

## Microstructural Characterization of Aligned PAN Nanofibers Collected by Hot Air Flow in Electrospinning Method

M. Sadrejahani, S.A. Hosseini Ravandi\*, and F. Dabirian

Nanotechnology and Advanced Materials Institute, Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156, Isfahan, Iran

Received 2 January 2010, accepted 28 September 2010

### ABSTRACT

A modified technique is designed to prepare aligned nanofibers to challenge the existing limitations in collecting methods of nanofibers such as, thickness of collected layer, alignment and productivity of nanofibers. Collecting and simultaneously heating of the aligned nanofibers were carried out by using a rotating drum fixed on top of syringe needles and applying hot air flow. This electrospinning set up can facilitate heating of the nanofiber in electrospinning zone (distance between two syringe needles). Polyacrylonitrile (PAN) nanofibers were electrospun from its 14 wt% solution in dimethylformamide (DMF) under practical conditions. The above method resulted in low rupture rates and increased maximum take up speed for two collections. The obtained results from angular power spectrum analysis showed better fiber alignment with increasing take up speed, although SEM studies demonstrated wider diameters of nanofibers being produced by the modified method. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of all the prepared samples were between 70°C and 90°C. The recorded spectra from FTIR were close to common PAN fibers with peaks at 2240  $\text{cm}^{-1}$  (CN stretch), 2920  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  bend), 1450  $\text{cm}^{-1}$  (CH stretch) and 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO stretch) wavenumbers. The diffraction patterns obtained from WAXD technique show also an equatorial peak in  $2\theta = 17^\circ$  for PAN nanofibers. Our quantitative analysis of WAXD and FTIR diagrams have revealed positive effects by the modified method on crystallization degree of nanofibers produced at higher take up speeds.

#### Key Words:

electrospinning,  
aligned nanofibers,  
PAN, thermal treatment,  
microstructure

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [hoseinir@cc.iut.ac.ir](mailto:hoseinir@cc.iut.ac.ir)

# بررسی خواص ریزساختاری نانوالیاف موازی پلی آکریلونیتریل جمع آوری شده با استفاده از جریان هوای گرم در روش الکتروریسی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و سوم، شماره ۴،  
صفحه ۲۸۱-۲۷۱، ۱۳۸۹  
ISSN : 1016-3255

مهدی صدرجهانی، سید عبدالکریم حسینی راوندی\*، فرزاد دبیریان

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، پژوهشکده نانو فناوری و مواد پیشرفته، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۸۸۱۰/۱۲، پذیرش: ۸۹۷/۶

## چکیده

در این پژوهش، روش اصلاح شده‌ای برای تولید نانوالیاف موازی به شکل بی بافت ارائه شده است. در این روش سعی شده است تا محدودیت‌هایی از قبیل ضخامت لایه جمع آوری شده، مقدار موازی بودن و مقدار تولید نانوالیاف برطرف شود. در این مطالعه، با به کار بردن یک غلتک چرخان در بالای دو سوزن الکتروریسی و استفاده از جریان هوای گرم، امکان گرما دادن و جمع آوری نانوالیاف موازی به طور هم‌زمان فراهم شده است که امکان گرمادهی جریان پلیمری در منطقه الکتروریسی را در اختیار قرار می‌دهد. برای تهیه نانوالیاف موازی در شرایط کاربردی، از محلول پلیمری (۱۴ wt%) پلی آکریلونیتریل (PAN) در دی‌متیل‌فرمامید (DMF) استفاده شده است. مقدار گسیختگی جریان نانوالیاف در روش مزبور به مقدار قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته و امکان افزایش بیشتر سرعت برداشت به مقدار دو برابر میسر شده است. با بررسی نتایج حاصل از تحلیل طیف زاویه‌ای توان به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ نوری مشخص شد که مقدار موازی بودن نانوالیاف جمع آوری شده در این روش با افزایش سرعت برداشت بهبود پیدا کرده است. اگر چه مطالعه میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM) نشان می‌دهد، ظرافت نانوالیاف تولیدی در روش اصلاح شده کاهش یافته است. با استفاده از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) دمای انتقال شیشه‌ای تمام نمونه‌های تولیدی در محدوده  $70-90^{\circ}\text{C}$  به دست آمده است. طیف‌های به دست آمده از مطالعه طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) مطابقت خوبی با طیف‌های مشاهده شده برای الیاف متداول PAN نشان می‌دهد. در تمام طیف‌های به دست آمده، پیک‌هایی در عددهای موجی  $2240\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه نیتریل،  $\text{C}\equiv\text{N}$ )،  $2920\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه  $\text{CH}_2$ )،  $1450\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه  $\text{CH}$ ) و  $1730\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه کربونیل،  $\text{C}=\text{O}$ ) دیده می‌شود. در نمودارهای پراش به دست آمده از مطالعه پراش تابش X (WAXD) برای نانوالیاف PAN، یک پیک اصلی استوایی در  $2\theta$  برابر  $17^{\circ}$  مشاهده می‌شود. تجزیه‌های کمی انجام شده روی نمودارهای به دست آمده از مطالعات FTIR و WAXD نشان داد، روش اصلاح شده بر درجه بلورینگی نانوالیاف تهیه شده در سرعت زیاد برداشت اثر مثبتی گذاشته است.

## واژه‌های کلیدی

الکتروریسی،  
نانوالیاف موازی،  
پلی آکریلونیتریل،  
عمل آوری گرمایی،  
ریزساختار

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[hoseinir@cc.iut.ac.ir](mailto:hoseinir@cc.iut.ac.ir)

## مقدمه

در سال‌های اخیر، فرایندهای الکتروریسی توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این فرایند، یکی از روش‌های ساده برای تولید نانوالیاف است. نانوالیاف با توجه به ویژگی‌های خاص خود از قبیل سطح مخصوص زیاد، ساختار متخلخل و کارایی مکانیکی زیاد می‌توانند در کاربردهایی هم‌چون مهندسی بافت، صاف کردن، مواد رهایش دارو، لباس‌های محافظ و تقویت کامپوزیت‌ها استفاده و باعث بهبود کارایی آنها شوند [۱-۳]. با توجه به نوع جمع‌کننده به کار رفته برای برداشت نانوالیاف، می‌توان آنها را به دو شکل بی‌بافت و دسته‌الیاف موازی جمع‌آوری کرد. در حالت اول، نانوالیاف به طور تصادفی آرایش پیدا می‌کنند و هیچ کنترلی روی نحوه جمع‌آوری آنها روی صفحه ثابت وجود ندارد. لایه‌های لیفی تشکیل شده از آنها نیز از ساختاری همسان‌گرد برخوردارند. در حالت دوم، نانوالیاف به شکل دسته‌الیاف موازی در راستای چرخش جمع‌کننده چرخان یا در حد فاصل بین صفحات موازی قرار می‌گیرند [۴، ۳، ۱]. مطالعات انجام شده روی نانوالیاف تولید شده به شکل موازی نشان می‌دهد، این الیاف از آرایش یافتگی مولکولی مناسب‌تری نسبت به نانوالیاف بی‌بافت برخوردارند [۵-۳]. این مسئله می‌تواند در نتیجه وارد شدن کشش مؤثر بیشتر روی نانوالیاف تولیدی در این روش‌ها باشد. این امر می‌تواند کارایی این نوع نانوالیاف را در کاربردهایی هم‌چون تقویت کامپوزیت‌ها و تولید قطعات کامپوزیتی بهبود بخشد [۷، ۶، ۳].

