸].

ماو و همکاران، ساخت و استفاده کاربردی از غشاهای کامپوزیتی مبتنی بر نانولوله کربنی (CNT) را مورد بررسی قرار دادند. ترکیب نانولوله کربنی قابلیت جداسازی غشایی را بالا برده و باعث افزایش راندمان می‌شود [۹]. لیائو و همکاران نیز به ساخت، اصلاح و عملیاتی کردن فیلترهای نانولیفی الکتروریسی شده جهت تصفیه آب روی آوردند. آنها با توجه به خصوصیات نانوالیاف و فراهم نمودن پارامترهای عملیاتی و شرایط محیطی، غشاهای نانولیفی را برای تصفیه پساب ارائه نمودند [۱۰]. شن و همکاران با ساخت نانوالیاف پلی‌آمیدی سوپرااستیک مبتنی بر پایه آبروژل همراه با نانوفیلامنت‌های سیلیکونی، جداسازی خیلی سریع آب و روغن را بررسی کردند [۱۱]. همچنین موسوی و همکاران با ساخت و مشخصه‌یابی نانوالیاف الکتروریسی شده کامپوزیت پلی‌آمید/۶/کیتوسان/گرافن به بررسی ویژگی‌های آن پرداختند [۱۲].

در این پژوهش نانو کامپوزیت لیفی حاوی نانولوله کربنی جهت فیلتراسیون مایعات مورد بررسی قرار می‌گیرد. بر اساس مطالعات پیشین، نانوالیاف به دلیل مساحت سطحی

¹Carbon Nano Tube

۲- تجربیات

۲-۱- مواد

مواد مصرفی در این پژوهش، گرانول پلی‌آمید ۶، محصول شرکت سرمایه‌گذاری و توسعه صنایع لاستیک ایران، نانولوله کربنی چند دیواره MWCNT با قطر ۲۰-۱۰ nm و اسید فرمیک (FA) محصول شرکت Merck آلمان.

۲-۲- آماده‌سازی محلول و الکتروریسی

ابتدا پلی‌آمید ۶ در اسید فرمیک در غلظت‌های مختلف ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد وزنی حل شده و به کمک همزن مغناطیسی به مدت ۱۲ ساعت در دمای محیط یکنواخت شد. سپس محلول آماده شده با نرخ تغذیه ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت به کمک دستگاه الکتروریسی ساخت شرکت فناوران نانو مقیاس مدل Easy20 تحت عملیات الکتروریسی قرار گرفت تا تاثیر پارامترهای مختلف شامل غلظت، ولتاژ و فاصله نازل تا جمع کننده بر قطر و ریخت‌شناسی الیاف بررسی شود [۱۷].

۲-۲- طراحی آزمایش رویه پاسخ (RSM)

یکی از مدل‌های آماری مورد استفاده در طراحی آزمایشات، روش رویه پاسخ‌آمی باشد که روشی ساده، موثر و کم هزینه برای بهینه کردن فرایندهای مختلف می‌باشد. روش باکس بنکن یک طراحی درجه دو بر اساس طراحی‌های فاکتوریل ناقص سه سطحی است [۱۸]. در این پژوهش از روش رویه پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن جهت ارزیابی

بالا، نسبت طول به قطر زیاد و چگالی پایین موجب حذف مقادیر زیادی از ذرات آلاینده در حین فرایند فیلتراسیون می‌شود و در نتیجه بازدهی فرایند فیلتراسیون افزایش می‌یابد. ماده پایه برای الکتروریسی، نایلون یا پلی‌آمید ۶ می‌باشد که دارای پیوندهای تکراری آمید یعنی -CO-NH- بوده که با داشتن خواصی نظیر استحکام و مقاومت بالا در دمای بالا و نیز مقاومت در برابر ضربه، سایش، سوخت و روغن، خستگی و نیز هدایت الکتریکی به عنوان گزینه مناسبی برای این منظور به کار می‌رود [۱۳]. نانولوله‌های کربنی نیز با ویژگی‌های منحصر به فرد از معروف‌ترین و پرکاربردترین نانوساختارها می‌باشند که می‌توانند به عنوان یک ماده غشایی جدید برای فرآیندهای جداسازی استفاده شوند. این مواد به دلیل وزن کم، دسترسی آسان، مقاومت مکانیکی و مقاومت شیمیایی بالا و هدایت الکتریکی کارایی زیادی دارند [۱۴ و ۱۵]. هم‌چنین تخلخل‌های نانومتری نانولوله‌های کربنی این فیلترها را از دیگر فناوری‌های فیلتراسیون بسیار انتخاب‌پذیرتر نموده است. نانولوله‌های کربنی دارای سطح ویژه بسیار بالا، نفوذپذیری زیاد و پایداری حرارتی و مکانیکی خوبی هستند [۱۶]. هدف از این تحقیق، الکتروریسی نانوالیاف پلی‌آمیدی به همراه نانولوله کربنی برای تولید غشاء نانولیفی با حداقل ابعاد در قطر می‌باشد که بدلیل داشتن نسبت سطح نسبت به حجم بالا سبب بهبود فرایند جذب و فیلتراسیون می‌شود.

³Response Surface Methodology (RSM)²Multi-Wall Carbon nanotube

داده‌های بدست آمده پس از انجام فرایند مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی تأثیر فاکتورهای مورد بررسی در قطر و بدست آوردن مدل ریاضی مربوطه از آنالیز واریانس داده‌ها (ANOVA) استفاده شد و با توجه به نتایج حاصل نمودارهای رویه پاسخ و برهم‌کنش عامل‌ها رسم شد و سپس بهینه‌سازی برای یافتن نمونه بهینه با حداقل ابعاد قطر انجام شد [۱۹ و ۲۰].

متغیرهای مستقل بر عملکرد متغیر پاسخ (اندازه قطر نانوالیاف) استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل فاصله سر سوزن تا جمع کننده (A)، غلظت پلیمر (B) و ولتاژ (C) می‌باشند که در سه سطح طبق جدول ۱ تغییر می‌کنند. این طرح اجازه می‌دهد که پاسخ‌ها توسط یک برازش چند جمله‌ای مرتبه دوم مدل‌سازی شود. از نرم‌افزار Design-Expert 13.0 برای طراحی آزمایش، تعیین تعداد آزمایش‌ها، مقدار پارامترها و در نهایت تحلیل

جدول ۱- طراحی آزمایش باکس بنکن

شماره	فاکتور اول A: فاصله (cm)	فاکتور دوم B: غلظت (%)	فاکتور سوم C: ولتاژ: (kV)
1	15	10	25
2	20	20	30
3	20	15	25
4	25	10	25
5	20	15	25
6	15	15	30
7	25	20	25
8	25	15	20
9	20	15	25
10	15	20	25
11	15	15	20
12	20	20	20
13	25	15	30
14	20	10	30
15	20	10	20

نمونه‌های الکتروریسی شده پس از طلاپاشی، تحت آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM با استفاده از دستگاه مدل XL30 شرکت فیلیپس هلند قرار گرفت و تصویربرداری در ولتاژ ۲۵ کیلو ولت انجام شد. هم‌چنین آزمون تخلخل سنجی، به روش چگالی سنجی که معیاری برای تعیین میزان فضای توخالی درون یک ماده است، استفاده شد. در این روش با به دست آمدن چگالی محلول پلیمری و چگالی لیاف، میزان تخلخل به دست می‌آید. برای بدست آوردن چگالی لیاف، ابتدا وزن و حجم وب

۲-۴- الکتروریسی پلی‌آمید ۶ همراه با نانولوله کربنی در مرحله بعد پس از آن که نمونه بهینه نانوالیاف پلی‌آمید ۶ (دارای کوچکترین ابعاد و بیشترین یکنواختی) با آنالیز آماری تعیین گردید، همراه با پلی‌آمید، پودر نانولوله کربنی در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ درصد وزنی تحت شرایط یکسان الکتروریسی گردید تا تأثیر حضور نانولوله کربنی بر ریخت‌شناسی لیاف بررسی گردد.

