

ارزیابی نانو وبهای کربنی تولید شده با روش الکتروریسی بدون سوزن و متداول باپیش‌ماده نانوالیاف

پلی‌آکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره

معین مهدی‌پور میرمحلہ^۱، بابک نوروزی^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران



مکاتبات

تاریخ دریافت:

۹۸/۰۴/۱۰

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۶/۱۰

در این پژوهش نانو الیاف پلی‌آکریلونیتریل تقویت شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به دوروش الکتروریسی بدون سوزن و متداول سوزنی تولید شد. سپس آزمایش‌های تعیین گرانبوی و هدایت الکتریکی و مراحل پایدار سازی، کربونیزاسیون و فعالسازی نانو الیاف انجام گرفت. سپس مشخصه یابی نانوالیاف با روش‌های طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، پراش پرتو ایکس (XRD) و جذب گازی نیتروژن (BET) ارزیابی شد. نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی نشان داد، باافزایش مقدار نانولوله کربنی، قطر نانوالیاف خالص و فعال شده تغییر می‌یابد و گرانبوی و هدایت الکتریکی افزایش پیدا می‌کند. نتایج آزمون گرمایش پویشی تفاضلی، آنتالپی و درجه حلقوی شدن متفاوتی برای نانوالیاف خالص و کامپوزیت کربنی نشان داد. رشته ساز دیسکی نسبت به نوع سیلندری سبب تولید نانو الیاف ظریف تر شد. در مقایسه، سرعت تولید روش ریسندهی بدون سوزن بیشتر و یکنواختی نانو الیاف کمتر بود. نتایج طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه و مطالعات پراش پرتو ایکس برای نانو الیاف خالص و پایدار شده نشان دهنده افزایش مقدار بلورینگی نانوالیاف کامپوزیت کربنی در مقایسه با نانوالیاف خالص و کاهش اندازه بلور بود. در نتایج پراش پرتو ایکس زوایای پراش متفاوتی برای نانوالیاف در شرایط مختلف بدست آمد و با افزودن نانولوله‌ها این زاویه به سمت زوایای کوچکتر منتقل شد. نتایج جذب گاز نیتروژن نشان داد که مساحت سطح مخصوص و حجم کل تخلخل نانو الیاف کامپوزیت کربنی افزایش و قطر تخلخل کاهش یافته است.

الکتروریسی بدون سوزن، رشته ساز، پلی‌آکریلو نیتریل، نانولوله کربنی چند دیواره، فعالسازی، نانو کامپوزیت

واژگان کلیدی

Evaluation of Carbon Nano Webs produced by Needleless and Conventional Electro-spun PAN-MWCNT Nanofibers Precursor

M. Mehdipour Mirmahale¹, B. Noroozi^{2*}

1. Ph. D. Student, University of Guilan, Faculty of Engineering, Department of Textile Engineering, Rasht, Iran
2. Associate Professor, University of Guilan, Faculty of Engineering, Department of Textile Engineering, Rasht, Iran

Abstract

Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers and Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were fabricated by using the needleless and conventional electrospinning. CNT-Activated carbon nanofibers prepared by stabilization, carbonization, and activation processes and evaluated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD) and BET method. SEM analysis showed that by increasing the concentration of MWCNT the average nanofibers diameter changed for pure and activated nanofibers and electrical conductivity and viscosity of nanofibers were increased. DSC plots showed different enthalpy and cyclization degree of embedding of MWCNTs in PAN nanofibers. Also, the generated nanofibers from disk shape nozzles were finer with a narrower distribution than produced by the cylinder type. The nanofibers produced by needleless method provided larger diameter nanofibers with less uniformity and higher production rate comparing to the conventional method. FTIR Spectroscopy and XRD studies showed that PAN-MWCNT nanofibers exhibited higher crystallinity compared to PAN nanofibers and the crystallite size was decreased. The XRD analysis revealed that different diffraction angles (2θ) in stabilized and carbonized PAN-MWCNT nanofibers that shifted to the smaller one by increasing of carbon nanotubes contents. The BET results indicated the improvement of porosity in MWCNT-ACNF nanofibers comparing to ACNF nanofibers and diameter of pore was decreased.

Keywords

Needleless electrospinning, spinneret, Polyacrylonitrile, Multi-walled carbon nanotubes, activation, nanocomposite

۱- مقدمه

دستگاه الکتروریسی بدون سوزن به عنوان یک فناوری الکتروریسی با هدف تولید انبوه نانوالیاف در مقیاس بالای صنعتی از رشته‌سازها برای کاربردهای روز افزون آنها معرفی شده است. الکتروریسی بدون سوزن در واقع تشکیل نانوالیاف به طور مستقیم از سطح باز یک مایع به صورت جریان‌های سیال بیشمار است که به طور همزمان از رشته‌ساز بدون سوزن تولید می‌شوند. انعطاف پذیری، سرعت تولید و مقیاس کاربرد آن بیشتر از روش معمول الکتروریسی است ولی کنترل فرایند ریسندهی و بکارگیری مناسب رشته‌سازها مشکلات زیادی به همراه دارد. رشته‌سازها در الکتروریسی بدون سوزن نقش اساسی را در بازدهی فرایند الکتروریسی و کیفیت لیاف دارند [۱]. رشته‌سازها در الکتروریسی بدون سوزن به دو بخش چرخشی و ثابت تقسیم می‌شوند. رشته‌سازهای چرخشی مانند دیسکی و سیلندری که متداول تر هستند به طور پیوسته با ایجاد آشفتگی در محلول پلیمری به تشکیل جت‌های آغازین کمک می‌کنند ولی در رشته‌سازهای ثابت، اغلب از یک نیروی کمکی (مثل میدان مغناطیسی، گرانش و حباب گاز) برای آغاز فرایند الکتروریسی استفاده می‌شود [۲، ۳]. الکتروریسی بدون سوزن اولین بار در سال ۱۹۷۰ معرفی شد [۴]، اما در سال ۲۰۰۵ طراحی الکتروریسی بدون سوزن را که قبلاً مورد تحقیق قرار گرفته بود [۵] با استفاده از یک سیلندر به عنوان رشته ساز تولیدکننده لیاف با نام تجاری نانو اسپایدر توسط شرکت المارکو جمهوری چک تجاری‌سازی گردید [۶]. نیو از یک دیسک به عنوان رشته ساز برای تولید نانوالیاف استفاده کرد [۷] و میدان الکتریکی را به وسیله روش المان محدود آنالیز نمود [۳-۷]. یارین و زوسمان از یک سیال مغناطیسی در زیر محلول پلیمری برای الکتروریسی بدون سوزن استفاده کردند [۸]. لیو نیز از حباب‌های هوا برای کمک به تولید نانوالیاف در الکتروریسی از سطح مایع کمک گرفت [۹]. نانوالیاف الکتروریسی شده در زمینه‌های مختلفی مانند: ذخیره‌سازی گاز، پیل سوختی، محیط زیست، نانو کامپوزیت‌ها و نانوفیلترها کاربرد دارند [۱۰]. در سال‌های اخیر استفاده از سامانه‌های الکتروریسی چند سوزنه توسط محققان برای افزایش بهره‌وری در سطح وسیعی برای تولید نانوالیاف استفاده شده است که در سال ۲۰۱۸ توسط صالح‌الدین و همکارانش گزارش شده است [۱۱]، بارهوم و همکارانش در سال ۲۰۱۹ نیز در کار تحقیقی خود روش‌های جدید تولید نانو لیاف با تکنیک‌های مختلف الکتروریسی از جمله سامانه‌های چند سوزنه و بدون سوزن را مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۲]. نصوری و همکارانش در سال ۲۰۱۵ مدل‌سازی جت‌های چندگانه و چیدمان‌های مختلف فرایند الکتروریسی محلول‌های پلی‌اکریلو نیتریل را بررسی کردند و چنین بیان کرده‌اند که برهمکنش بین جت‌ها از هر کدام از سوزن‌ها نقش اساسی در تشکیل نانو لیاف الکتروریسی شده دارند [۱۳]. استفاده از رشته‌سازها و تکنیک‌های جدید در الکتروریسی بدون سوزن هم در سال‌های اخیر متداول شده است که از مهم‌ترین آنها می‌توان به

استفاده از رشته‌ساز دیسکی مشابه چرخ دستی توسط عثمان علی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۱۴]، استفاده همزمان از الکترو اسپری و الکتروریسی بدون سوزن و ذرات آبرو ژل توسط ابو شید و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۱۵]، ترکیب هنر اوریگامی و الکتروریسی بدون سوزن برای تولید ساختار سه بعدی نانو لیفی با کاربرد در صنعت منسوج بی‌یافت توسط سونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۱۶]، استفاده از رشته‌ساز چرخ دندانه‌دار در تولید نانو غشاءهای ظریف‌تر و یکنواخت‌تر پلی‌اکریلونیتریل توسط محمد قدیر در سال ۲۰۱۹ [۱۷]، استفاده از تکنیک ریسندهی بدون سوزن دمشی محلول توسط ژولی و همکارانش برای تولید نانو لیاف در ابعاد نانو و میکرو در سال ۲۰۱۸ [۱۸] و تولید لیاف پلی‌استایرن در قالب آلی-فلزی برای سیستم‌های کاتالیزور و جداسازی مواد توسط والتون و همکارانش در سال ۲۰۱۹ اشاره کرد [۱۹].