روش‌های متداولی که به طور عمده برای تولید نانوالیاف موازی به کار می‌رود، دارای محدودیت‌هایی هستند. به عنوان مثال، در مواردی که از غلتک چرخان برای جمع‌آوری نانوالیاف استفاده شود، مقدار موازی بودن نانوالیاف نسبت به هم کم است و نانوالیاف آرایش یافتگی فضایی جزئی دارند. در بعضی از روش‌های جدیدتر، اگرچه نانوالیاف به خوبی موازی شده‌اند، اما از لحاظ ضخامت لایه جمع‌آوری شده و طول ناحیه جمع‌آوری مشکلاتی وجود دارد. در سال‌های اخیر روش جدیدی برای تولید نانوالیاف موازی ارائه و ادعا شده است که محدودیت‌های موجود در سایر روش‌های تولید نانوالیاف موازی را می‌توان با این روش رفع کرد [۹، ۸]. در روش مزبور، برخلاف روش‌های متداول تولید نانوالیاف موازی، دو سوزن الکتروریسی به الکترودهایی با قطب‌های مخالف وصل می‌شوند. با اعمال ولتاژ و غلبه نیروهای الکتروستاتیکی بر نیروهای کشش سطحی و گرانشی محلول پلیمری، از قطره پلیمر تشکیل شده در نوک هر کدام از سوزن‌های الکتروریسی، جریانی از محلول پلیمری خارج شده و با توجه به نام‌ها بودن بار الکتریکی روی آنها، دو جریان پلیمری خروجی به طور هم‌زمان به طرف هم جذب می‌شوند. دو جریان پلیمری در حد فاصل

دو سوزن الکتروریسی به یک‌دیگر رسیده و پس از تخلیه الکتریکی به شکل توده الیاف در می‌آیند که با کشیدن آن به وسیله یک میله نارسانا روی غلتک جمع‌کننده چرخان می‌توان به دسته نانوالیاف موازی دست یافت.

در روش مزبور، در حد فاصل بین سوزن الکتروریسی و غلتک جمع‌کننده، میدان الکتریکی که بستری برای حرکت جریان پلیمری به سمت جمع‌کننده است، وجود ندارد و تنها نیروی مکانیکی، عامل حرکت نانوالیاف به سمت جمع‌کننده است. این مسئله باعث می‌شود، مقدار پارگی نانوالیاف در این روش نسبت به سایر روش‌های تولید نانوالیاف موازی بیشتر باشد. در نتیجه، بازده تولید کاهش می‌یابد و در مواردی خواص کیفی نانوالیاف افت پیدا می‌کند. در پژوهش حاضر سعی شده است تا با اعمال تغییراتی در روش جمع‌آوری نانوالیاف، ضمن کاهش دادن قابل ملاحظه تعداد دفعات پارگی، بیشینه مقدار سرعت برداشت نیز بهبود یابد. در این روش، از هوای گرم به عنوان عامل پیونددهنده نانوالیاف به هنگام پارگی استفاده شده است. استفاده از گرما، چگالی هوا را کاهش داده و در نتیجه هوای گرم به سمت بالا حرکت می‌کند. در این شرایط می‌توان با به کار بردن یک غلتک چرخان در بالای دو سوزن الکتروریسی اقدام به جمع‌آوری نانوالیاف تولیدی کرد. از جمله ویژگی‌های نوین در روش ارائه شده می‌توان به استفاده از انرژی گرمایی در فرایند الکتروریسی محلول پلیمری، گرما دادن نانوالیاف در منطقه الکتروریسی (حد فاصل بین دو سوزن الکتروریسی)، هم‌زمانی عملیات گرمایی و جمع‌آوری نانوالیاف و استفاده از قطعات کمتر اشاره کرد. برای بررسی کارایی روش مزبور، نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل (PAN) با استفاده از روش ابداع شده در این پژوهش و روش اخیر ارائه شده در مقالات [۸، ۹] تهیه شده و خواص آنها از قبیل قطر و شکل‌شناسی، مقدار موازی بودن نانوالیاف، ساختار شیمیایی و درصد بلورینگی نانوالیاف بررسی شده است.

## تجربی

## مواد

به منظور تهیه محلول پلیمری برای الکتروریسی، از پودر پلیمر PAN تجاری (تهیه شده از شرکت پلی‌آکریل ایران با نام تجاری اورلون ۶ و وزن مولکولی متوسط وزنی  $100000 \text{ g/mol}$ ) و حلال DMF (تهیه شده از شرکت Merck آلمان با وزن مولکولی  $73/1 \text{ g/mol}$ ) استفاده شد. تمام محلول‌های الکتروریسی با درصد وزنی ۱۴ wt%، در دمای محیط ( $25^\circ\text{C}$ ) با استفاده از هم‌زن مغناطیسی به مدت ۱h تهیه شدند.

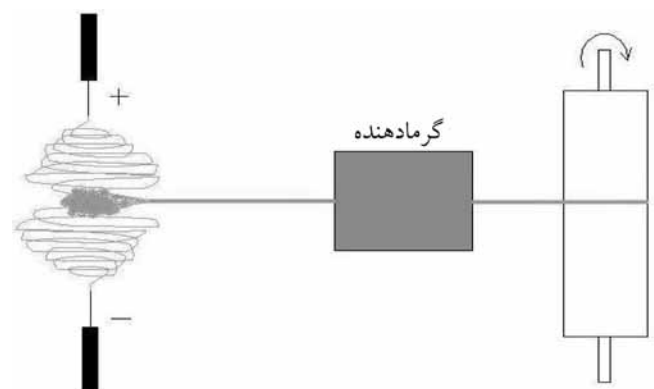
## دستگاه‌ها

برای الکتروریسی، از دو پمپ تزریق رقمی با توان  $0-150 \text{ mL/h}$ ، سرنگ به حجم  $1 \text{ mL}$ ، سوزن الکتروریسی با قطر خارجی  $0.7 \text{ mm}$ ، مبدل برای افزایش ولتاژ ورودی و تبدیل جریان متناوب به جریان مستقیم با محدوده ولتاژ  $0-22 \text{ kV}$  و غلتک جمع کننده چرخان استفاده شد. برای جلوگیری از انتشار بخارهای مضر در حین الکتروریسی، تمام تجهیزات مربوط به فرایند الکتروریسی در داخل اتاقک مجهز به هود قرار گرفته و سپس عملیات تولید نانوالیاف انجام شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL-30 ساخت شرکت Philips کشور هلند برای اندازه گیری قطر نانوالیاف و میکروسکوپ نوری Motic به منظور تهیه تصاویر برای تحلیل مقدار موازی بودن نانوالیاف نسبت به راستای چرخش غلتک جمع کننده مورد استفاده قرار گرفت. دمای تبدیل شیشه‌ای نانوالیاف PAN الکتروریسی شده به وسیله گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) مدل 2010V4/4E اندازه گیری شد. برای بررسی ساختار شیمیایی نانوالیاف PAN و اثر دمای تبدیل شیشه‌ای روی آن از طیف سنج زیرقرمز (FTIR) مدل Bomem MB-Series100 ساخت شرکت Hartman & Braun کشور کانادا استفاده شد. مقدار بلورینگی نانوالیاف تهیه شده به وسیله دستگاه پراش پرتو X مدل PW1877 ساخت شرکت Philips بررسی شد.