۲-۵- مشخصه یابی نمونه ها

غلظت ماده) تعیین می‌شود. تئوری اسپکتروفوتومتری بر اساس قانون بیرلامبرت ($A = \epsilon Cl$) بنا شده است که در آن ϵ ضریب جذب ماده، l طول نمونه و C غلظت ماده می‌باشد. در فرایند اسپکتروفوتومتری با توجه به ارتباطی که تاثیر غلظت ماده و میزان جذب نور عبوری از آن دارند، می‌توان رابطه غلظت - جذب برای هر ماده شیمیایی را مشخص کرد. ابتدا محلول رقیق متیلن بلو را تهیه کرده و سپس در ۴ ظرف مجزا، هر کدام به میزان ۶۰ میلی‌لیتر از محلول متیلن بلو ریخته شد و ۴ نمونه نانولیفی به ابعاد 2×2.5 سانتی‌متر در هر ظرف به طور جداگانه غوطه‌ور شد. پس از مدت زمان‌های ۱، ۲، ۴ و ۱۶ ساعت از روی آن‌ها به میزان ۶ میلی‌لیتر برداشته و جذب هر نمونه در طول موج جذب متیلن بلو ($\lambda_{max} = 666 \text{ nm}$) توسط دستگاه اسپکتروفوتومتری اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز آماری اندازه قطر نانولیف با استفاده از

روش رویه پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن

با توجه به نتایج حاصله از آنالیز آماری و جدول Fit Summery معادله قطر نانولیف از نوع درجه دوم (Quadratic) بدست می‌آید و رابطه ۲ برای آن تعریف می‌شود:

$$\text{Diameter Mean} = 132 - 6.5A + 10.12B - 4.63C + 12.25AB - 20BC + 12.25A^2 + 10.5B^2 - 9C^2$$

ارزیابی آماری با انجام آزمون F و تحلیل واریانس مدل درجه دوم پاسخ رویه صورت گرفته و نتیجه آن در جدول ۲ آورده

نانولیف با ابعاد 2×2 cm بدست آمد و سپس میزان تخلخل لیاف از طریق رابطه ۱ محاسبه شد:

$$\text{رابطه ۱} \quad (1) \times 100 = \left(\frac{\text{چگالی لیاف}}{\text{چگالی توده}} - 1 \right) = \text{میزان تخلخل لیاف}$$

برای آزمون استحکام کششی از دستگاه اینسترون OSK ساخت ژاپن استفاده شد، به طوری که دستگاه نیروی لازم برای این کار را F ثبت نموده و بر سطح مقطع جسم A تقسیم کرده و عدد حاصل، بیانگر تنش وارد شده به نمونه می‌باشد. در این آزمایش نمودار تغییرات طول بر حسب نیروی کشش برای نمونه‌های الکترورسی شده به دست آمده و در نهایت از آنها میانگین گرفته شد. برای انجام این آزمون نمونه‌ها در ابعاد 1×3 cm برش داده شد و در دستگاه مورد نظر با تغییرات طول 2 mm/min تحت کشش با سه بار تکرار قرار گرفت.

آزمون طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز انعکاسی نیز در محدوده عدد موجی $4000 - 60$ بر سانتی‌متر به کمک دستگاه FTIR-6300 شرکت Jasco ژاپن صورت گرفت. آزمون آنالیز حرارتی به کمک دستگاه TGA مدل SDT Q600 شرکت TA Instrument انجام گرفت که بر مبنای تغییر جرم نمونه با تغییر دما، در طول زمان است. برای انجام این آزمون نمونه‌ها در محدوده دمای $25 - 600$ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر نیتروژن حرارت داده شدند.

آنالیز اسپکتروفوتومتر جذبی به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتری مدل M350 شرکت CamSpec سوئیس انجام گرفت. در این دستگاه تابش الکترومغناطیسی جذب ماده شده و از روی شدت جذب هر ماده A، مقدار ماده

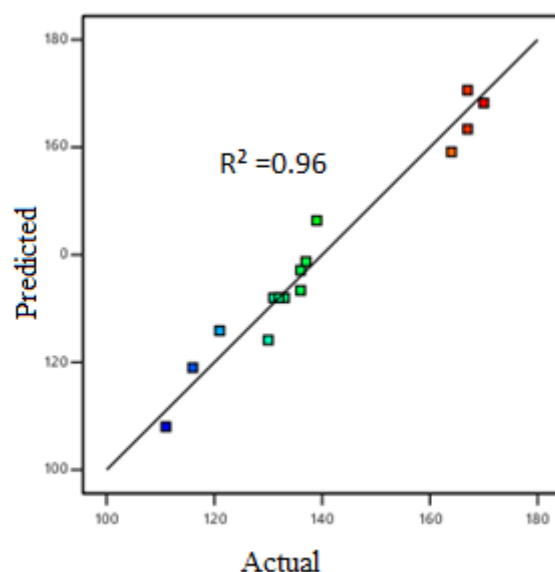
شده است. داده‌ها دقت این مدل درجه دوم را تأیید می‌کند. کمتر از 0.005 به معنای معنی‌دار بودن مدل است. در این معادله پارامترهای خطی A و B، پارامترهای درجه دو A^2 و B^2 و C^2 به همراه پارامترهای میان‌کنش BC و AB پارامترهای شاخص مدل هستند. با موفقیت پیشگویی می‌کند، مقدار پارامتر P (P-value) میانگین است. به طور کلی برای مدلی که نتایج آزمایش را با مقدار پارامتر F معیاری از انحراف داده‌ها از مقدار

جدول ۲- نتایج ANOVA بدست آمده از آنالیز روبه پاسخ

منبع	مجموع مربع ها	df	میانگین مربع	F-value	p-value
مدل	4844.33	8	605.54	18.44	0.0011
فاصله-A	338.00	1	338.00	10.29	0.0184
غلظت-B	820.12	1	820.12	24.98	0.0025
ولتاژ-C	171.13	1	171.13	5.21	0.0625
AB	600.25	1	600.25	18.28	0.0052
BC	1600.00	1	1600.00	48.73	0.0004
A^2	554.08	1	554.08	16.88	0.0063
B^2	407.08	1	407.08	12.40	0.0125
C^2	299.08	1	299.08	9.11	0.0235

پیش‌بینی شده و نتایج بدست آمده تجربی وجود دارد. هم‌چنین ضریب همبستگی (R^2) برابر با 0.96 بدست آمد که نشان‌دهنده دقت بالای مدل بدست آمده می‌باشد.