در روش الکتروریسی می‌توان ساختار نانوالیاف را با افزودن برخی مواد نانوساختار برای حصول خواص مطلوب‌تر با اصلاح قطر و ریخت‌شناسی نانوالیاف تغییر داد. یکی از این مواد، نانولوله‌های کربنی (CNT) هستند که با خواص مکانیکی، الکتریکی و نوری عالی، تقویت‌کننده نانوالیاف کامپوزیتی به شمار می‌روند. نانولوله‌های کربنی ساختار استوانه‌ای توخالی به شکل صفحه‌های گرافنی لوله شده دارند و به دو نوع تک دیواره و چند دیواره تقسیم می‌شوند. افزودن این مواد، گرانبوی و رسانایی الکتریکی محلول پلیمری را تغییر داده و روی خواص شکل‌شناسی، ریزساختاری و بلورینگی نانوالیاف موثر است [۲۰]. خواص کامپوزیت‌های پلیمری حاوی نانولوله‌های کربنی، به عوامل مختلفی مانند برهمکنش بین پلیمر و نانولوله کربنی، میزان پراکندگی مناسب، آرایش یافتگی، اندازه و شکل آنها بستگی دارد [۲۱]. نانولوله‌های کربنی با نسبت طول به قطر، سطح مخصوص و انعطاف‌پذیری زیاد و وجود نیروهای واندروالسی تمایل به تجمع خوشه‌ای و پراکندگی ضعیف در محیط مایع دارند [۲۲]. بنابراین مهم‌ترین مشکل در استفاده از این مواد در کامپوزیت‌ها به ویژه در پلی‌اکریلونیتریل، پراکندگی مطلوب آنها در محلول پلیمری است که دو روش کلی فیزیکی و شیمیایی برای آن در نظر گرفته می‌شود [۲۳]. از نانو لوله‌های کربنی در کاربردهایی جدیدتری نیز استفاده شده است. مداح و همکارانش در یک کار تحقیقی در سال ۲۰۱۹ با اصلاح نانولوله‌ها با نانو ذرات اکسید کروم و مس برای بهبود جذب گازی سولفید هیدروژن در غشاء نانو لیفی پلی‌یورتان [۲۴] و غلیظده و همکاران بعنوان تقویت‌کننده فوم پلی‌یورتان در بهبود رفتار جذب صوتی آن از نانو لوله‌های چند دیواره کربنی استفاده کردند [۲۵]. یزدانی و همکارش در سال ۲۰۱۹ مقاومت سایشی پوشش‌های بور-نیکل - نانو لوله کربن را با تعیین غلظت بهینه ۶ گرم بر لیتر برای نانولوله کربن افزایش دادند [۲۶]. نوری و همکارانش در سال ۲۰۱۸ با استفاده از کاتالیزور سدیم هیپو فسفیت و عامل اتصال عرضی اسید سیتریک توانستند با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره روی لیاف ابریشم اصلاح

زیادی انجام دادند [۳۹-۴۳]. اسرافیل زاده و همکاران در سال ۲۰۰۹ روی پایدارسازی پیش ماده پلی اکریلونیتریل و تبدیل آن به نانوالیاف کربن فعال تحقیق کردند [۴۴]. دو کار تحقیقی جداگانه از لیو و همکارانش در سال ۲۰۱۱ روی خواص نانو الیاف کربن فعال - نانو لوله کربنی ژل ریزی شده و شرایط پایدارسازی و فعالسازی آنها ارایه شد [۴۵, ۴۶].

در تحقیق حاضر، از نانولوله‌های کربنی چند دیواره بدون گروه عاملی برای تهیه و تولید نانوالیاف کامپوزیت کربنی از پیش ماده پلی اکریلونیتریل استفاده شد. یکی از چالش‌های مهم تحقیق جلوگیری از تجمع نانو لوله‌های کربن چند دیواره بدون گروه عاملی و ایجاد پراکنش پایدار و مناسب آنها در بستر پلی اکریلونیتریل بود که با استفاده از پلی‌وینیل پیرولیدون شرایط پراکنش مناسب نانو لوله‌ها به همراه استفاده از روش فراصوت برای پراکندگی آنها در محلول ایجاد شد تا ولتاژ بحرانی برای شروع فرایند الکتروریسی بدون سوزن کاهش یابد. در کار تحقیقی مشابهی توسط یاردیمیچی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ از پلی‌پیرول برای تشکیل پراکنش پایدار نانو لوله‌های کربن در بستر پلی اکریلونیتریل و جلوگیری از مشکل تجمع آنها استفاده شد [۴۷]، که به علت مشکلات زیست محیطی و سرطان‌زایی در تحقیق حاضر از پلی‌پیرول استفاده نشد. نانوالیاف تولید شده با دو روش متفاوت الکتروریسی سوزنی و بدون سوزن با رشته‌سازهای سیلندری و دیسکی با جزئیات بیشتر نسبت به تحقیقات گزارش شده پیشین مقایسه گردید. پس از پایدار سازی، کربونیزاسیون و فعالسازی نانو الیاف در کوره‌های لوله‌ای مناسب و تولید نانو الیاف کربن فعال - نانو لوله کربنی چند دیواره، ساختار شیمیایی، ریزساختار و تخلخل نانوالیاف در هر سه حالت خالص، پایدار شده و فعال شده با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)، پراش پرتو ایکس (XRD) و جذب گازی نیتروژن (BET) ارزیابی شد.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد

پلی اکریلونیتریل (کو پلیمر اکریلونیتریل با خلوص ۹۴ درصد و ۶ درصد متیل متاکریلات) با وزن مولکولی میانگین ۳۰۰ تا ۵۰۰ هزار گرم بر مول از شرکت پلی اکریل اصفهان، حلال N,N-دی متیل فرم آمید (DMF) با فرمول C_3H_7NO با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک، نانولوله کربنی چند دیواره بدون گروه عاملی با قطر ۵-۱۵ نانومتر و خلوص ۹۹ درصد از شرکت US NANO آمریکا، پلی‌وینیل پیرولیدون، اسید سولفوریک، پتاس، اسید نیتریک و سود با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت مرک مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- روش کار

طراحی آزمایش‌ها و تهیه مواد اولیه بخش تجربی در سه مرحله

سطحی انجام دهند [۲۷]. علا محمد در سال‌های ۲۰۱۷ و ۲۰۱۸ دو کار تحقیقی روی کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی انجام داد و نشان داد مدول یانگ و استحکام این کامپوزیت با کاربرد تنها یک دهم درصد نانو لوله کربنی بین ۵۵ تا ۶۰ درصد افزایش یافت [۲۸]. وی در تحقیق دیگر نشان داد تخریب این کامپوزیت در حضور نانو لوله کربن در برابر کاتالیزور نوری در محیط پساب رنگی با شدت کمتر و در زمان بیشتری رخ می‌دهد [۲۹]. سونگ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ با مشخصه‌یابی این کامپوزیت نشان دادند که می‌توان از آن در وسایل ارتباطی الکترونیکی استفاده کرد [۳۰]. گیسینجر و همکارانش در سال ۲۰۱۷ با بررسی ریز ساختار کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی خواص آن را تابعی از قطر نانو لوله‌های کربن و بلورینگی پلیمر معرفی کردند [۳۱]. کاور و همکارانش در سال ۲۰۱۶ مشخصه‌یابی کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی را با روش‌های جدیدتر میکروسکوپ نیروی اتمی و آنالیز گرماسنجی انجام دادند [۳۲]. اسکیزبیک و همکارانش در سال ۲۰۱۸ خاصیت چقرمگی مقیاس نانو و میکرو در کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی - اپوکسی را بر اساس آنالیز سطح پارگی بررسی کردند [۳۳]. خان و همکارانش در سال ۲۰۱۷ خواص حرارتی و شیمیایی کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی الکتروریسی شده را مشخصه‌یابی و بررسی کردند [۳۴]. چاولا و همکارانش در سال ۲۰۱۶ خواص مکانیکی کامپوزیت پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی تک دیواره تحت شرایط کشش داغ را ارزیابی کردند [۳۵]. سونگ و همکارش در سال ۲۰۱۷ خواص حرارتی، ترشوندگی و نفوذ پذیری غشاء نانو لیفی پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی تک دیواره را بررسی کردند و نتیجه گرفتند نانو لوله‌های بکار رفته خاصیت آبدوستی پلی اکریلونیتریل را افزایش دادند [۳۶]. ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ رفتار رئولوژیکی محلول پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی چند دیواره با گروه عاملی آمین در حلال دی‌متیل سولفو کساید را بررسی کردند [۳۷].