## روش‌ها

### تهیه نانوالیاف موازی و اعمال گرما روی آنها

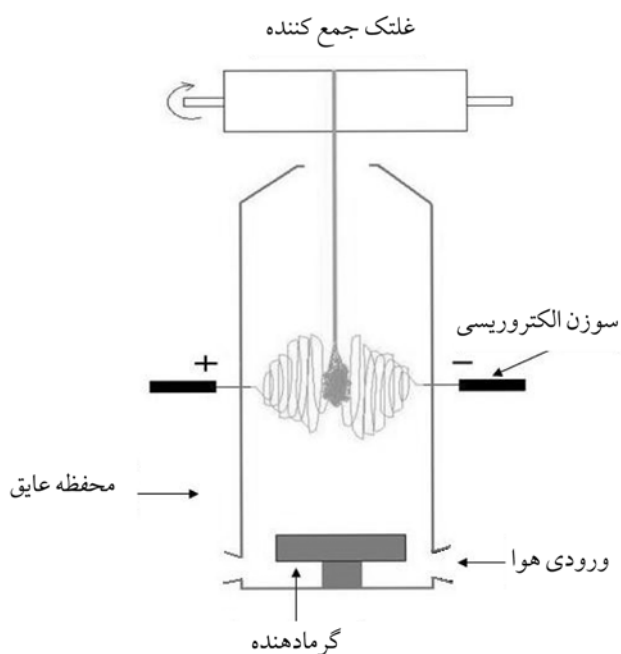
در این مطالعه، از دو روش جداگانه برای تولید نانوالیاف موازی و به طور هم زمان گرما دادن آنها استفاده شد. در روش اول، که در شکل ۱ نشان داده شده است [۸،۹] دو سوزن الکتروریسی روبه روی هم قرار گرفته و هریک به ولتاژی با قطب مخالف یک دیگر وصل می شوند. با



شکل ۱ - تولید نانوالیاف موازی با استفاده از دو سوزن الکتروریسی و یک غلتک جمع کننده و نحوه گرما دادن آن.

اعمال ولتاژ به محلول الکتروریسی PAN/DMF، جریان پلیمری از هر یک از سوزن‌ها خارج شده و ناهم نام بودن بارهای الکتریکی روی آنها باعث جذب آنها به یک دیگر می شود. در فاصله بین دو سوزن الکتروریسی، این دو جریان پلیمری به یک دیگر رسیده و پس از تخلیه الکتریکی به شکل توده الیاف در می آیند. با کشیدن این توده به وسیله یک میله نارسانا به سمت غلتک جمع کننده چرخان، می توان نانوالیاف موازی تولید کرد. در این سامانه برای گرما دادن نانوالیاف، در حد فاصل سوزن الکتروریسی و غلتک جمع کننده از یک وسیله گرمادهنده استفاده شد که گرمای لازم در زمان عبور نانوالیاف از داخل آن به نانوالیاف اعمال می شود. دمای داخلی گرم کن نزدیک به دمای تبدیل شیشه‌ای نانوالیاف پلی آکریلونیتریل الکتروریسی شده است و در فاصله  $8 \text{ cm}$  از سوزن الکتروریسی قرار گرفته است.

در روش دوم، غلتک جمع کننده به شکل عمودی قرار گرفته و در زیر منطقه الکتروریسی (فاصله بین دو سوزن الکتروریسی) یک گرم کن قرار داده شده است (شکل ۲). مقدار گرمای اعمالی روی جریان نانوالیاف طوری تنظیم شده است که دما در حد وسط دو سوزن الکتروریسی نزدیک به دمای تبدیل شیشه‌ای نانوالیاف PAN الکتروریسی شده باشد. نقش وسیله گرم کن در این سامانه افزون بر اعمال گرما، ایجاد بستری از جریان هوای گرم برای حرکت جریان الیاف و اتصال آن به غلتک جمع کننده هنگام پارگی نانوالیاف است. سازوکار ایجاد جریان هوای گرم به این ترتیب است که هوای سرد از محل تعبیه شده در پایین محفظه



شکل ۲ - روش جدید ارایه شده برای تولید تولید نانوالیاف موازی.

پوشش دهی با طلا، در بزرگ نمایی ۵۰۰۰ مطالعه شدند. در هر یک از نمونه‌ها تعداد ۱۰۰ قطر به وسیله نرم افزار photoshop اندازه گیری و میانگین آن گزارش شده است.

#### اندازه‌گیری مقدار موازی بودن

برای اندازه‌گیری مقدار موازی بودن نانوالیاف، از نانوالیاف جمع آوری شده روی لامل با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ عکس گرفته شد. عکس‌های گرفته شده در ابعاد ۶۴۰×۴۸۰ pixel×pixel بود و در شرایط یکسان به دست آمد. عکس‌های تهیه شده با استفاده از نرم افزار Matlab در محیط پردازش تصویر مطالعه شد و با استفاده از طیف زاویه‌ای توان مقدار موازی بودن نانوالیاف اندازه‌گیری شد. تعداد ۱۰ عکس در هر سرعت برداشت مطالعه شد.

#### اندازه‌گیری دمای تبدیل شیشه‌ای

اندازه‌گیری دمای تبدیل شیشه‌ای نمونه‌های آزمایشی در شرایط ذکر شده در جدول ۱ تهیه شده و با استفاده از دستگاه DSC مقدار دمای تبدیل شیشه‌ای در سه نقطه حد پایین، حد وسط و حد بالا به دست آمد. سرعت گرمادهی در طول آزمایش DSC،  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تنظیم شد.