شکل ۱ ارتباط بین قطر پیش‌بینی شده با مدل آماری و مقدار محاسبه شده واقعی حاصل از نتایج آزمایش‌ها را نشان می‌دهد که در آن همبستگی خوبی بین نتایج



شکل ۱ - رابطه بین قطر پیش‌بینی شده و قطر واقعی

سخت‌تر تحت کشش قرار گرفته و نانوالیاف ضخیم‌تری بر روی صفحه جمع‌کننده جمع‌آوری می‌شوند [۲۱]. هم‌چنین با افزایش ولتاژ از ۲۰ تا ۳۰ کیلوولت قطر نانوالیاف با شیب بسیار ملایمی کاهش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل افزایش قدرت میدان الکتریکی و کشش بیشتر جت پلیمری در مسیر پرواز خود باشد [۲۲]. طبق شکل ۲ ب، با افزایش فاصله سوزن الکتروریسی از ۱۰ تا ۱۵ سانتی‌متر روند تغییرات قطر نانوالیاف به صورت کاهشی بوده و پس از آن تقریباً ثابت می‌شود.

همانطور که ذکر شد، پارامترهای BC و AB با توجه به مقادیر F و P از جمله پارامترهای تأثیرگذار می‌باشند که منحنی‌های برهم‌کنش تغییر این پارامترها نسبت به پاسخ (میانگین قطر) در شکل ۲ آورده شده است. همانطور که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود با افزایش غلظت محلول پلیمری قطر نانوالیاف افزایش می‌یابد. در حقیقت با افزایش گرانشی محلول پلیمری در اثر افزایش غلظت در یک ولتاژ و فاصله یکسان غلبه میدان الکتریکی بر کشش سطحی قطره پلیمری کاهش یافته و در نهایت جت پلیمری،

Factor coding: Actual

Diameter Mean (nm)

● Design Points

---- 95% CI Ban

X1 = B

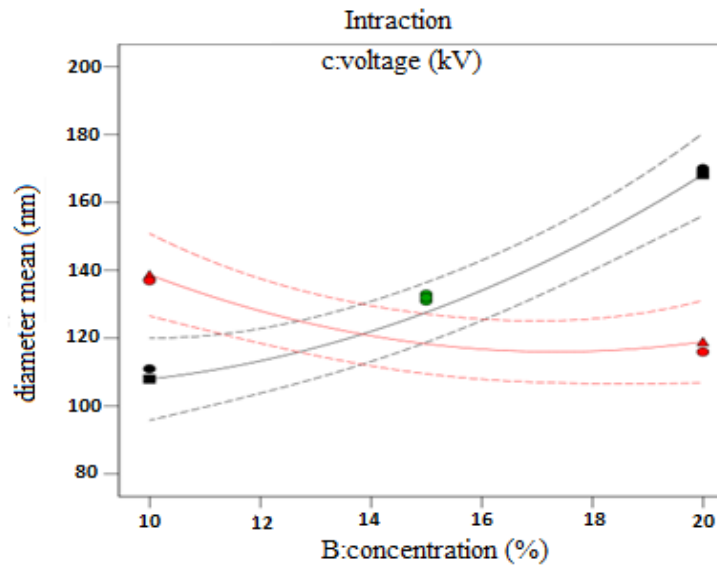
X2 = c

Actual actor

A = 15

■ C -20

▲ C +30



(الف)

Factor coding: Actual

Diameter Mean (nm)

● Design Points

---- 95% CI Band

X1 = A

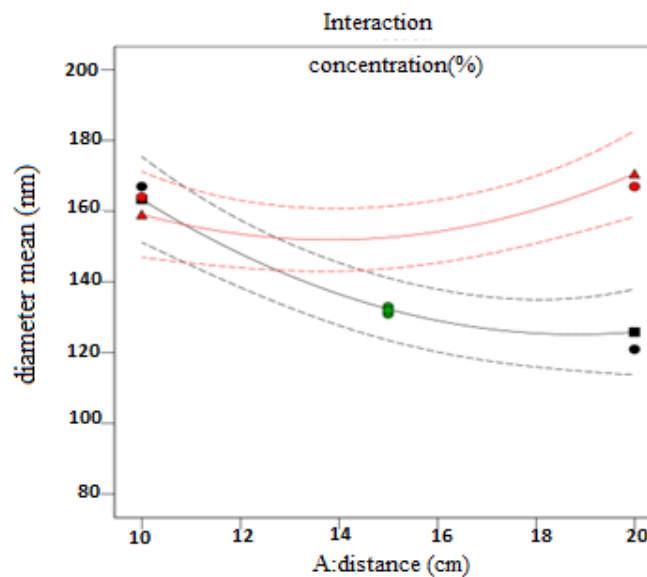
X2 = B

Actual actor

C = 25

■ B -10

▲ C +20



(ب)

شکل ۲ - منحنی برهم‌کنش پارامترهای الف) غلظت و ولتاژ و ب) غلظت و فاصله بر روی قطر نانوالیاف

فاصله و در کمترین مقدار غلظت، کمترین قطر نانوالیاف

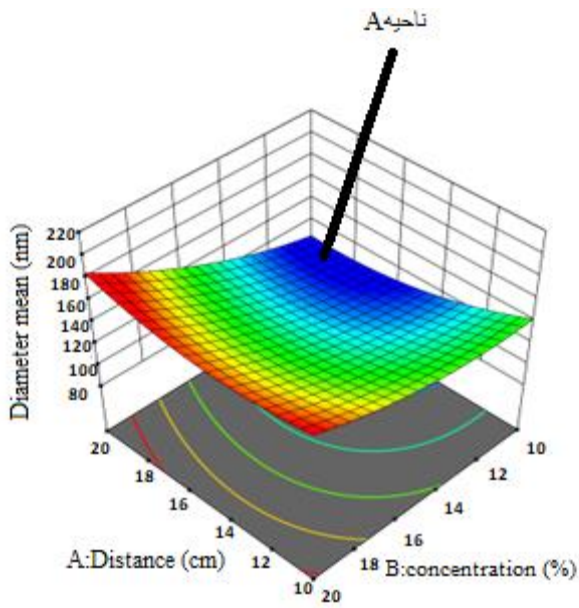
بدست می‌آید. (قسمت ابی پر رنگ یا تیره در نمودارها یا

ناحیه A)