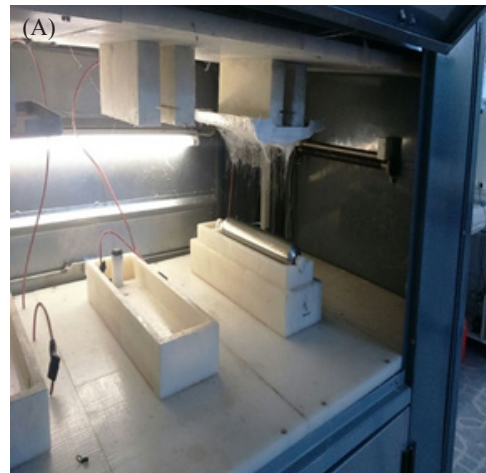
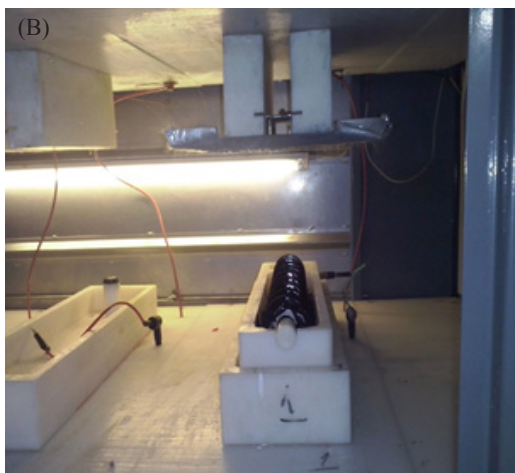
کامپوزیت‌های پلی اکریلونیتریل- نانولوله کربنی به واسطه برهمکنش‌های بین سطحی قوی و مناسب نانولوله‌های کربنی چند دیواره با پلی اکریلونیتریل به عنوان پلیمر شبه بلوری با ساختار میله‌ای شش وجهی و پیش ماده اصلی تولید الیاف کربن با کاربردهای زیاد، سبب شده خواص این کامپوزیت بیشتر مورد توجه قرار بگیرد. در دو دهه اخیر بعد از معرفی نانو الیاف کربن فعال توجه محققان روی فرایندهای پایدارسازی، کربونیزاسیون و فعالسازی آنها جلب شد. تحقیقات پارک و همکارانش در سال ۲۰۱۲ روی نانو الیاف کربن فعال - نانو لوله کربنی با اندازه تخلخل در محدوده مزو انجام شد و از آن بعنوان الکتروود مناسب در سلول خورشیدی حساس به رنگ استفاده کردند [۳۸]. از طرفی محققان اخیراً در مورد افزایش نانو لوله‌های کربنی تک دیواره یا چند دیواره به نانو الیاف کربن فعال برای دستیابی به خواص ویژه کاربردی بخصوص کاربرد کامپوزیت‌های نانو الیاف کربن فعال بعنوان جاذب آلاینده‌های محیط آبی و گازی تحقیقات

قرمز تبدیل فوریه در سه شکل خام، پایدار شده و فعال شده مورد بررسی و مقایسه قرار گرفتند. لازم به ذکر است که به علت سرعت بالاتر تولید و یکنواختی بهتر نمونه‌های تهیه شده از رشته‌ساز دیسکی نسبت به نوع سیلندری، نمونه‌های انتخاب شده برای آزمایش‌های تحقیق حاضر همه از رشته ساز دیسکی و روش بدون سوزن انتخاب شدند.

مشخصات تجهیزات بکار رفته در مراحل تجربی تحقیق حاضر به شرح زیر است:

هیتر و همزن مغناطیسی برای آماده سازی محلول الکتروریسی شامل نانولوله کربن، پلی آکریلونیتریل، دستگاه همزن فراصوت مدل Sonorex از شرکت Bandelin آلمان برای پخش شدن یکنواخت نانولوله‌های کربنی. میکروسکوپ نور پلاریزه مدل Nikon Micro-phot-FXA ساخت کشور ژاپن برای بررسی تغییرات اولیه نمونه‌های پلی آکریلونیتریل و کامپوزیت نانولوله کربنی طی فرایندهای حرارتی و الکتروریسی. دستگاه الکتروریسی متداول افقی شامل منبع تغذیه ولتاژ بالا Gamma high voltage، پمپ تغذیه سرنگی مدل N1235، ژاپن، پایه نگهدارنده و فویل آلومینیومی بعنوان جمع کننده نانو الیاف. دستگاه الکتروریسی بدون سوزن در مقیاس نیمه صنعتی شامل صفحه نمایشگر تنظیمات کامل، رشته‌سازهای دیسکی و غلتکی و ورقه‌های استیل با فویل آلومینیومی بعنوان جمع کننده نانو الیاف ساخت شرکت نانو فناوران مقیاس ایران. کوره‌های الکتریکی لوله‌ای از شرکت MTDI مدل 1. Z.900C(CVD) ایران با قابلیت برنامه‌ریزی عملیات حرارتی برای فعالسازی شیمیایی و شرکت ATBIN با قابلیت ایجاد حرارت در محدوده دمایی 20°C - 1200°C مجهز به نرم‌افزار قابل برنامه‌ریزی با قابلیت ایجاد شیب حرارتی و ورودی گاز اکسیژن خالص برای پایدارسازی و گاز نیتروژن خالص برای فرایند کربونیزه کردن و فعالسازی فیزیکی نانو الیاف و کپسول‌های گاز اکسیژن و نیتروژن خالص. میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan MV2300 ساخت جمهوری چک با دستگاه لایه نشانی طلای مورد استفاده

انجام شد. ابتدا با روش‌های الکتروریسی متداول و بدون سوزن در مقیاس نیمه صنعتی، نانو الیاف پلی آکریلو نیتریل و نانو الیاف کامپوزیت پلی آکریلو نیتریل- نانو لوله کربن چند دیواره تولید شدند. بطوری که مقدار 0.2 ، 0.5 و 1 درصد وزنی از نانولوله‌های کربنی داخل حلال دی‌متیل فرم امید به همراه 10 درصد وزنی پلی‌وینیل پیرولیدون ریخته و در بشر 400 تا 600 میلی‌لیتر از محلول نهایی ساخته شد و در دستگاه فراصوت به مدت 20 دقیقه قرار داده شد تا محلول با پراکنش پایدار ایجاد شود. سپس مقدار لازم از پلی آکریلونیتریل با غلظت 11 درصد وزنی به محلول بالا اضافه شد و در دمای محیط به مدت 24 ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول 11 درصد وزنی پلی آکریلو نیتریل خالص نیز تهیه شد. آزمایش‌های اندازه‌گیری رسانایی و گرانیوی محلول‌ها (با اسپندل شماره ۳) برای هر نمونه با ۴ تکرار انجام گرفت و میانگین آنها گزارش شد. سپس نانو الیاف با فرایندهای الکتروریسی بدون نازل با دو رشته ساز دیسکی و سیلندری در محدوده ولتاژ $45-68$ کیلو ولت و روش الکتروریسی معمولی با ولتاژ $15-18$ کیلو ولت تولید شد. در مرحله دوم با کوره‌های الکتریکی لوله‌ای مناسب دارای شیب حرارتی و با استفاده از گازهای اکسیژن و نیتروژن خالص بخشی از نانو الیاف تحت مراحل پایدارسازی در دمای $260-265$ درجه سانتیگراد و در مدت 2 ساعت، کربونیزاسیون در دمای $600-250$ درجه سانتیگراد و مدت 2 ساعت و فعالسازی فیزیکی در دمای $1000-600$ درجه سانتیگراد به مدت 80 دقیقه و در نهایت بعد از 90 دقیقه سرد شدن تحت فرایند قرار گرفتند. در بخشی دوم از آزمایش‌ها پس از پایدارسازی، فعالسازی شیمیایی با آغشته‌سازی نانو الیاف با محلول اسید سولفوریک 6 مولار و پتاس 6 مولار و عملیات حرارتی تحت دمای $250-900$ درجه سانتیگراد به مدت 3 ساعت انجام گرفت. در بخش سوم از این تحقیق مشخصه‌یابی و بررسی ویژگی‌های مختلف نانو الیاف تولید شده خالص و قبل از پایدارسازی و بعد از فعالسازی با روش‌های BET، گرماسنج پویشی تفاضلی، میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی زیر