#### بررسی ساختار شیمیایی

برای بررسی اثر گرما روی ساختار شیمیایی نانوالیاف PAN و تجزیه کمی با استفاده از شاخص بلورینگی  $A_{133}/A_{224}$  (نسبت مساحت زیر منحنی در عدد موجی  $1330\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه کربونیل،  $\text{C}=\text{O}$ ) به سطح زیر منحنی در عدد موجی  $2240\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه نیتریل،  $\text{C}\equiv\text{N}$ ) که توسط Causin و همکاران ارائه شده [۱۰]، طیف های FTIR در محدوده  $400-3500\text{ cm}^{-1}$  با  $21\text{ scan}/\text{min}$  برای سه نمونه تهیه شده در سامانه‌های برداشت مختلف، ثبت شد. رابطه شاخص مزبور با درجه بلورینگی به این ترتیب است که با افزایش این شاخص، درجه بلورینگی کاهش می‌یابد. در بررسی تغییرپذیری ساختار شیمیایی، نحوه تغییر

عایق وارد شده و پس از گرم شدن به وسیله گرم کن، با توجه به کم بودن چگالی هوای گرم، یک جریان هوایی هم‌رفتی به سمت بالا به وجود می‌آید. این جریان هم‌رفتی نقش کمکی در حرکت به سمت بالای دسته نانوالیاف و ایجاد پیوند به هنگام پارگی جریان الیاف دارد. استفاده از محفظه عایق و قرار دادن سوزن‌های الکترورسی و گرم کن در داخل آن، علاوه بر مجزا کردن سامانه الکترورسی باعث کنترل بیشتر جریان هوای گرم نیز می‌شود. در این سامانه فاصله گرم کن از سوزن الکترورسی ۱۰ cm است.

برای بررسی خواص نانوالیاف تولید شده در سامانه‌های برداشت، شرایط ذکر شده در جدول ۱ به منظور تهیه نانوالیاف موازی PAN به کار گرفته شد. لازم به ذکر است، در سامانه برداشت عمودی از دو سرعت خطی غلتک جمع‌کننده به مقدار  $59/5$  و  $114/5\text{ m}/\text{min}$  برای برداشت نانوالیاف استفاده شد.

#### اندازه‌گیری تعداد پارگی نانوالیاف

برای اندازه‌گیری تعداد پارگی نانوالیاف، دو سامانه برداشت افقی و عمودی به مدت زمان ۱۵ min با چشم زیر نظر قرار گرفت و تعداد پارگی جریان الیاف شمارش شد. در هر بار پارگی، جریان الیاف تولیدی در حد فاصل دو سوزن الکترورسی به حالت توده الیاف در آمده و عمل پیوند الیاف به غلتک جمع‌کننده به طور دستی (به وسیله یک میله نارسانا) انجام شد. شایان ذکر است، در سامانه برداشت عمودی ارایه شده در این پژوهش، عمل پیوند به وسیله جریان هوای گرم انجام شده است، مگر در مواقعی که آشفتنگی جریان الیاف به اندازه‌ای باشد که به وسیله جریان هم‌رفتی رو به بالا قابل کنترل نباشد.

#### اندازه‌گیری قطر نانوالیاف

برای اندازه‌گیری قطر نانوالیاف و بررسی شکل شناسی آنها، نانوالیاف الکترورسی شده از محلول پلیمری PAN/DMF در سامانه‌های برداشت مختلف روی ورقه‌های آلومینیمی جمع‌آوری شده و پس از

جدول ۱ - شرایط کاربردی برای تولید نانوالیاف PAN در سامانه‌های مختلف.

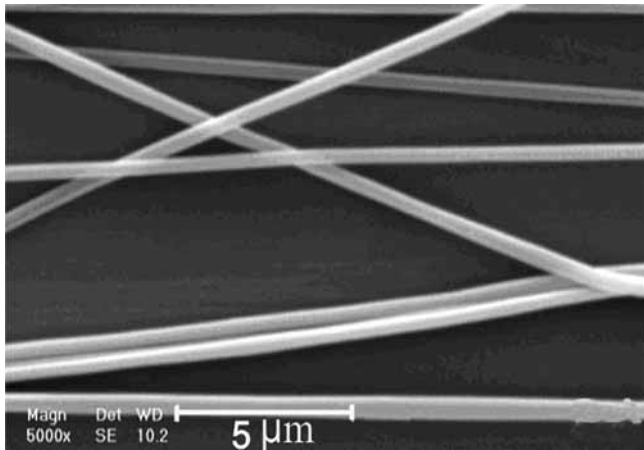
کد نمونه	نوع سامانه برداشت	سرعت برداشت (m/min)	غلظت محلول (wt%)	ولتاژ اعمالی (kV)	مقدار تغذیه محلول (mL/h)	فاصله دو سر سوزن الکترورسی (cm)	فاصله بین سوزن و غلتک جمع‌کننده (cm)
H	برداشت افقی	۵۹/۵	۱۴	۱۱	۰/۲۹۳	۱۳	۲۰
V۲/۶	برداشت عمودی	۵۹/۵					
V۵	برداشت عمودی	۱۱۴/۵					



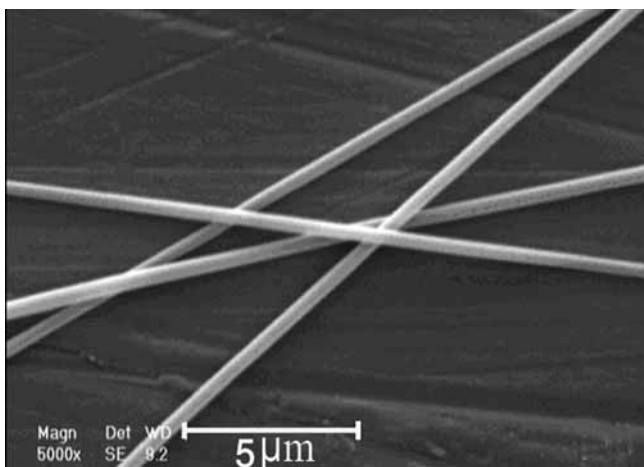
پیک‌های شاخص در اثر اعمال گرما مطالعه شده است.

### اندازه‌گیری مقدار بلورینگی نانوالیاف

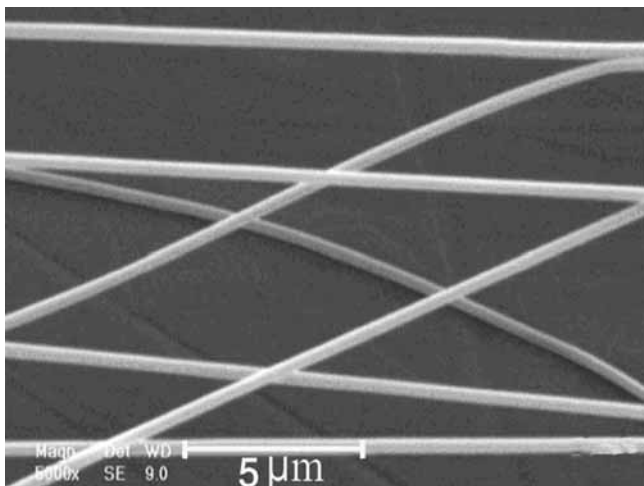
در مطالعه پراش پرتو X، نمونه‌های به دست آمده برای هر کدام از سامانه‌های برداشت به شکل نمونه‌های لیفی بررسی شدند. مقدار طول موج برای پرتوی تابش  $\text{CuK}_\alpha$ ،  $1.5405 \text{ \AA}$  بوده و نمودارهای پراش پرتو X (نمودار شدت بر حسب زاویه  $2\theta$ ) با درجه پویش  $0.4^\circ$  به دست آمدند. برای به دست آوردن موقعیت پیک‌ها و مساحت نواحی بلوری و بی‌شکل از نرم‌افزار Peakfit و اعمال تابع Gaussian استفاده شد.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- تصاویر SEM از نانوالیاف PAN با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰: (الف) سامانه برداشت افقی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min، (ب) سامانه برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min و (ج) سامانه برداشت عمودی با سرعت خطی ۱۱۴/۵ m/min.