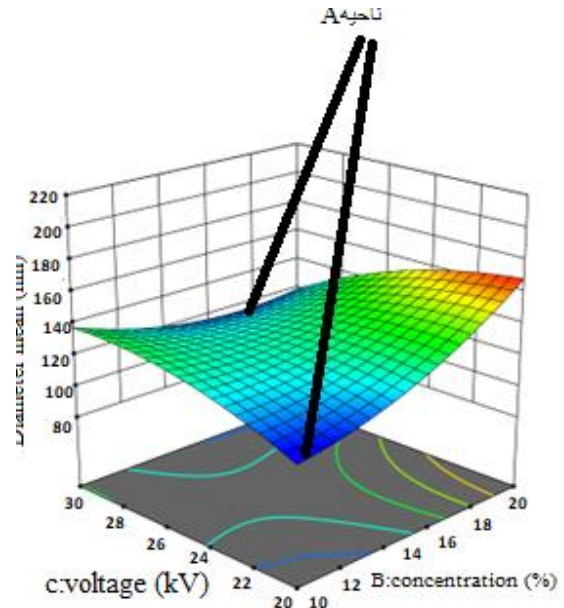
در شکل ۳ تأثیر پارامترهای وابسته به صورت همزمان در

منحنی رویه پاسخ سه‌بعدی مشاهده می‌شود. همانطور که

از شکل می‌توان دریافت، در کمترین مقدار ولتاژ، بیشترین



(ب)

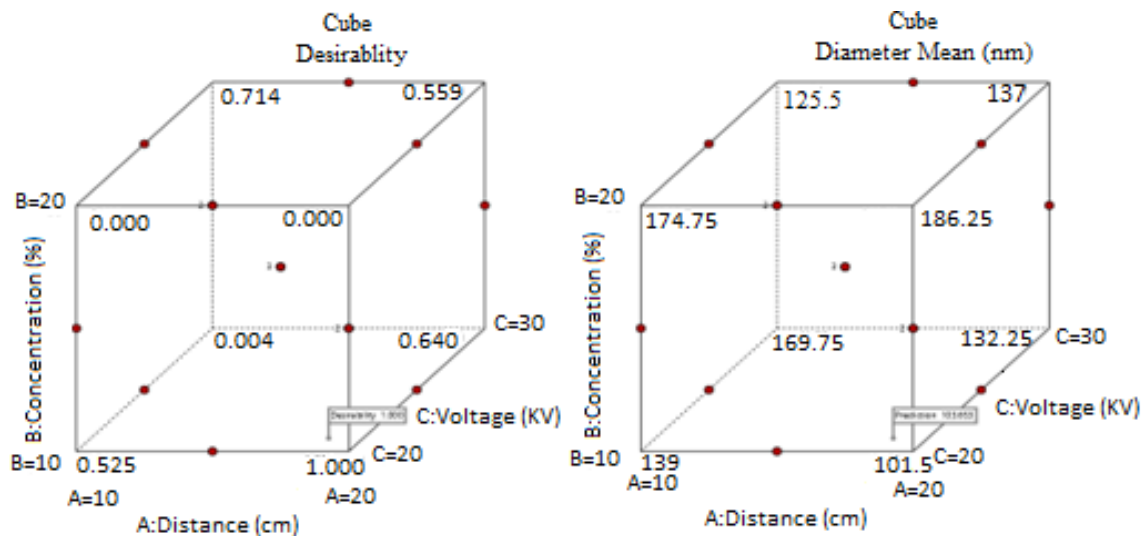


(الف)

شکل ۳- منحنی رویه پاسخ تاثیر همزمان پارامترهای: الف) غلظت و ولتاژ و ب) غلظت و فاصله بر روی قطر نانوالیاف

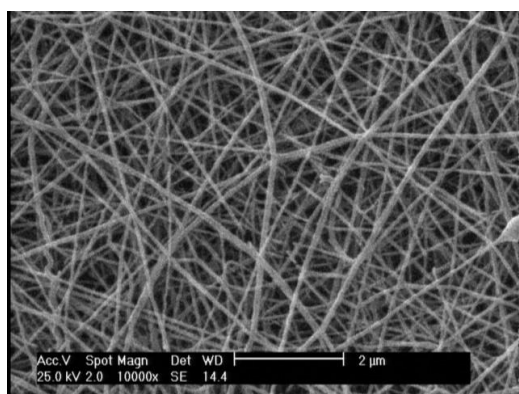
نظر گرفته شد تا میانگین قطر ۱۰۴ نانومتر به دست آید که در شکل ۴ نقطه بهینه روی مکعب متغیرها نشان داده شده است.

پس از بهینه‌سازی مدل بدست آمده جهت دستیابی به حداقل اندازه قطر الیاف، مقادیر بهینه برابر با فاصله ۱۹/۲ سانتی‌متر، غلظت ۱۰/۴ درصدی و ولتاژ ۲۰/۱ کیلو ولت در



شکل ۴- نمایش نقطه بهینه در مکعب تغییرات پارامترهای وابسته

الکتروریسی شده با غلظت پلیمر ۱۰٪، ولتاژ ۲۰ kV و فاصله ۲۰ cm به مقدار 111 ± 45 nm که کمترین مقدار است رسیده و توزیع قطر الیاف به صورت نرمال مشاهده گردید. شکل ۵ تصویر SEM نانوالیاف بهینه را نشان می‌دهد که دارای توزیع قطر یکنواخت و فاقد هر گونه بید می‌باشد.

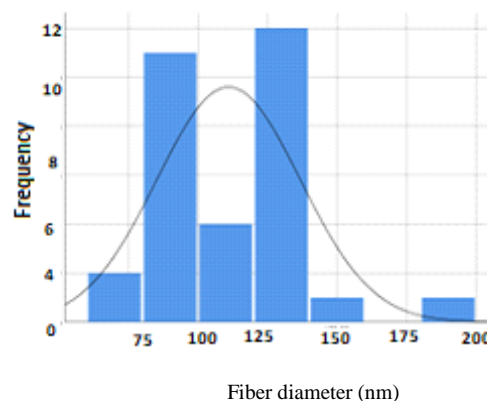


شکل ۵- تصویر SEM نانوالیاف بهینه پلی‌آمید به همراه نتایج نمودار فراوانی توزیع قطر الیاف

دارد [۲۳]. هم‌چنین در نمونه حاوی نانولوله کربنی به مقدار ۰/۱ درصد، کمترین اندازه قطر با توزیع یکنواخت و نرمال مشاهده می‌شود. بر مبنای تحقیقات انجام شده توسط ناوارو و همکاران [۲۴] ویژگی‌های فیزیکی محلول الکتروریسی شامل غلظت و هدایت الکتریکی پس از افزودن نانوساختارهای کربنی تاثیر بسزایی در ریخت‌شناسی و ابعاد الیاف دارد. هم‌چنین نحوه پراکندگی و توزیع مناسب نانولوله کربنی درون ماتریس پلیمری بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت تولید شده اهمیت دارد.