شکل ۱: تصاویر مربوط به دستگاه تولید نانو الیاف کامپوزیت نانو لوله کربنی - نانو الیاف پلی آکریلو نیتریل با رشته‌ساز دیسکی به شکل تیغه‌های دوار با رنگ سیاه (A) و نانو الیاف پلی آکریلونیتریل با رشته‌ساز سیلندری به شکل استوانه با رنگ سفید (B) در دستگاه بدون سوزن

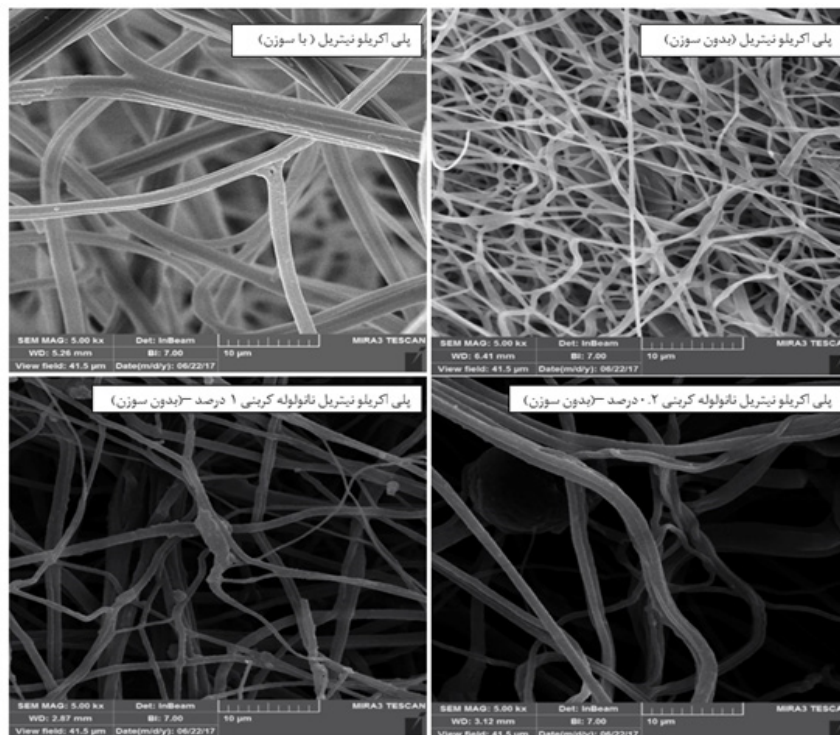
تمام لبه‌های آن متمرکز بود. بطور کلی در مقایسه، رشته‌ساز سیلندری وابستگی بیشتری را به ولتاژ اعمالی برای الکتروریسی بدون سوزن نسبت به رشته‌ساز دیسکی نشان می‌داد. با هر دو نوع رشته‌ساز، ساختار بدون نقص و کاملی از نانوالیاف برای هر دو نوع محلول الکتروریسی بدست آمد. در مقایسه با الکتروریسی متداول، قطر بدست آمده بیشتر و قطر در نانوالیاف تولید شده با الکتروریسی بدون سوزن توزیع پهن‌تری را نشان می‌داد؛ به گونه‌ای که قطر متوسط نانوالیاف اولیه در روش بدون نازل از ۲۸۲ تا ۶۹۸ نانومتر و برای روش متداول الکتروریسی از ۴۳۹ تا ۴۷۹ نانومتر متغیر بود. در مقایسه رشته‌سازها، نانوالیاف تولیدی با رشته‌ساز دیسکی، ظریف‌تر با قطر کمتر و توزیع باریک‌تری نسبت به رشته‌ساز سیلندری داشت. در رشته‌ساز دیسکی، از بالای لبه دیسک بطرف سطح محلول، شدت میدان الکتریکی کاهش را نشان می‌داد و بطور کلی، شدت میدان الکتریکی رشته‌ساز سیلندری کمتر از دیسکی می‌باشد. بنابراین توزیع نایک‌نواخت شدت میدان در امتداد سطح رشته‌ساز سیلندری می‌تواند منجر به تولید نانو الیاف زبرتر در میانه سطح سیلندر نسبت به نانو الیاف تولید شده در دو انتهای آن گردد. به همین علت در رشته‌ساز دیسکی توزیع قطر نانو الیاف، باریک‌تر و قطر آنها ظریف‌تر از رشته‌ساز سیلندری بود که مطابقت با نتایج نیو و همکارانش [۷] دارد. اختلاف منحنی شدت میدان الکتریکی بین دو رشته‌ساز تفاوت این دو نوع سیستم بدون سوزن را چنین بیان می‌کند که رشته‌ساز دیسکی نسبت به سیلندری برای شروع فرایند الکتروریسی نیاز به ولتاژ بحرانی کمتری دارد. از طرفی مقدار نانو لوله کربنی چند دیواره نسبت به پلی‌اکریلو نیتریل اثر بیشتری روی

شرکت Bal-Tec ساخت سوئیس. دستگاه گرانروی سنج مدل Brookfield آمریکا و هدایت‌سنج Jenway آلمان برای اندازه‌گیری گرانروی و هدایت الکتریکی محلول‌های الکتروریسی. دستگاه تامین ولتاژ ARMA APS-1363PDC و دستگاه اندازه‌گیری شدت جریان عبوری ADM-552R digital multimeter. دستگاه گرماسنج پوششی تفاضلی مدل STAR SW 9.01 با خنک‌کننده مدل LAU-855 DA Proline rp855. دستگاه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه از شرکت Nicolet Instrument corp مدل Nexus670 برای ارزیابی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نانو الیاف. دستگاه تفرق سنجی پراش اشعه ایکس XRD Philips مدل PW1730 ساخت هلند برای بلور شناسی نانوالیاف تولید شده. دستگاه آنالیز پارامترهای تخلخل بر اساس میزان جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلونین مدل Belsorp mini ساخت ژاپن.

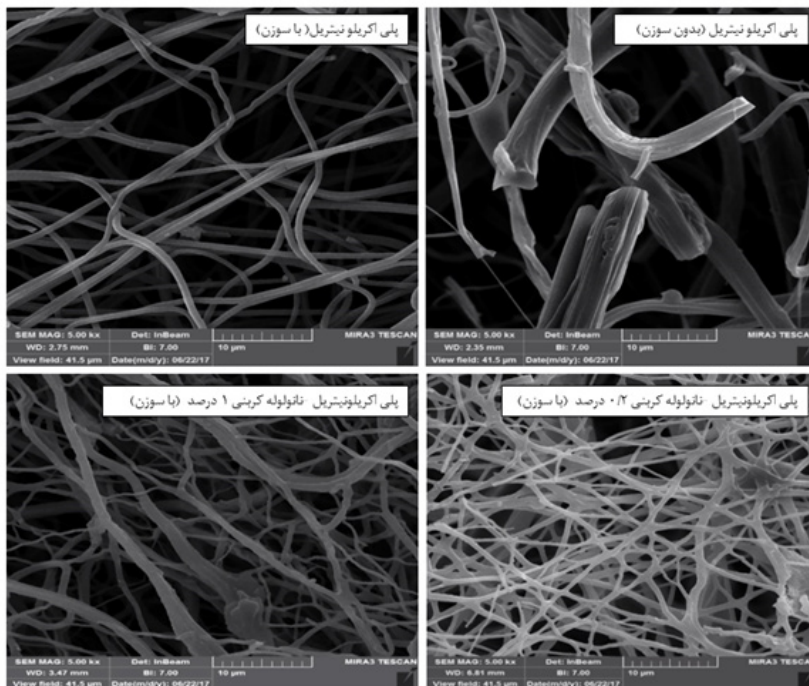
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مقایسه روش‌های الکتروریسی سوزنی و بدون سوزن در تولید نانوالیاف