### نتایج و بحث

نتایج به دست آمده برای مقدار پارگی و مقایسه آنها (جدول ۲) نشان می‌دهد، روش ارایه شده در این پژوهش، اثر قابل ملاحظه‌ای بر افزایش بازده تولید نانوالیاف دارد و مقدار پارگی نانوالیاف را کاهش داده است. افزون بر این در روش برداشت عمودی، بیشتر سرعت جمع‌آوری نانوالیاف نیز تقریباً تا دو برابر حالت برداشت افقی افزایش پیدا کرده است که می‌تواند در افزایش کشش مؤثر وارد شده بر نانوالیاف حین تولید اثرگذار باشد.

### بررسی قطر و شکل‌شناسی نانوالیاف

شکل ۳ تصاویر SEM به دست آمده از نانوالیاف PAN تولید شده را در شرایط مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که در این تصاویر مشخص است، نانوالیاف تولید شده در سامانه‌های مختلف از یکنواختی قطر خوبی برخوردارند که ضریب تغییرات به دست آمده برای میانگین قطر نانوالیاف (جدول ۳) نیز همین مطلب را نشان می‌دهد. مقایسه بین میانگین قطر نانوالیاف و نتایج تجزیه واریانس یک طرفی (گروه‌بندی آزمون دانکن) در جدول ۳ مشخص می‌کند که نانوالیاف تولید شده در سامانه برداشت عمودی از ظرافت کمتری برخوردارند، اما از لحاظ

جدول ۲- مقدار پارگی نانوالیاف در سامانه‌های برداشت مختلف.

تعداد پارگی جریان الیاف در ۱۵ min	سرعت برداشت (m/min)	نوع سامانه برداشت
۹	۵۹/۵	برداشت افقی
بدون پارگی	۵۹/۵	برداشت عمودی
۳	۱۱۴/۵	برداشت عمودی

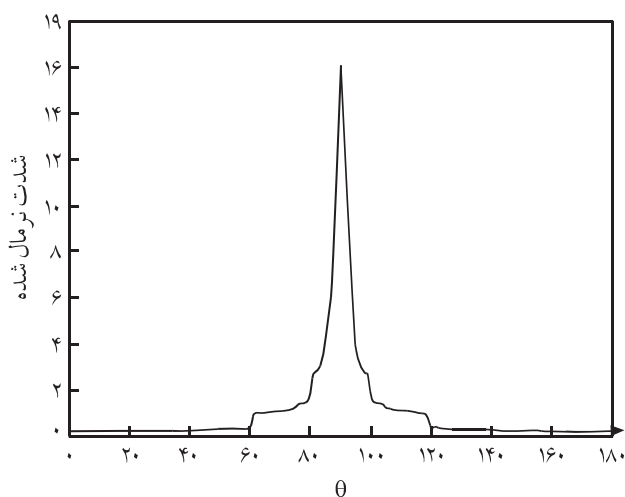
پلیمری خارج شده از نوک سوزن الکتروریسی می شود. این مسئله روی کشش های ناشی از ناپایداری خمشی و حرکت شلاقی جریان پلیمری که نقش مهمی در کاهش قطر جریان الکتروریسی دارد، اثر گذاشته و در نتیجه ظرافت نانوالیاف تولیدی کمتر می شود.

#### بررسی مقدار موازی بودن نانوالیاف

در شکل ۵ نمونه ای از عکس های گرفته شده با استفاده از میکروسکوپ نوری و نمودار طیف زاویه ای توان به دست آمده از این عکس برای بررسی مقدار موازی بودن نانوالیاف نشان داده شده است. در نمودار



(الف)



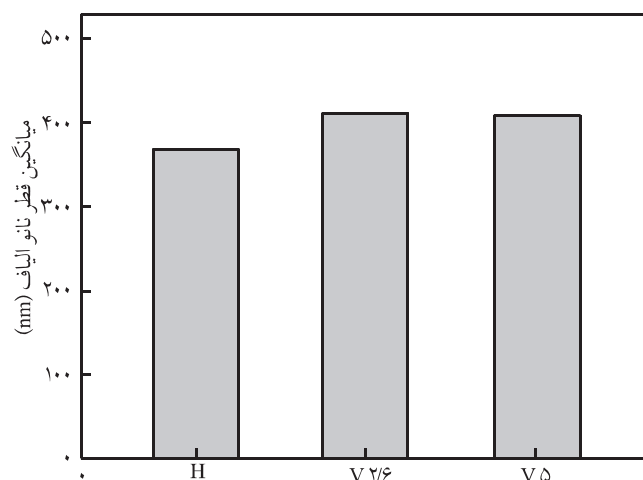
(ب)

شکل ۵ - (الف) عکس گرفته شده با استفاده از میکروسکوپ نوری با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ از نانوالیاف جمع آوری شده در سامانه برداشت افقی و (ب) طیف زاویه ای توان به دست آمده از آن.

جدول ۳ - نتایج به دست آمده برای میانگین قطر نانوالیاف به همراه آزمون دانکن با درصد اطمینان ۹۵٪ (دسته های آماری نشان داده شده با حروف یکسان اختلاف قابل ملاحظه ای با یک دیگر ندارند).

دسته آماری	تعداد	میانگین	$\bar{x} \pm sd$	ضریب تغییرات (CV%)	گروه بندی دانکن
V۲/۶	۱۰۰	۴۱۱	۴۱۱±۴۲	۱۰/۳	A
V۵	۱۰۰	۴۰۸	۴۰۸±۳۸	۱۰/۲	A
H	۱۰۰	۳۶۹	۳۶۹±۳۸	۹/۳	B

یکنواختی قطر می توان گفت که نانوالیاف تولید شده در هر سه حالت تفاوت قابل ملاحظه ای ندارند (شکل ۴). از میان عوامل اثرگذار بر قطر نانوالیاف، به نظر می رسد، مقدار کشش اعمالی روی نانوالیاف و سرعت تبخیر حلال از نقش برجسته تری برخوردار باشند. با توجه به یکسان بودن پارامترهای الکتروریسی و برداشت در دو سامانه مطالعه شده می توان گفت که کشش های ناشی از دافعه بین بارهای الکتریکی، میدان الکتریکی اعمالی و برداشت مکانیکی روی جریان نانوالیاف ثابت بوده و نمی تواند اثر قابل ملاحظه ای در به وجود آمدن نتایج به دست آمده داشته باشد. بنابراین، اختلاف بین ظرافت نانوالیاف تولید شده در دو سامانه مزبور را می توان درباره سرعت تبخیر حلال و نحوه گرما دادن جریان الیاف دانست. با توجه به این که در سامانه برداشت عمودی، گرم کن در زیر منطقه الکتروریسی قرار گرفته، ایجاد گرما در این ناحیه باعث تبخیر سریع تر حلال و در نتیجه بالا رفتن سختی خمشی جریان



شکل ۴ - میانگین قطر نانوالیاف PAN در سامانه های برداشت افقی (H)، برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min (V ۲/۶) و برداشت عمودی با سرعت خطی ۱۱۴/۵ m/min (V ۵).