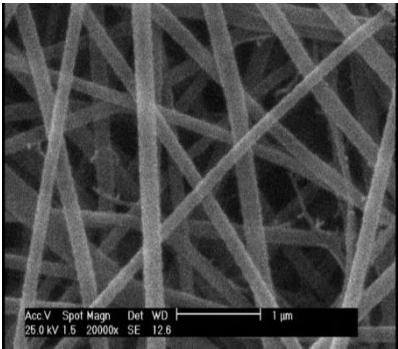
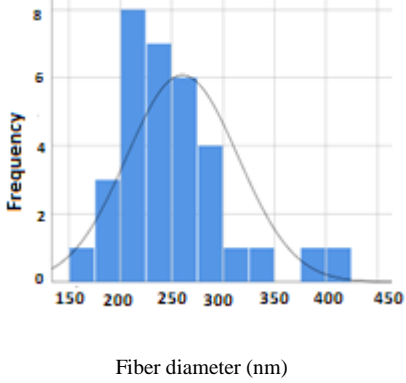
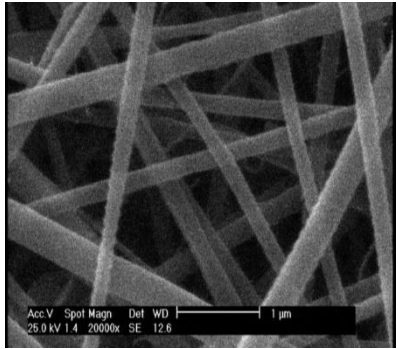
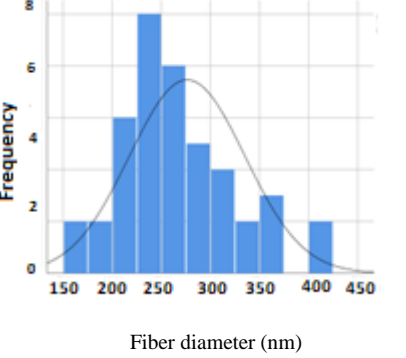
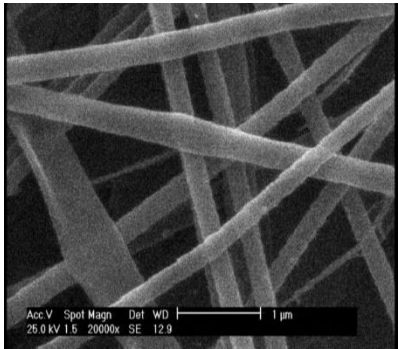
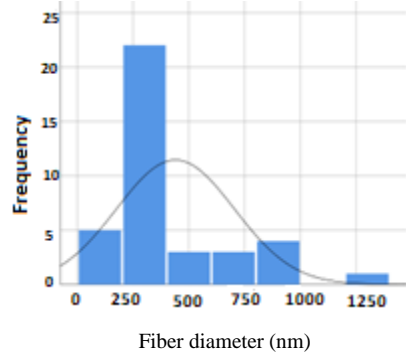
۳-۲- ارزیابی ریخت‌شناسی الیاف بهینه الکتروریسی شده

به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی ریخت‌شناسی الیاف الکتروریسی شده بررسی و میانگین و توزیع قطر نانوالیاف به کمک نرم افزار Digimizer محاسبه شد. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز آماری، میانگین قطر در الیاف بهینه



۳-۳- بررسی تاثیر افزودن نانولوله کربنی به پلی‌آمید

پس از انتخاب نمونه بهینه نانوالیاف از لحاظ قطر و ریخت‌شناسی، نانولوله کربنی با غلظت‌های مختلف به محلول پلیمری افزوده شده و الکتروریسی تحت شرایط یکسان انجام شد. با توجه به نتایج حاصل در شکل ۶ با افزایش مقدار نانولوله کربنی از ۰/۱ تا ۰/۵ درصد وزنی میانگین قطر الیاف از ۲۶۰ نانومتر به ۴۴۰ نانومتر افزایش یافته است. دلیل این امر می‌تواند افزایش گرانیوی با افزودن نانولوله کربنی باشد که افزایش قطر الیاف را به همراه

درصد نانولوله کربنی	تصویر SEM	نمودار فراوانی	میانگین قطر الیاف (نانومتر)
0.1%			260±30
0.2%			280±20
0.5%			440±10

شکل ۶- نتایج SEM حاصل از الکتروریسی پلی‌آمید به همراه CNT

CNT ۰/۵٪ به میزان ۹۶٪ مشاهده شد که بیانگر این است

که با اضافه کردن نانولوله کربنی و افزایش مقدار آن تخلخل

افزایش می‌یابد. به طور مشابه عابدی و همکاران نیز افزایش

۳-۴- تخلخل‌سنجی

برای انجام آزمون تخلخل‌سنجی بر اساس رابطه ۱ میزان

تخلخل نمونه‌های نانولیفی محاسبه شد. با توجه به جدول

۳ بیشترین میزان تخلخل در الیاف پلی‌آمید ۶ به همراه

تخلخل غشاء نانولیفی پس از افزودن نانولوله کربنی را نشان دادند [۲۵]. نتایج حاصل با تصاویر SEM هم‌خوانی دارد که وجود فضاهای توخالی (تخلخل بالا) بین ساختار نانوالیاف را نشان می‌دهد.

جدول ۳- محاسبات تخلخل سنجی الیاف الکترورسی شده به روش نسبت چگالی

نام نمونه	وزن الیاف به ابعاد ۲×۲ cm(gr)	ضخامت (mm)	حجم الیاف (cm ³)	چگالی الیاف (gr/cm ³)	چگالی توده -محلول قبل از الکترورسی (gr/cm ³)	درصد تخلخل $(1 - \frac{\text{چگالی الیاف}}{\text{چگالی توده}}) \times 100$
نمونه 0.1% CNT A	0.035	0.054	0.216	0.161	2.194	88%
نمونه 0.2% CNT B	0.058	0.063	0.252	0.230	1.504	85%
نمونه 0.5% CNT C	0.017	0.058	0.232	0.075	2.134	96%
نمونه Polyamide 6 D	0.023	0.026	0.104	0.220	1.084	80%

۳-۵- استحکام کششی

عبارتی حضور CNT در نانوالیاف به عنوان عوامل نامنظم موجب برهم‌خوردن الگوهای یکنواخت تنش می‌شود و تجمع تنش‌های بزرگ در نواحی کوچک الیاف رخ می‌دهد که موجب کاهش استحکام می‌شود. هم‌چنین کاهش ازدیاد طول نیز می‌تواند بدلیل حضور مقادیر بالای CNT و در نتیجه کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری باشد. بعلاوه باجی و همکاران [۲۶] نشان دادند که علاوه بر پراکندگی نانوذرات، قطر الیاف الکترورسی شده نیز در خواص مکانیکی موثر است. به عبارتی الیاف ظریف‌تر استحکام کششی بیشتری از خود نشان می‌دهند و لذا در حضور مقدار کم نانولوله کربنی (۰/۱ درصد) خواص مکانیکی نسبت به مقادیر بالای CNT بهبود یافته است.