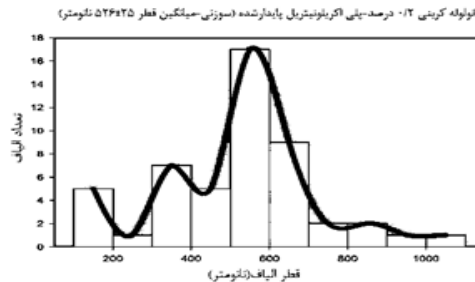
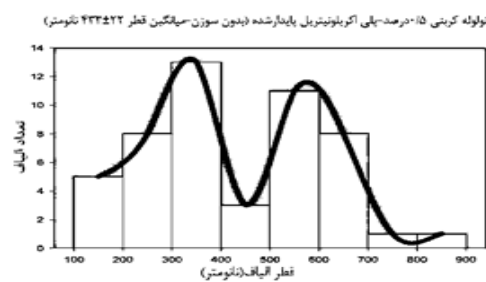
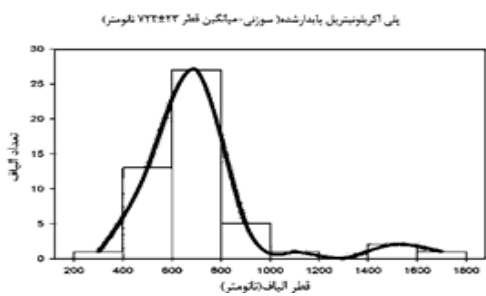
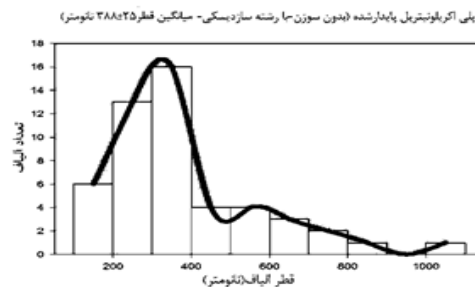
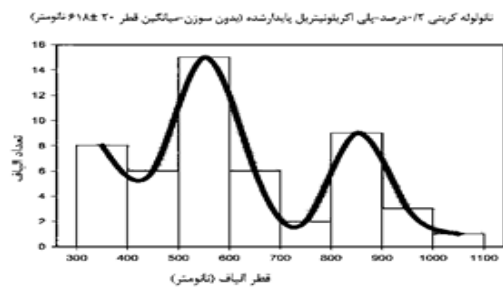
نمای کلی دستگاه الکتروریسی بدون سوزن و دستگاه نانو اسپایدر بکار رفته برای تولید نانوالیاف در شکل ۱ نشان داده شد. در مورد رشته‌سازهای بدون سوزن مشاهدات در هنگام تولید الیاف چنین نشان می‌داد که در قسمت دوطرف انتهایی لبه رشته‌ساز سیلندری بیشترین توزیع شدت میدان الکتریکی وجود داشت، اما برای رشته‌ساز دیسکی، بیشترین توزیع شدت میدان الکتریکی در



شکل ۲: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی ۴ نمونه کامپوزیت نانو کربنی پایدارسازی شده



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی ۴ نمونه کامپوزیت حاوی نانو لوله کربنی (کربنیزه و فعال شده)



شکل ۴: نمودارهای فراوانی قطر ۶ نمونه نانو الیاف پایدار شده پلی اکریلو نیتریل و نانو لوله کربن - پلی اکریلو نیتریل.

شرایط تولید این دو رشته‌ساز نشان داد به گونه‌ای که تمام نمونه‌های نانو الیاف کامپوزیت نانو لوله کربن چند دیواره با روش بدون سوزن به راحتی و با ظاهر یکنواخت در حجم بالاتر و در زمان کوتاه‌تری تولید شدند.

۳-۲- بررسی ریخت شناسی نانوالیاف

شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف تولید شده پایدارسازی شده و کربونیزه - فعالسازی شده را در بزرگنمایی ۵۰۰ برابر نشان می‌دهند. ۵۰ لیف از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مکان‌های مختلف نمونه‌ها در بزرگنمایی‌های استاندارد انتخاب شد و با استفاده از نرم‌افزار Image J و SPSS متوسط قطر نانوالیاف محاسبه شد. با توجه به تصاویر، در مورد نانوالیافی که نانولوله کربنی چنددیواره به آنها اضافه شده‌است، اگرچه سطح نانوالیاف با افزایش درصد نانولوله‌ها زبرتر به نظر می‌رسد، اما ساختار آنها یکنواخت و بدون نقص است. در همه شکل‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی ارائه شده، سطح مطلوب ساختاری نانوالیاف به علت پراکندگی مناسب نانولوله‌های کربنی در بستر پلی‌اکریلونیتریل است. به نظر می‌رسد این امر ناشی از توزیع مناسب نانولوله‌ها در ماتریس پلی‌اکریلونیتریل و به دلیل برهمکنش قوی بین پیوندهای $\pi-\pi$ در نانولوله کربنی و گروه نیتریل در پلی‌اکریلونیتریل می‌باشد [۱۰]. به طور کلی نتایج آزمایش نشان داد که با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی چند دیواره قطر نانوالیاف تولید شده افزایش یافت و این افزایش در نانوالیاف کربونیزه‌شده و فعال شده، نسبت به نانوالیاف اولیه و پایدار شده کمتر بود. بطور کلی نانوالیاف تولید شده از روش الکترورسی بدون سوزن، قطر بیشتر ولی یکنواختی کمتری نسبت به نانوالیاف تولیدی با روش الکترورسی متداول داشت.

در شکل ۴ نمودارهای فراوانی قطر نانوالیاف پایدار شده مورد مقایسه قرار گرفته‌است. نتایج تحلیل واریانس نرم افزار SPSS در سطح معناداری افزایش قطر نانوالیاف تولید شده را برای حالت اولیه از مقدار میانگین 282 ± 25 nm تا 698 ± 24 nm برای نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل تولید شده با الکترورسی متداول تا نانو الیاف کامپوزیت حاوی یک درصد نانو لوله کربنی چند دیواره با انحراف معیار بین ۱۱ تا ۱۵ با افزایش نانولوله‌های کربنی چنددیواره به ماتریس پلی‌اکریلونیتریل تایید کرد. در نانوالیاف پایدار شده با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی از ۰ تا ۱

درصد وزنی، متوسط قطر نانوالیاف از 25 ± 388 نانومتر برای نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل تولید شده با الکترورسی سوزنی به 22 ± 50 نانومتر برای نانوالیاف کامپوزیت حاوی یک درصد نانو لوله کربنی چند دیواره با انحراف معیار بین ۱۱ تا ۱۴ رسیده‌است و در نانو الیاف کربونیزه و فعال شده با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی از ۰ تا ۱ درصد وزنی، متوسط قطر نانو الیاف از 21 ± 16 نانومتر تا 24 ± 47 برای نانوالیاف PAN تولید شده با الکترورسی متداول تا نانو الیاف کامپوزیت حاوی یک درصد نانو لوله کربنی چند دیواره با انحراف معیار بین ۱۱ تا ۱۴ رسید.

۳-۳- نتایج آزمایش سنجش گرانی و هدایت الکتریکی محلول‌های الکترورسی

با افزودن نانولوله‌های کربن به محلول پلی‌اکریلونیتریل، گرانی و هدایت الکتریکی محلول‌های الکترورسی بر اساس خواص ویژه نانولوله‌ها نسبت به محلول پلی‌اکریلونیتریل خالص، مطابق انتظار افزایش یافت. در واقع افزایش نانولوله‌ها در محلول، منجر به افزایش جریان الکتریکی در فرآیند الکترورسی شد و نیروی دافعه الکتریکی بین نانوالیاف به شدت تقویت شد و برای جت سیال، زمان کافی برای کشیده شدن وجود نداشت که این فرآیند منجر به افزایش قطر نانوالیاف با افزایش درصد نانولوله‌های کربنی چند دیواره نیز شد. استفاده از امواج فراصوت، روشی معمول برای پراکندن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در حلال آلی است. چالش اساسی پراکنش نانولوله‌ها در محلول‌های پلیمری، سطح ویژه زیاد و نیروهای جاذبه و اندروالی بین نانولوله‌هاست که می‌تواند منجر به ته‌نشینی آنها شود و اهمیت پراکندگی پایدار آنها در محلول پلی‌اکریلونیتریل، تولید نانوالیاف با ساختار بدون نقص می‌باشد که در آزمایش میکروسکوپ الکترونی روبشی قابل مشاهده‌است.