جدول ۴ - نتایج تجزیه واریانس یک طرفی برای مقدار موازی بودن نانوالیاف با درصد اطمینان ۹۵٪ (دسته‌های آماری نشان داده شده با حروف یکسان اختلاف قابل ملاحظه‌ای با یک دیگر ندارند).

دسته آماری	تعداد	انحراف معیار	میانگین (%)	گروه بندی دانکن
V۵	۱۱	۶/۸	۳۵/۶	A
H	۱۱	۵	۳۱	A
V۲/۶	۱۱	۲/۴	۱۷/۹	B

گذاشته و منجر به انحراف مسیر حرکت جریان الیاف از ناحیه الکتروریسی به سمت ناحیه برداشت از راستای چرخش غلتک جمع‌کننده می‌شود. بنابراین، در سامانه برداشت عمودی، در سرعت‌های کم برداشت، وجود جریان هوای گرم اثر منفی روی مقدار موازی بودن می‌گذارد که برای رفع آن می‌توان سرعت برداشت و در نتیجه کشش مکانیکی حاصل از آن را افزایش داد (همان‌طور که در نمونه جمع‌آوری شده در سرعت برداشت ۱۱۴/۵ m/min مشاهده شد).

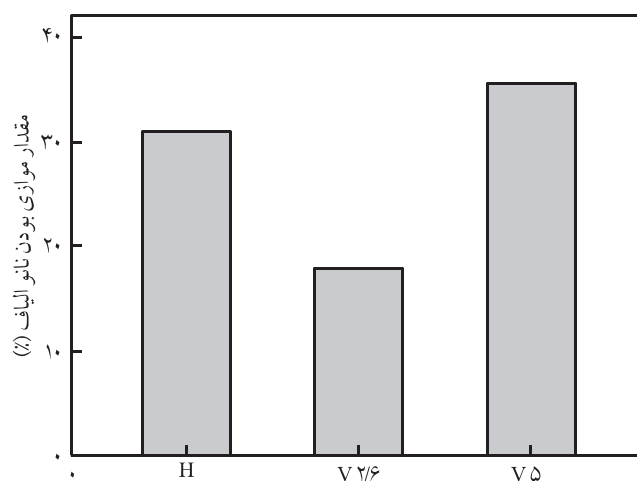
#### مطالعه DSC

شکل ۷ پیک‌های اولیه به وجود آمده در نمودار DSC برای نمونه‌های تهیه شده در شرایط کاربردی را نشان می‌دهد. پیک اولیه در نمودار DSC مربوط به انتقال نوع دوم یا دمای تبدیل شیشه‌ای پلیمر ( $T_g$ ) است که معمولاً دمای حد وسط آن به عنوان دمای  $T_g$  در نظر گرفته می‌شود. همان‌طور که در شکل مشخص است، دمای  $T_g$  برای تمام نمونه‌ها در محدوده ۷۰ تا ۹۰°C قرار دارد. با توجه به این که آزادی حرکت زنجیرهای مولکولی در دماهای بالاتر از دمای تبدیل شیشه‌ای افزایش می‌یابد [۱۲]، در این پژوهش گرما دادن و مطالعه ساختار داخلی نانوالیاف، در دمای ۱۰۰°C انجام شد.

#### مطالعه FTIR

در شکل ۸ نتایج به دست آمده از FTIR نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، در تمام طیف‌های به دست آمده، پیک‌هایی در عددهای موجی  $2240\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه نیتریل،  $C\equiv N$ )،  $2920\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه  $CH_2$ )،  $1450\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه  $CH$ ) و  $1730\text{ cm}^{-1}$  (مربوط به گروه کربونیل،  $C=O$ ) دیده می‌شود که با اطلاعات به دست آمده از مطالعات دیگران درباره PAN تطابق دارد [۱۳-۱۵]. اطلاعات به دست آمده از مقالات [۱۳، ۱۵] در ارتباط با نحوه تغییر پیک‌ها در اثر انجام عملیات گرمایی روی الیاف PAN در جدول ۵ به شکل خلاصه آورده شده است. بررسی این پیک‌های شاخص در تمام

طیف زاویه‌ای توان، محور X مربوط به زوایای تکرارپذیری نانوالیاف و محور Y شدت نرمال شده است که به شکل نسبت شدت طیف زاویه‌ای توان به میانگین شدت طیف توان فوریه متناظر آن تعریف می‌شود [۱۱]. لازم به ذکر است، کمیت استفاده شده برای اندازه‌گیری مقدار موازی بودن، با در نظر گرفتن بازه‌های حول زاویه ۹۰ درجه (راستای چرخش غلتک جمع‌کننده) و به دست آوردن نسبت سطح زیر منحنی در این بازه به کل سطح زیر منحنی حاصل شده است. نتایج به دست آمده از بررسی تصویر نانوالیاف تولید شده در سامانه‌های مختلف برداشت (شکل ۶) و هم‌چنین انجام تجزیه واریانس یک طرفی (ANOVA) روی آنها نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقدار موازی بودن نانوالیاف وجود دارد (جدول ۴). با مقایسه مقدار موازی بودن نانوالیاف تولید شده در سامانه برداشت عمودی همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش سرعت خطی غلتک جمع‌کننده مقدار موازی بودن نیز افزایش یافته است. این امر می‌تواند در ارتباط با افزایش کشش مؤثر وارد شده بر جریان نانوالیاف و کاهش انحراف مسیر حرکت آن نسبت به راستای چرخش غلتک جمع‌کننده، همراه با افزایش سرعت برداشت باشد، به طوری که در سایر پژوهش‌های انجام شده نیز به این موضوع اشاره شده است [۳، ۹]. از طرف دیگر، در سرعت برداشت ۵۹/۵ m/min بین دو سامانه برداشت متفاوت، مقدار موازی بودن نانوالیاف تولید شده در سامانه برداشت افقی در این باره می‌توان گفت، با توجه به یکسان بودن سرعت برداشت و کشش ناشی از آن، وجود جریان هوای گرم در سامانه برداشت عمودی بر نحوه جمع شدن نانوالیاف روی غلتک چرخان اثر



شکل ۶ - مقدار موازی بودن نانوالیاف در سامانه‌های برداشت افقی (H)، برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min (V 2/6) و برداشت عمودی با سرعت خطی ۱۱۴/۵ m/min (V 5).



جدول ۵- نحوه تغییر پیک های شاخص پلی آکریلونیتریل در اثر اعمال گرما.