نتایج حاصل از آزمون کشش برای نمونه‌های مختلف در جدول ۴ نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود بیشترین مقدار میانگین ازدیاد طول و استحکام، مربوط به نمونه A می‌باشد. به عبارتی با افزودن نانولوله کربنی تا ۰/۱ درصد به پلی‌آمید، میانگین ازدیاد طول و استحکام بدلیل اثر تقویت‌کنندگی افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده توزیع یکنواخت نانولوله کربنی و آرایش یافتگی در جهت محور الیاف است [۲۶]. این در حالی است که با افزودن مقادیر بیشتر CNT بدلیل وجود نیروهای واندروالسی قوی بین نانولوله‌های کربنی (احتمال تجمع نانوذرات) و بروز نایکنواختی در قطر نانوالیاف در نقاط مختلف، پدیده تمرکز تنش^۴ ایجاد شده و استحکام کاهش می‌یابد [۲۷]. به

⁴Stress Concentration

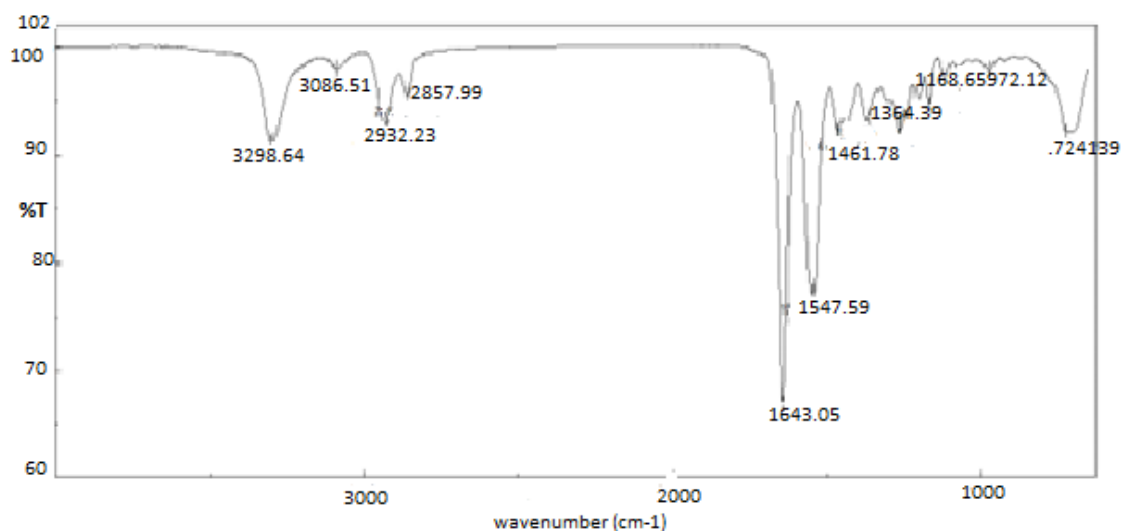
جدول ۴- نتایج آزمون کشش (خواص مکانیکی)

کد نمونه	A	B	C	D
درصد CNT	0.1	0.2	0.5	0
میانگین از یاد طول (mm)	1.77±0.07	1.52±0.17	1.31±0.15	1.72±0.22
میانگین استحکام (N)	5.73±0.58	3.56±0.40	2.84±0.25	4.93±0.55

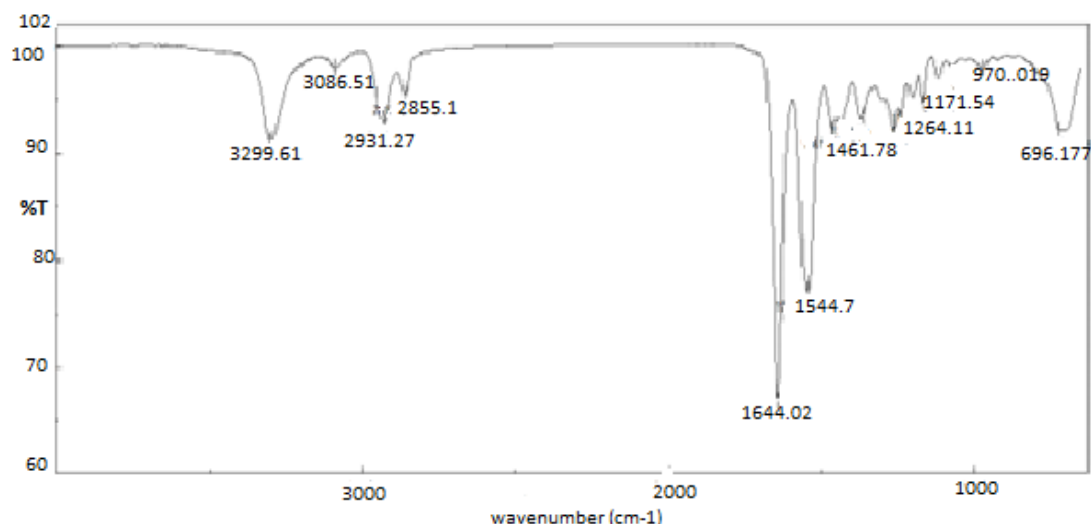
۳-۶- آنالیز FTIR

به امید نوع دوم و باند کششی C-N و باند ارتعاشی - خمشی C=O در حوالی 1264 و 1364 cm^{-1} مربوط به امید نوع سوم می‌باشد. باند کششی CH_2 در 2857 و 2931 cm^{-1} مشاهده می‌شود. پیوند C=C در 1643 cm^{-1} می‌تواند مربوط به دیواره‌های کناری نانولوله کربنی باشد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که افزودن نانولوله کربنی تاثیری در ساختار شیمیایی نانوالیاف نداشته است و این موضوع با تحقیقات قبلی نیز مطابقت دارد [۲۸ و ۲۹].

نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز دو نمونه A و D یعنی پلی‌آمید حاوی ۰/۱ درصد نانولوله کربنی و پلی‌آمید خالص به ترتیب در شکل ۷ الف و ۷ ب رسم شده است. پیک‌های شاخص در طیف مادون قرمز پلی‌آمید الکترورسی شده مربوط به پیوندهای پپتیدی است. باند جذبی کششی C=O در حوالی 1643 cm^{-1} مربوط به امید نوع اول، باند کششی ارتعاشی C-H و خمشی N-H در حوالی 1547 cm^{-1} مربوط



(الف)