۳-۴- نتایج آزمایش گرماسنجی پوی تفاضلی نانو الیاف و تعیین درجه حلقوی سازی نانو الیاف

منحنی‌های گرماسنجی پوی تفاضلی برای نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل و پلی‌اکریلونیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره، برهمکنش حرارتی متفاوتی به دلیل افزوده شدن نانولوله‌های کربنی چنددیواره به نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل نشان داد. به گونه‌ای که در نانو الیاف کامپوزیت حاوی

جدول ۱: پارامترهای محاسبه اندیس حلقوی سازی در نمونه‌های پایدار شده آزمایش گرماسنجی پوی تفاضلی

| درجه حلقوی سازی | آنتالپی نمونه خالص (کیلوژول بر مول) | آنتالپی نمونه پایدار شده (کیلوژول بر مول) | نمونه |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| ۹۱/۴۳ | ۵۱۱/۲۶ | ۴۳/۷۸ | پلی‌اکریلونیتریل ۱۱٪ پایدار شده با الکترورسی سوزنی |
| ۹۱/۲ | ۵۱۰/۲۹ | ۴۴/۵۱ | پلی‌اکریلونیتریل ۱۱٪ پایدار شده با الکترورسی بدون سوزن |
| ۹۲/۸۱ | ۵۴۱/۱۱ | ۳۸/۸۹ | پلی‌اکریلونیتریل ۱۱٪-نانولوله کربن چند دیواره ۰/۲٪ پایدار شده با الکترورسی بدون سوزن |
| ۹۴/۳۹ | ۷۱۲/۶۵ | ۳۹/۹۷ | پلی‌اکریلونیتریل ۱۱٪-نانولوله کربنی چنددیواره ۱٪ پایدار شده با الکترورسی بدون سوزن |

است که علت آن افزایش پایداری ساختار و حذف نیتروژن، هیدروژن، آب، هیدروژن سیانید و گازهای دیگر است؛ در حالی که مقدار کربن در فرآیند کربونیزاسیون افزایش می‌یابد. اندیس حلقوی سازی ساختار پایدار شده با استفاده از درصد بیشتر از نانولوله‌های کربن در مقایسه نانو الیاف حاوی ۱ درصد نانولوله کربن در برابر نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل خالص نشان داد افزودن نانولوله‌های کربن چنددیواره جمع‌شدگی شیمیایی نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل در طی پایداری سازی را کاهش داد و با افزایش مقدار بلورینگی پلی‌اکریلونیتریل، ساختار بلوری آنرا تحت تاثیر قرار داد. این امر منجر به شکل‌گیری پلیمر پایدار شده با نظم بالا در مناطق درون فازی شده و آرایش‌یافتگی بستر پلی‌اکریلونیتریل پایداری شده را بهبود بخشید. همچنین افزودن نانولوله کربنی، رفتار فاز انتقال دمایی پایداری سازی را نیز تحت تاثیر قرار داد. با روش‌های محاسباتی مانند روش کسینجر [۴۸]، اوزاوا [۴۹] و تحقیقات زاسمن [۴۳] می‌توان نشان داد که با افزایش دما، فعالیت مرحله پایداری سازی کاهش می‌یابد. مقایسه نتایج به دست آمده نشان داد که مقادیر انرژی فعالسازی بدست آمده در هر دو روش کسینجر و اوزاوا به هم نزدیک است. همچنین مشاهده شد که افزایش دما از ۲۰۰ به ۲۷۰ درجه سانتیگراد بطور قابل توجهی سبب کاهش انرژی فعالسازی شد. در طی فرآیند پایداری سازی میزان آنتالپی هم در مرحله حلقوی شدن و هم در مرحله اکسیداسیون کاهش می‌یابد. به عبارتی دیگر هرچه کاهش آنتالپی بیشتر باشد، واکنش پایداری سازی کامل‌تر انجام شده‌است. با افزایش دمایی پایداری سازی از ۲۰۰ به ۲۷۰ درجه سانتیگراد، آنتالپی واکنش (که از مجموع آنتالپی‌های مرحله حلقوی سازی و اکسیداسیون تشکیل می‌شود) در حدود ۸۰٪ کاهش می‌یابد که این امر نشان‌دهنده تکمیل واکنش پایداری سازی بود.

۳-۴- نتایج آزمایش طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه و تعیین ساختار بلوری نانو الیاف کامپوزیتی

طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نانو الیاف خام تولید شده در این تحقیق در شکل ۵ نشان داده شده‌است. همانطور که در این شکل مشخص است، پیک در عدددهای موجی $2239-2232 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه به گروه نیتریل (کششی)، $1727/1-1729/4 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه

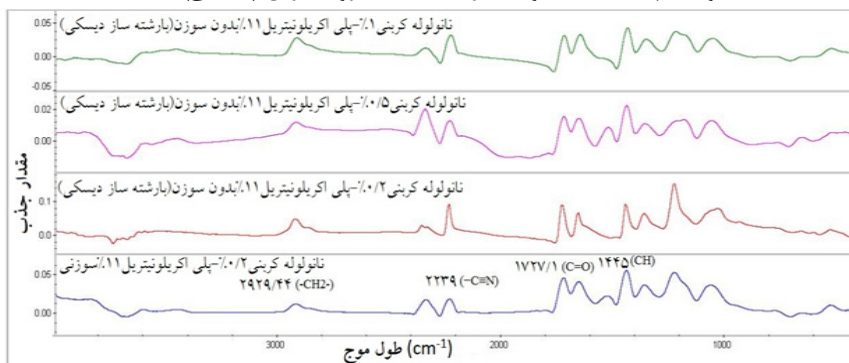
نانو لوله کربنی چند دیواره به نسبت نانو الیاف پلی‌اکریلونیتریل دمایی شروع فاز انتقال، کاهش یافت و کمیت آنتالپی در نانوالیاف کامپوزیت حاوی نانولوله کربن بیشتر از نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل خالص بود و پیک بدست آمده در آنها، پهن‌تر و سطح زیر نمودار آنها از نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل خالص بزرگتر بود. در واقع، پراکندگی یکنواخت و مناسب نانولوله‌های کربنی چنددیواره کربن در ماتریس پلی‌اکریلونیتریل منجر به انجام واکنش‌های حرارتی شیمیایی متفاوتی خواهد شد. اما بین نمونه‌های تولید شده با دو روش الکتروسیسی، تفاوت مشخصی مشاهده نشد. نتایج جدول ۱ نشان داد که با افزایش دمایی پایداری سازی تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد درجه حلقوی سازی که از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$CD\% = \left(1 - \frac{\Delta H_{0x}}{\Delta H_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

که ΔH_{0x} آنتالپی نمونه پایداری شده و ΔH_0 آنتالپی نمونه خالص در آزمایش گرماسنجی پویشی تفاضلی می‌باشند.

محاسبات نشان داد که درجه حلقوی‌سازی گرچه با استفاده از مقادیر بیشتر نانولوله‌های کربنی چند دیواره افزایش یافته‌است اما این افزایش برای نمونه نانوالیاف با ۱ درصد نانولوله کربن در مقایسه با نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل خالص، تنها تا ۳٪ بوده‌است.

در حقیقت، با افزایش نانولوله‌های کربن، پیوندهای کووالانسی بین اتم‌های کربن نانولوله‌ها و کربن گروه نیتریل و اتم‌های کربن نانولوله‌ها با یکدیگر افزایش می‌یابد و بخاطر اثر محدود کردن تحرک نانولوله‌های کربن، مقدار عکس‌العمل‌های سطحی بین پلی‌اکریلونیتریل و نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و تحرک زنجیرهای پلیمری کاهش می‌یابد و به عبارت دیگر، حلقوی شدن در طی فرآیند پایداری سازی افزایش می‌یابد. در طی فرآیند پایداری سازی هم آنتالپی حلقوی شدن و هم اکسیداسیون کاهش می‌یابد که کاهش آنتالپی، راندمان بالاتر واکنش پایداری سازی را به همراه دارد. نتایج آزمایش گرماسنجی پویشی تفاضلی نشان داد که درصد اتلاف وزن در مورد نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل بخاطر سطح مخصوص بالای نانوالیاف کم است، در حالی که در مورد نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل - نانولوله کربنی چند دیواره کربنیزه شده در مقایسه با نانوالیاف پایداری شده مذکور، کمتر



شکل ۵: طیف زیر قرمز تبدیل فوریه از نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل - نانولوله کربنی چند دیواره خام تولید شده

کربونیل (کششی)، $2932-2929/44$ cm^{-1} مربوط به گروه CH_2 آلیفاتیک (کششی) و $1445-1448/7$ cm^{-1} مربوط به گروه CH_2 آلیفاتیک (خمشی) به ترتیب برای نانوالیاف خام الکترورسی شده و نانوالیاف کامپوزیت حاوی نانولوله کربن دیده شد. شاخص بلورینگی درطیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه را می توان با محاسبه نسبت سطح زیر منحنی پیک گروه کربونیل (A_{1730}) به سطح زیر منحنی پیک گروه نیتریل (A_{2242}) طبق رابطه زیر تعریف کرد.