نحوه تغییر با افزایش دما	گروه عاملی مربوط	پیک شاخص بر حسب عدد موجی (cm <sup>-1</sup> )
کاهش زیاد در شدت پیک	C≡N	۲۲۴۳
کاهش زیاد در شدت پیک	CH <sub>2</sub>	۲۹۴۰
ظاهر شدن پیک	NC-C=	۲۲۰۰
کاهش شدت پیک	CH	۱۴۵۰
کاهش شدت پیک	C=O	۱۷۵۰-۱۷۲۵
ظاهر شدن پیک	C=C, C=N	۱۶۰۰-۱۵۸۰
ظاهر شدن پیک	C=C-H	۸۱۰

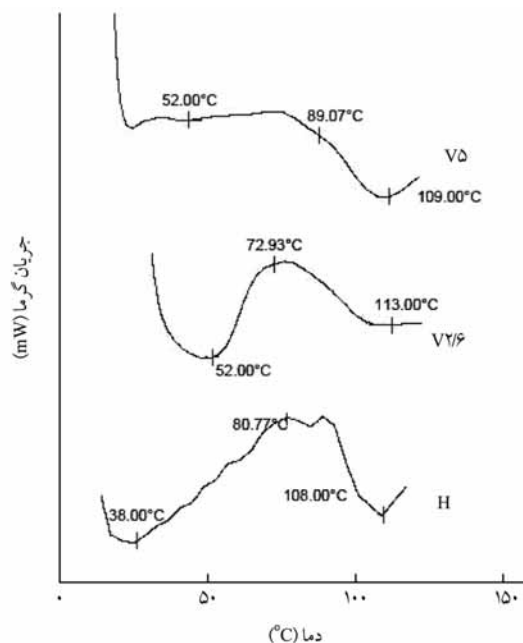
(۱۰۰°C) اثر قابل توجهی روی ساختار شیمیایی نانوالیاف نداشته است. مقایسه مقادیر به دست آمده برای شاخص بلورینگی (جدول ۶)، اختلاف قابل ملاحظه‌ای را برای نمونه‌های تهیه شده در شرایط کاربردی نشان نمی‌دهد. اگر چه با در نظر گرفتن این که شاخص مزبور رابطه عکس با مقدار بلورینگی دارد، به طور نظری می‌توان گفت، نمونه تهیه شده در سامانه برداشت عمودی (سرعت خطی ۵۹/۵ m/min) از درجه بلورینگی بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها برخوردار است.

#### مطالعه پراش پرتو X (WAXD)

برای بررسی دقیق‌تر مقدار بلورینگی نانوالیاف PAN و اثر نوع سامانه برداشت روی آن، از روش پراش پرتو X استفاده شد. در نمودارهای پراش به دست آمده برای نانوالیاف PAN (شکل ۹)، یک پیک اصلی در  $2\theta = 17^\circ$  مشاهده شد که از آن به عنوان پیک اصلی استوایی یاد می‌کنند [۳، ۶، ۱۳، ۱۵]. سایر پیک‌های موجود در  $2\theta$  برابر ۲۲/۵ و ۳۷/۵ اغلب در مواردی مشاهده می‌شود که برای تهیه PAN از DMF استفاده شود [۱۳]. در جدول ۷، اطلاعات مربوط به پیک‌ها و درصد بلورینگی به دست آمده برای نانوالیاف PAN تهیه شده در سامانه‌های برداشت مختلف

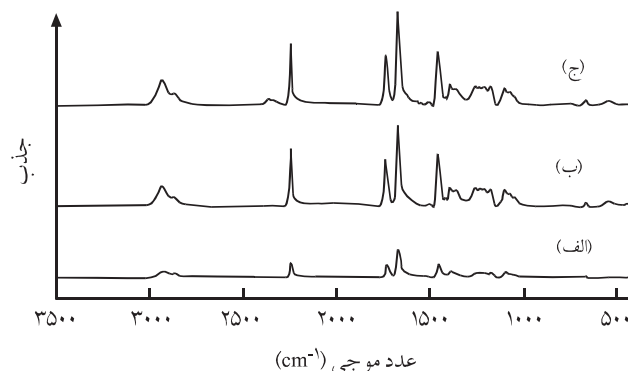
جدول ۶- شاخص بلورینگی به دست آمده برای نمونه‌های تهیه شده در شرایط کاربردی.

کد نمونه	A <sub>۱۷۳۰</sub>	A <sub>۲۲۴۰</sub>	A <sub>۱۷۳۰</sub> /A <sub>۲۲۴۰</sub>
H	۰/۳۸۵	۰/۲۳۹	۷/۶۱۱
V۲/۶	۰/۹۹۴	۰/۷۱۵	۷۳/۹۰
V۵	۱/۰۹۴	۰/۷۳۹	۷۴/۸۰



شکل ۷- نتایج به دست آمده از مطالعه DSC برای نانوالیاف PAN تهیه شده در سامانه‌های برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min (V ۲/۶) و برداشت عمودی با سرعت خطی ۱۱۴/۵ m/min (V ۵).

طیف‌های به دست آمده نشان می‌دهد، تغییرات عمده‌ای در شدت و موقعیت این پیک‌ها به وجود نیامده است. بنابراین می‌توان گفت، نانوالیاف PAN تولید شده در سامانه‌های برداشت عمودی و تفاوت قابل ملاحظه‌ای از لحاظ ساختار شیمیایی ندارند. به عبارت دیگر، نحوه گرما دادن نانوالیاف در دمای نزدیک به دمای تبدیل شیشه‌ای

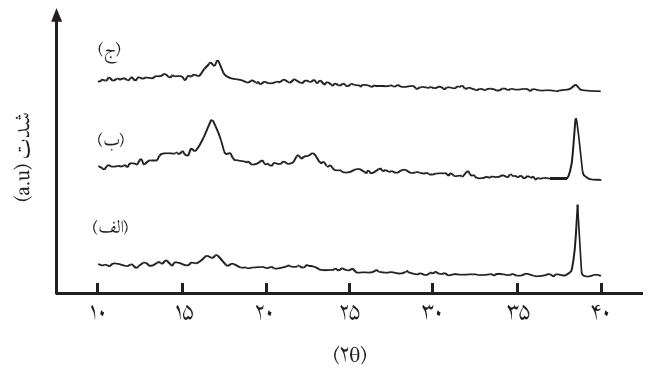


شکل ۸- طیف‌های FTIR نانوالیاف PAN در سامانه‌های برداشت مختلف: (الف) برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min، (ب) برداشت عمودی با سرعت خطی ۵۹/۵ m/min و (ج) برداشت عمودی با سرعت خطی ۱۱۴/۵ m/min.