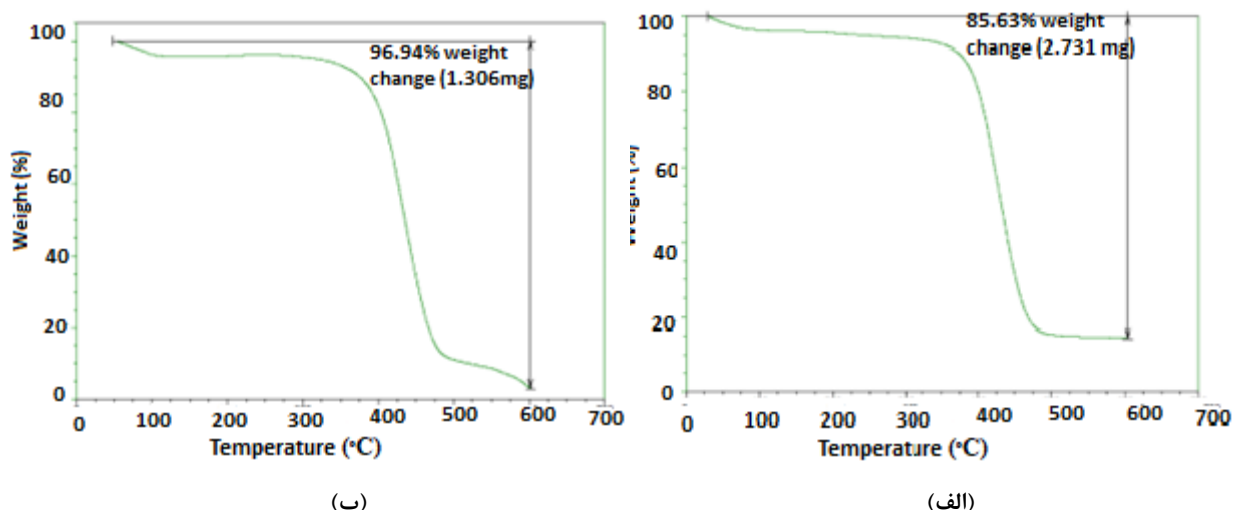
(ب)

شکل ۷- نتایج FTIR الف) پلی آمید به همراه 0.1% CNT (نمونه A) و ب) پلی آمید خالص (نمونه D)

۷-۳- آنالیز حرارتی گرماوزن‌سنجی TGA

افزایش داده است. در نمونه D با بالا رفتن دما این کاهش وزن ادامه پیدا می‌کند تا در نزدیکی ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به صفر نزدیک می‌شود. نتایج نشان داد در نمونه A حدود ۸۶ درصد و در نمونه D حدود ۹۷ درصد کاهش وزن تا دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. برای نمونه حاوی نانولوله کربنی دمای تخریب بالاتر و کاهش وزن کمتر بیانگر این است که با افزودن نانولوله کربنی، پایداری حرارتی بدلیل احتمال افزایش مقدار بلورینگی افزایش می‌یابد [۲۶ و ۳۰]. ناوارو و همکاران [۲۴] نشان دادند که افزودن نانوساختار کربنی با کاهش حجم آزاد و محدودیت در تحرک زنجیرهای پلیمری پدیده هسته‌گذاری و بلوری شدن درون ماتریس پلیمری را تقویت می‌کند.

آزمون گرماوزن‌سنجی برای بررسی رفتار ماده در برابر حرارت می‌باشد که نتایج آزمایش‌ها در شکل ۸ ارائه شده است. سیر نزولی نشان‌دهنده کاهش جرم نمونه‌ها با افزایش دما است. با توجه به شکل ۸ نمونه D (پلی آمید خالص) در دمای حدود ۳۵۰ درجه سانتی‌گراد به طور ناگهانی شروع به از دست دادن وزن می‌کند تا در دمای حدود ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد به مقدار تقریباً ثابتی برسد. نمونه حاوی نانولوله کربنی (A) در دمای بالاتری (حوالی ۳۸۰ درجه سانتی‌گراد) شروع به کاهش وزن می‌کند (دمای تخریب بالاتری دارد) و به عبارتی نانولوله کربنی پایداری حرارتی را



شکل ۸- منحنی‌های آنالیز گرم‌ماوزن سنجی: الف) پلی‌آمید به همراه 0.1% CNT (نمونه A) و ب) پلی‌آمید خالص (نمونه D)

۳-۸- آزمون اسپکتروفتومتری

در آزمون اسپکتروفتومتری بر اساس رابطه بیرلامبرت میزان غلظت با میزان جذب نور رابطه مستقیمی دارد. بر مبنای نتایج حاصل در جدول ۵ بعد از یک ساعت در هر چهار نمونه میزان جذب نور کاهش می‌یابد که نشان‌دهنده کاهش غلظت در نمونه-ها و به عبارتی جذب رنگ توسط غشاء نانولیفی است. در این زمان نمونه الکترورسی شده پلی‌آمید خالص کمترین جذب را داشته است. از سویی دیگر بعد از دو ساعت میزان جذب نور در همه نمونه‌ها

افزایش و بعد از ۱۶ ساعت روند کاهشی ادامه پیدا می‌کند. نتایج نشان داد که در نمونه B که حاوی ۰/۲٪ CNT می‌باشد بیشترین جذب ماده رنگی توسط نمونه نانولیفی بدست می‌آید. بر مبنای مطالعات انجام شده حضور CNT بدلیل وجود برهم‌کنش‌های واندروالسی و فعل و انفعالات π - π می‌تواند در مکانیسم جذب نقش داشته باشد و سبب افزایش راندمان جذب شود [۲۵].

جدول ۵- میزان جذب نور برای نمونه‌های نانولیفی در زمان‌های مختلف

زمان (ساعت)	A	B	C	D
1	0.709	0.669	0.755	0.646
2	0.893	0.713	0.855	0.847
4	0.822	0.637	0.741	0.368
16	0.763	0.474	0.719	0.712

۴- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی از روش آنالیز آماری رویه پاسخ و طراحی آزمایش باکس-بنکن جهت بهینه‌سازی میانگین قطر نانوالیاف الکترورسی شده بر پایه پلی‌آمید ۶ استفاده شد. با انجام الکترورسی در شرایط مختلف، نمونه نانولیفی بهینه با حداقل اندازه قطر در غلظت ۱۰ درصد پلیمر، ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و فاصله ۲۰ سانتی‌متر بدست آمد. در ادامه تاثیر حضور CNT به محلول پلیمری بررسی شد و تصاویر SEM بیانگر افزایش قطر الیاف پس از افزودن CNT بود. در آزمون تخلخل‌سنجی بیشترین مقدار تخلخل در غشاء نانولیفی با بیشترین درصد CNT مشاهده شد. بر مبنای

5.Lin, T., Nanofibers: Production, properties and functional applications, BoD-Books on Demand, 2011.

6.Balamurugan, R., Sundarrajan, S., Ramakrishna, S., Recent trends in nanofibrous membranes and their suitability for air and water filtrations, Membranes, 1, 232-248, 2011.

7.Wang, Y., Di, J., Wang, L., Li, X., Wang, N., Wang, B., Tian, Y., Jiang, L. and Yu, J., Infused-liquid-switchable porous nanofibrous membranes for multiphase liquid separation, Nat. Commun., 8, 1-7, 2017.

8.Ma, L., Dong, X., Chen, M., Zhu, L., Wang, C., Yang, F. and Dong, Y., Fabrication and water treatment application of carbon nanotubes (CNTs)-based composite membranes: a review, Membranes, 7, 16, 2017.

9.Liao, Y., Loh, C.-H., Tian, M., Wang, R., Fane, A. G., Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications, Prog. Polym. Sci., 77, 69-94, 2018.