این شاخص را می توان بعنوان معیاری برای مقایسه مقدار بلورینگی نسبی به شمار آورد، بطوریکه با رابطه عکس بین شاخص و درجه بلورینگی با افزایش این شاخص، درجه بلورینگی کاهش می یابد [50]. باید توجه داشت که از روش طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه فقط می توان برای بررسی بلورینگی در کوپلیمر پلی اکریلونیتریل حاوی کومونومر متیل آکریلات یا آکریلیک اسید استفاده کرد. در کوپلیمر پلی اکریلونیتریل حاوی این کومونومرها، گروه های کربوکسیل باعث فاصله زنجیرهای پلیمری شده و از مقدار بلورینگی می کاهند. نتایج این تحقیق که با استفاده از نرم افزار OMNIC بدست آمد تایید کرد که با افزایش درصد نانولوله های کربنی چنددیواره در نانوالیاف، مقدار بلورینگی آنها نیز افزایش یافت. با توجه به نتایج، درصد بلورینگی نانوالیاف پلی اکریلونیتریل خالص حدود 33 درصد بوده و در نانوالیاف حاوی 0/2 % وزنی نانولوله های کربنی چنددیواره به 43 درصد و در نانوالیاف حاوی 0/5 % وزنی نانولوله های کربنی به 45 درصد و در نهایت در نانوالیاف حاوی 1 % وزنی نانولوله های کربن تا 46/5 درصد افزایش یافت.

$$CF = \frac{A_{1730}}{A_{2242}} \quad (2)$$

در این رابطه I_{1600} و I_{2240} به ترتیب مربوط به شدت پیک در عدد موجی 1600 cm^{-1} ، نشانگر حضور پیوند $\text{C}=\text{N}$ ، و شدت پیک در طول موج 2240 cm^{-1} ، نشانگر پیوند $\text{C}\equiv\text{N}$ می باشند. هرچه شدت پیک 2240 cm^{-1} کاهش و شدت پیک 1600 cm^{-1} افزایش بیشتری یابد، پایداری کامل تر و بازده بالاتری را نشان خواهد داد. مطالعه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه این نمونه ها نشان می دهد که دما

جدول 2: پارامترهای حاصل از آزمایش طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه برای نانوالیاف پایدار شده

$$EOR \% = \frac{I_{1600}}{I_{1600} + I_{2240}} \times 100 \quad (3)$$

| درصد کاهش وزن واکنش | درصد پیشرفت | I_{2240} | I_{1600} | دما ($^{\circ}\text{C}$) - زمان (h) | کد نمونه (پایدار شده) |
|---------------------|-------------|------------|------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 32/0 | 90/45 | 0/072 | 0/682 | 270-2 | پلی اکریلونیتریل |
| 33/2 | 92/25 | 0/063 | 0/750 | 270-2 | نانولوله کربنی چنددیواره 0/2% |
| 35/5 | 93/83 | 0/065 | 0/990 | 270-2 | نانولوله کربنی چنددیواره 0/5% |
| 37/0 | 94/74 | 0/051 | 0/919 | 270-2 | نانولوله کربنی چنددیواره 1% |

جدول 2: پارامترهای حاصل از آزمایش طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه برای نانوالیاف پایدار شده

نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش های نوین 31 (1398)

2221

که I_c ناحیه بلوری و I_a ناحیه غیر بلوری (آمورف) منحنی‌های پراش پرتو ایکس می‌باشند. طیف‌های پراش پرتو ایکس گرفته شده در حالت خام برای نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل دو زاویه تفرق $16/7$ و $25/3$ درجه و برای نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره دو زاویه تفرق کمتر $16/3$ و $24/6$ را نشان می‌دهد که زاویه $16-17$ با صفحه d_{100} و زاویه $25-29$ با صفحه d_{110} متناسب است. نتایج جدول ۳ نشان می‌دهد که فاصله صفحات بلوری از یکدیگر در نانوالیاف کامپوزیت نانولوله کربن نسبت به نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل خالص، افزایش داشته‌است. بخش بلوری پلی‌اکریلو نیتریل دارای ساختار مارپیچی به شکل میله‌هایی کنار هم است و بعلاوه دافعه دوقطبی-دوقطبی گروه‌های نیتریل، قطر این میله‌ها از فاصله صفحات بلوری بزرگتر است. در نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل خالص، مقدار قطر میله‌ها (R) حدود 6 \AA است [۳۲].

از طرفی در نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل خالص این مقدار 6° و در نانوالیاف کامپوزیت حاوی یک درصد نانولوله کربنی، به مقدار $6/3$ رسیده‌است که حاکی از افزایش دافعه بین گروه‌های نیتریل زنجیرها به علت تعداد کشش زیاد سیال حین فرآیند الکتروژیسی است و افزودن نانولوله کربن چنددیواره، موقعیت پیک پراش پرتو x را بسمت زاویه‌های کوچکتر منتقل می‌کند. عامل دوم اینکه برای ایجاد این مناطق بلوری به زمان مناسب هم نیاز است، زیرا زمان استراحت زنجیرهای پلیمری زیاد است و ایجاد مناطق بلوری نیازمند زمان بیشتری است. با توجه به نتایج بدست آمده از جدول و مقدار بلورینگی بدست آمده برای نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل و کامپوزیت نانولوله کربنی، نتیجه می‌توان گرفت حین فرآیند الکتروژیسی مقدار کشش وارد بر جت سیال در مناطق ناپایداری خمش بسیار زیاد است و می‌تواند منجر به افزایش مناطق بلوری و مقدار بلورینگی نانوالیاف تولیدی شود و باعث شده که درصد بلورینگی در نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل خالص، 43% و در نانوالیاف کامپوزیتی حاوی نانولوله کربن این مقدار به 49% درصد افزایش یابد؛ زیرا نانو لوله‌های کربنی چند دیواره در مقادیر کم می‌توانند بعنوان مناطق هسته‌گذار برای ایجاد بلورینگی عمل کنند و پارامتر L_c/d_{100} نشان‌دهنده مقدار آرایش یافتگی بلورها در ساختار پلی‌اکریلو نیتریل است. از طرفی، با افزایش یک درصد نانولوله‌های کربن چنددیواره به ساختار نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل، اندازه بلور از مقدار $25/8$ نانومتر به $19/7$ نانومتر کاهش یافته‌است؛ به عبارتی نانولوله‌های کربن چنددیواره شکل بلوری نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل را تغییر و اندازه بلورها را کاهش داده‌است. نانولوله‌های کربنی چنددیواره اطراف بلورهای پلی‌اکریلو نیتریل را احاطه کرده و از بزرگتر شدن

اثر قابل توجهی در افزایش حلقوی شدن ساختار دارد. اگرچه نتایج تاثیر بیشتر نقش دما نسبت به زمان در مرحله پایدارسازی نشان داده است، اما نرخ افزایش دما تاثیر قابل توجهی در پایدارسازی نانوالیاف نفاشته است. در محدوده زمانی $2-3$ ساعت، افزایش بازده زیاد نیست، بنابراین می‌توان زمان مناسب را 1 ساعت در نظر گرفت. در زمان‌های بیش از 2 ساعت، بازده کاهش پیدا می‌کند که این امر را می‌توان به تخریب اکسیداسیونی ساختار پلی‌اکریلو نیتریل نسبت داد [۵۰].

۳-۵- نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس نانوالیاف

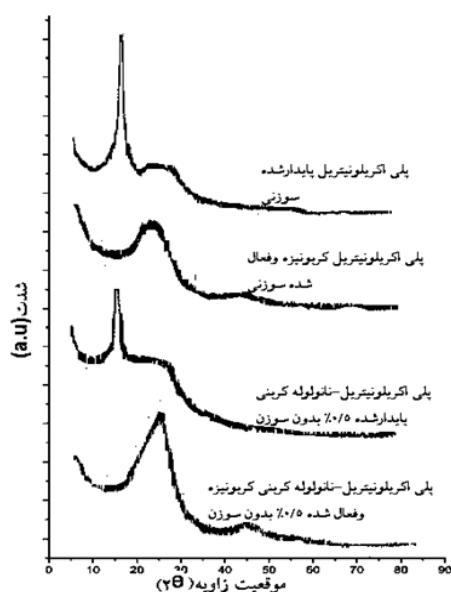
شکل ۶ الگوی طیف‌های پراش پرتو ایکس نانوالیاف تولید شده پلی‌اکریلو نیتریل و پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره را در حالت پایدار شده و کربونیزه و فعال شده را نشان می‌دهد. پارامترهای این آزمایش شامل اندازه بلور (L_c)، درصد بلوری، زوایای تفرق اشعه $(2\theta_{100}-2\theta_{110}) \times$ ، فاصله صفحات بلوری (d_{100}, d_{110}) و قطر مقطع کریستال ساختار هگزاگونال پلی‌اکریلو نیتریل (R)، بدست آمده از رابطه (۴) تا (۶) با نرم افزار MDI jade 6.1، در جدول ۳ ارائه شده‌است.