جریان الیاف نقش تعیین کننده ای در شکل گیری زنجیرهای مولکولی در یک ساختار منظم ایفا می کند. در سامانه برداشت عمودی، نانوالیاف در منطقه الکترورسی که جریان پلیمری تحت تأثیر کشش های زیاد ناشی از دافعه بین بارهای الکتریکی و ناپایداری خمشی قرار دارد، گرما داده می شود. اگر در سامانه برداشت افقی، گرما روی جریان نانوالیاف در منطقه کشش (حد فاصل سوزن الکترورسی و غلتک جمع کننده) که تنها زیر کشش کم ناشی از سرعت غلتک جمع کننده قرار دارند، اعمال می شود. بنابراین، در سامانه برداشت عمودی، اعمال کشش بیشتر در منطقه گرمایی منجر به شکل گیری منظم تر زنجیرهای مولکولی می شود. از طرفی، در سامانه برداشت عمودی، به علت حرکت جریان هوای گرم به سمت بالا، نانوالیاف مدت زمان بیشتری تحت تأثیر گرما قرار می گیرند، این مسئله نیز می تواند روی ساختار بلوری نانوالیاف اثر گذار باشد. برای نمونه تهیه شده در سامانه برداشت عمودی با سرعت خطی  $114/5 \text{ m/min}$ ، انتظار می رفت که اعمال کشش زیاد به همراه گرما، باعث افزایش مقدار بلورینگی شود، در حالی که نتایج عکس این حالت را نشان داد. در این باره می توان گفت، افزایش سرعت برداشت اگر چه کشش وارد شده به جریان نانوالیاف را افزایش می دهد. اما از سوی دیگر، مدت زمان اعمال گرما را کاهش داده و نقش گرما را به عنوان عامل اثر گذار روی ساختار بلوری الیاف، کم رنگ کرده است.

### نتیجه گیری

در این پژوهش، روشی جدید برای تهیه نانوالیاف ارایه شد که افزون بر جمع آوری نانوالیاف به شکل موازی، از قابلیت اعمال گرما روی جریان نانوالیاف نیز برخوردار است. بررسی نتایج به دست آمده نشان می دهد، مقدار پارگی نانوالیاف در روش فوق به طور قابل ملاحظه ای کاهش یافته و منجر به ایجاد یک فرایند با ثبات تولید زیاد شده است که می تواند در افزایش بازده تولید نانوالیاف اثر گذار باشد. نانوالیاف تهیه شده در این روش از مقدار موازی بودن زیادی برخوردارند، در حالی که از ظرافت نانوالیاف جمع آوری شده به مقدار کمی کاسته شده است. مقایسه ساختار داخلی نانوالیاف به دست آمده در سامانه های مختلف برداشت، اختلاف قابل ملاحظه ای را نشان نداد. اگر چه افزایش کمی در مقدار بلورینگی نانوالیاف تهیه شده در سامانه برداشت عمودی در سرعت خطی کمتر مشاهده شد. با توجه به نقش گرمادهنده در روش ارایه شده، امکان افزایش بیشتر سرعت برداشت و در نتیجه اعمال کشش مؤثر بیشتر به نانوالیاف فراهم شد.



شکل ۹- نمودارهای پراش نانوالیاف PAN در سامانه های برداشت مختلف: (الف) برداشت افقی با سرعت خطی  $59/5 \text{ m/min}$ ، (ب) برداشت عمودی با سرعت خطی  $114/5 \text{ m/min}$  و (ج) برداشت عمودی با سرعت خطی  $114/5 \text{ m/min}$ .

نشان داده شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد، نانوالیاف تولید شده در سامانه برداشت عمودی با سرعت خطی  $59/5 \text{ m/min}$ ، بیشترین مقدار بلورینگی را در بین سایر نمونه ها دارند. علت این مسئله را می توان در نقش هم زمان اعمال کشش و گرما روی جریان الیاف جست و جو کرد. با توجه به این که در هر دو سامانه برداشت، نانوالیاف در دمایی بیشتر از دمای گذار تبدیل شیشه ای گرما داده می شود و زنجیرهای مولکولی در این دما از آزادی حرکت بیشتری برخوردارند، مقدار اعمال کشش روی

جدول ۷- نتایج به دست آمده از مطالعه WAXD برای نانوالیاف PAN تولید شده در سامانه های مختلف برداشت.

نوع سامانه برداشت	$2\theta$ ( $^\circ$ )	فاصله بین صفحات بلوری ( $\text{\AA}$ )	درصد بلورینگی (%)
برداشت افقی با سرعت خطی $59/5 \text{ m/min}$	۱۶/۷۵	۵/۲۹	۲۷/۹
	۲۲/۲۷	۳/۹۹	
	۳۸/۵۶	۲/۳۳	
برداشت عمودی با سرعت خطی $59/5 \text{ m/min}$	۱۶/۷۴	۵/۲۹	۲۴/۸
	۲۲/۶۱	۳/۹۳	
	۳۸/۵۴	۲/۳۳	
برداشت عمودی با سرعت خطی $114/5 \text{ m/min}$	۱۶/۹۱	۵/۲۴	۲۰/۵
	۲۲/۵۲	۳/۹۴	
	۳۸/۵	۲/۳۴	

## مراجع

1. Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W.E., Lim T.C., and Ma Z., *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, World Scientific, Singapore, 275-339, 2005.
2. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M., and Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253, 2003.
3. Fennessey S.F. and Farris R.J., Fabrication of Aligned and Molecularly Oriented Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers and the Mechanical Behavior of their Twisted Yarns, *Polymer*, **45**, 4217-4225, 2004.
4. Jalili R., Hosseini Ravandi S.A., and Morshed M., Electrospinning of Uniaxially Aligned and Molecularly Oriented Polyacrylonitrile Nanofibers with Divided Collectors, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **4**, 241-248, 2005.
5. Gu S.Y., Ren J., and Wu Q.L., Preparation and Structures of Electrospun PAN Nanofibers as a Precursor of Carbon Nanofibers, *Synth. Metal.*, **155**, 157-161, 2005.
6. Zussman E., Chen X., Ding W., Calabri L., Dikin D.A., Quintana J.P., and Ruoff R.S., Mechanical and Structural Characterization of Electrospun PAN-derived Carbon Nanofibers, *Carbon*, **43**, 2175-2185, 2005.
7. Dalton P.D., Klee D., and Mooller M., Electrospinning with Dual Collection Rings, *Polymer*, **46**, 611-614, 2005.
8. Pan H., Li L., Hu L., and Cui X., Continuous Aligned Polymer Fibers Produced by a Modified Electrospinning Method, *Polymer*, **47**, 4901-4904, 2006.
9. Dabirian F. and Hosseini Ravandi S.A., Production and Some Characteristics of Bulk Nanofibers Layers by Manipulation of Electrospinning System, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **4**, 307-313, 2008.
10. Causin V., Marega C., Schiavone S., and Marigo A., A Quantitative Differentiation Method for Acrylic Fibers by Infrared Spectroscopy, *Forensic Sci. Int.*, **151**, 125-131, 2005.
11. Jalil R., Morshed M., and Hosseini Ravandi S.A., Fundamental Parameters Affecting Electrospinning of PAN Nanofibers as Uniaxially Aligned Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 4350-4357, 2006.
12. James C.M., *Acrylic Fiber Technology and Applications*, Marcel Dekker, New York, 216-217, 1995.
13. Dalton, S., Heatley F., and Budd P.M., Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibres, *Polymer*, **40**, 5531-5543, 1999.
14. Rahaman M.S.A., Ismai A.F., and Mustafa A., A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1421-1432, 2007.
15. Fennessey S.F., *Continuous Carbon Nanofibers Prepared from Electrospun Polyacrylonitrile Precursor fibers*, PhD Thesis, Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts, Amherst, USA, 91-104, 2006.