نتایج حاصل از آزمون استحکام مکانیکی، بیشترین مقدار استحکام و ازدیاد طول در نمونه محتوی ۰/۱ درصد CNT مشاهده شد. آنالیز حرارتی TGA بیانگر پایداری حرارتی بالاتر نمونه محتوی نانولوله کربنی بود و آزمون اسپکتروفتومتری نیز جذب بیشترین ماده رنگی توسط غشاء نانولیفی حاوی ۰/۲ درصد CNT را با گذشت زمان نشان داد. بر این اساس و با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق می‌توان گفت که نانوالیاف پلی‌آمید الکترورسی شده محتوی نانولوله کربنی قابلیت استفاده به عنوان غشاء فیلتر را دارد.

۵-مراجع

1. Ko, F. K., Wan, Y., Introduction to nanofiber materials, Cambridge University Press, 2014.

Qin, X. H., Wang, S. Y., Filtration properties of electrospinning nanofibers, J. Appl. Polym. Sci., 102, 1285-1290, 2006.

2.Bjorge, D., Daels, N., De Vrieze, S., Dejans, P., Van Camp, T., Audenaert, W., Hogie, J., Westbroek, P., De Clerck, K. and Van Hulle, S.W., Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications, Desalination, 249, 942-948, 2009.

3.Monteserín, C., Blanco, M., Murillo, N., Pérez-Márquez, A., Maudes, J., Gayoso, J., Laza, J.M., Aranzabe, E. and Vilas, J.L., Effect of different types of electrospun polyamide 6 nanofibres on the mechanical properties of carbon fibre/epoxy composites, Polymers, 10, 1190, 2018.

4.Mamun, A., Blachowicz, T., Sabantina, L., Electrospun nanofiber mats for filtering applications—Technology, structure and materials, Polymers, 13, 1368, 2021.

10. Shen, Y., Li, D., Wang, L., Zhou, Y., Liu, F., Wu, H., Deng, B. and Liu, Q., Superelastic polyimide nanofiber-based aerogels modified with silicone nanofilaments for ultrafast oil/water separation, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 20489-20500, 2021.
11. Mousavi A., Nabavi, S. R., Preparation, characterization and properties of a novel electrospun polyamide-6/chitosan/graphene oxide composite nanofiber, *J. Polym. Environ.*, 30, 3934–3948, 2022.
12. Navarro-Pardo, F., Martínez-Hernandez, A. L., Velasco-Santos, C., Carbon nanotube and graphene-based polyamide electrospun nanocomposites: a review, *J. Nanomater.*, 2016, 3182761, 2016.
13. Ghane, N., Mazinani, S., Gharehaghaji, A., Comparing the performance of electrospun and cast nanocomposite film of polyamide-6 reinforced with multi-wall carbon nanotubes, *J. Plast. Film Sheeting*, 35, 45-64, 2019.
14. Guan, X., Zheng, G., Dai, K., Liu, C., Yan, X., Shen, C. and Guo, Z., Carbon nanotubes-adsorbed electrospun PA66 nanofiber bundles with improved conductivity and robust flexibility, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 14150-14159, 2016.
15. Saeed, K., Park, S.-Y., Haider, S., Baek, J.-B., In situ polymerization of multi-walled carbon nanotube/nylon-6 nanocomposites and their electrospun nanofibers, *Nanoscale Res. Lett.*, 4, 39-46, 2009.
16. Matulevicius, J., Kliucininkas, L., Martuzevicius, D., Krugly, E., Tichonovas, M., Baltrusaitis, J., Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications, *J. Nanomater.*, 2014, 14, 2014.
17. Ferreira, S.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandão, G.C., da Silva, E.P., Portugal, L.A., Dos Reis, P.S., Souza, A.S. and Dos
18. Santos, W.N.L., Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods, *Anal. Chim. Acta*, 597, 179-186, 2007.
19. Gobi, N., Priyanka, V., Monnisha, G., Surface modified polyacrylonitrile/polyamide nanofibre composite for air filtration, *Polym. Polym. Compos.*, 30, 09673911221095998, 2022.
20. He, H., Wang, Y., Farkas, B., Nagy, Z. K., Molnar, K., Analysis and prediction of the diameter and orientation of AC electrospun nanofibers by response surface methodology, *Mater. Des.*, 194, 108902, 2020.
۲۱. قلی پور کنعانی ع. و دهقان ف.، ساخت و مشخصه‌یابی نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتون-پلی‌اتیلن-گلاکول حاوی عصاره بابونه برای کاربرد ترمیم زخم، علوم و فناوری نساجی و پوشاک، ۱۰، ۲۰-۳۳، ۱۴۰۰.
۲۲. خواص م.، زایر الحسینی م.، توانایی م.ع.، محمدی گوری، ا.، مطالعه مورفولوژی نانو الیاف پلی آمید ۶ الکترورسی شده به روش جت تک نازله و دو نازله دوسویه، علوم و فناوری نساجی و پوشاک، ۶، ۴۳-۵۱، ۱۳۹۶.
23. Amini, N., Kalaei, M., Mazinani, S., Pilevar, S., Ranaei-Siadat, S.-O., Morphological optimization of electrospun polyacrylamide/MWCNTs nanocomposite nanofibers using Taguchi's experimental design, *Int. J. Adv. Manuf.*, 69, 139-146, 2013.
24. Navarro-Pardo, F., Martínez-Barrera, G., Martínez-Hernández, A.L., Castaño, V.M., Rivera-Armenta, J.L., Medellín-Rodríguez, F. and Velasco-Santos, C., Effects on the thermo-mechanical and crystallinity properties of nylon 6, 6 electrospun fibres reinforced with one dimensional (1D) and two dimensional (2D) carbon, *Materials*, 6, 3494-3513, 2013.
۲۵. عابدی ح.، روستایی ع.، سنتز غشای نانوالیاف پلی بوتیلن ترفتالات/نانولوله کربنی چند جداره و بررسی کاربرد در گیراندازی ۲-

کلرواتیل اتیل سولفید، علوم و فناوری نساجی و پوشاک، ۹، ۲۰-۳۰، ۱۳۹۹.

26. Baji, A., Mai, Y. W., Wong, S. C., Abtahi, M., Du, X., Mechanical behavior of self-assembled carbon nanotube reinforced nylon 6, 6 fibers, *Compos. Sci. Technol.*, 70, 1401-1409, 2010.

27. Tanaka, K., Jotoku, S., Mukaoku, H., Katayama, T., Dispersion evaluation of carbon nanotube and mechanical properties for carbon nanotube/polyamide 6, *WIT Trans. Eng. Sci.*, 116, 257-263, 2017.

28. Xiang, C., Etrick, N. R., Frey, M. W., Norris, E. J., Coats, J. R., Structure and properties of polyamide fabrics with insect-repellent functionality by electrospinning and oxygen plasma-treated surface coating, *Polymers*, 12, 2196, 2020.

29. Nasouri K., Valipour, P., Fabrication of polyamide 6/carbon nanotubes composite electrospun nanofibers for microwave absorption application, *Polym. Sci. A.*, 57, 359-364, 2015.

30. Guan, X., Zheng, G., Dai, K., Liu, C., Yan, X., Shen, C. and Guo, Z., Carbon nanotubes-adsorbed electrospun PA66 nanofiber bundles with improved conductivity and robust flexibility, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 14150-14159, 2016.