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} \quad (4)$$

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5)$$

که β عرض پیک در نصف ارتفاع پیک است. درصد بلوری نمونه‌های آزمایش پراش اشعه ایکس نیز توسط معادله (۶) محاسبه می‌شود:

$$X_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100 \quad (6)$$



شکل ۶: مقایسه الگوهای پراش پرتو ایکس برای نانوالیاف پایدار شده، کربونیزه و فعال شده پلی‌اکریلو نیتریل و پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره نیم درصد وزنی

اندازه بلورها جلوگیری می‌کنند و از طرفی با توجه به نقش آنها بعنوان مراکز هسته‌گذار، باعث افزایش درصد بلورینگی نانوالیاف می‌شوند. با توجه به مطالعه شکل‌شناسی و ریزساختار نانوالیاف کامپوزیت پلی‌اکریلو نیتریل حاوی نانولوله‌های کربن چنددیواره می‌توان ادعا کرد که این نانولوله‌های کربنی، علاوه بر تغییرات شکل‌شناسی نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل، قابلیت تغییر ریزساختار نانوالیاف را نیز دارند. ازدیاد طول بالای جت سیال در نواحی با ناپایداری خمشی بیشتر بود و منجر به افزایش درصد بلورینگی نانوالیاف کامپوزیت شد و در واقع، این ازدیاد طول بالا در فرآیند الکترورسی برای جت سیال، زاویه تفرق اشعه ایکس را بسمت زوایای کوچک‌تر انتقال می‌دهد. در طیف‌های پراش پرتو ایکس نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل و پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره پایدار شده و کربونیزه و فعال شده برای نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل، پیک تفرق قوی‌ای در زوایای $2\theta = 16/8$ و $28/6$ و برای نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره پیک تفرق قوی در زوایای $2\theta = 16/4$ دیده شد که در هر دو این زوایا متعلق به همان صفحات 100 و 110 ساختار هگزاگونال پلیمر می‌باشند. در مورد نانوالیاف کربونیزه و فعال شده شدت پیک تفرق اشعه ایکس با نانوالیاف پایدار شده متفاوت است، بگونه‌ای که در نانوالیاف پایدار شده، یک پیک جدید در هر دو نانوالیاف تولید شده پلی‌اکریلو نیتریل و کامپوزیت نانولوله کربن در زوایای 2θ زوایای $24-26$ مربوط به صفحه 002 بلور گرافیتی دیده شد اما در نانوالیاف کربونیزه شده زوایای 2θ حدود $44-45$ درجه مرتبط با صفحه 004 به دلیل حضور نانولوله‌های کربن چنددیواره نیز شکل گرفته که نتایج این تحقیق با نتایج تحقیق Kaur.N و همکارانش مطابقت دارد [32]. با شروع فاز پایدارسازی شدت پیک‌ها کاهش یافت و زمانی که زاویه 2θ در مرحله پایدارسازی پیک تیزتری دارد و زاویه $16/8$ حذف شده است در واقع ساختار حلقوی نردبانی

مرحله پایدارسازی کامل شده‌است. در هر دو نوع نانوالیاف تولید شده، فاصله بین صفحات و اندازه بلور در نانوالیاف پایدار شده و کربونیزه شده در مقایسه با مرحله قبل از پایدارسازی کاهش نشان داد که در نتیجه شکل‌گیری یک ساختار گرافیتی فشرده در نانوالیاف تولیدی است. بنابراین دومتحنی متناسب با نمونه‌های نانوالیاف می‌باشد، یکی دارای پیک باریک و شدت کم و دیگری با پیک پهن‌تر و شدت بالا [51]. این نتایج نشان می‌دهد که یک بخش کوچک از ساختار نردبانی بسیار منظم فقط با حضور نانولوله‌های کربن چنددیواره شکل گرفته‌است. بطور مشابه، پدیده یکسانی در نانوالیاف کربونیزه و فعال شده نیز قابل مشاهده‌است و این ادعا نیز وجود دارد که پایدارسازی در مناطق بی‌نظم (آمورف) شروع می‌شود و سپس به مناطق کریستالی (بلوری) نفوذ می‌کند. بطور کلی در هر دو نوع نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل و پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره شدت پیک‌های تفرق، قبل و بعد از پایدارسازی و کربونیزاسیون تفاوت مشخصی نشان دادند [52]. فاصله بین صفحات کریستالی d برای زاویه 2θ از رابطه براگ مطابق معادله (7) بدست می‌آید.

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (7)$$

که در آن، λ طول موج اشعه $CuK\alpha$ استفاده شده است که برابر است با 1.5406 \AA و n ثابت براگ است که معمولاً 1 در نظر گرفته می‌شود و θ زاویه برخورد پرتو تابشی به صفحه کریستال می‌باشد. ابعاد کریستال در جهت‌های a و c بصورت زیر با رابطه دبای - شرر

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \rightarrow L_a = \frac{1/84\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{and} \quad L_c = \frac{0/89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

تعریف می‌شود: در رابطه شرر، k عدد ثابتی است که معمولاً 0.89 و $1/84$ در نظر گرفته می‌شود، β (FWHM) برابر است با پهنای پیک در نصف ماکزیمم ارتفاع پیک بر حسب رادیان. L_a ارتفاع ذره و L_c ابعاد شش ضلعی قاعده است که پهنای ذره کریستالی نامیده می‌شود و

جدول 3: پارامترهای پراش پرتو ایکس نانوالیاف پلی‌اکریلو نیتریل و پلی‌اکریلو نیتریل - نانو لوله کربنی چند دیواره

| نمونه | L_c/d_{100} | اندازه بلور (نانومتر) | قطر میله (انگستروم) | فاصله صفحه 110 (انگستروم) | فاصله صفحه 100 (انگستروم) | زاویه تفرق (11.02) | زاویه تفرق (10.02) | درصد بلورینگی |
|-------------------------------|---------------|-----------------------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| پلی اکریلونیتریل | 49/73 | 25/8 | 6/0 | 3/094 | 5/188 | 28/6 | 16/8 | 42 |
| نانولوله کربنی چنددیواره 0/2% | 47/43 | 24/7 | 6/1 | 3/397 | 5/207 | 26/1 | 16/7 | 43 |
| نانولوله کربنی چنددیواره 0/5% | 42/20 | 22/4 | 6/1 | 3/520 | 5/308 | 25/4 | 16/5 | 45 |
| نانولوله کربنی چنددیواره 0/1% | 36/22 | 19/7 | 6/3 | 3/619 | 5/438 | 24/5 | 16/4 | 49 |

شد، جمع‌شدگی نانوالیاف کامپوزیت کم شد که در واقع همان درصد فضاهای خالی نانوالیاف بود که در طی مراحل فعالسازی کاهش یافت. بنابراین افزایش نانولوله‌های کربنی به نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل میزان آرایش یافتگی در امتداد محور لیاف را در مرحله کربونیزاسیون افزایش می‌دهد و با توجه به نقش هسته‌سازی نانولوله‌های چنددیواره در اطراف بلور پلی‌اکریلونیتریل و بلورهای کربن، رشد قابل توجهی نشان دادند و نانولوله‌های کربنی ساختار پایدار شده بسیار منظمی را ایجاد می‌کنند که منجر به شکل‌گیری یک ساختار شبه‌گرافیتی متخلخل در هر دو نوع مکانیزم فعالسازی شیمیایی و فیزیکی می‌شود که همانگونه که نتایج جدول ۴ نشان داد، اثر فعالسازی شیمیایی روی پارامترهای تخلخل نانوالیاف کربن فعال و نانوالیاف کربن فعال- نانولوله کربنی چنددیواره به مراتب قوی‌تر از فعالسازی فیزیکی است، اما روش استفاده از آن به مراتب دشوارتر است. علاوه بر این، نانولوله‌های کربنی چنددیواره می‌توانند به لایه‌های متعدد و بخش‌های آمورف و بلوری پلی‌اکریلونیتریل در بستر نانوالیاف نفوذ کنند و بنابراین جمع‌شدگی نانوالیاف کامپوزیت تحت تاثیر قرار گرفته و تعداد حفره‌های ماکرو و بزرگ‌تر آنها کاهش می‌یابد و مساحت سطح مخصوص و حجم تخلخل نانوالیاف فعال شده نهایی تولیدی، اصلاح شده و بالا می‌رود که جدول ۴ نیز این نتایج را تایید می‌کند. همچنین با توجه به تقسیم‌بندی IUPAC در مورد مواد متخلخل نتایج نانوالیاف تولید شده با یک درصد نانولوله کربنی چنددیواره به میکروتخلخل که جاذب مناسب‌تری برای آلاینده‌های رنگی محیط پساب خواهد بود، نزدیک است.

همانطور که نتایج جدول ۳ از پارامترهای کریستالوگرافی نانو لیاف نشان می‌دهد، با محاسبات انجام گرفته بر مبنای روابط آرایه شده در این بخش می‌توان دریافت که با افزایش درصد نانو لوله‌های کربنی به نانو لیاف پلی‌اکریلونیتریل شدت پیک‌های آزمایش پراش پرتو ایکس در همه زوایای بدست آمده، اندیس آرایش یافتگی نانوالیاف پایدار شده و پارامترهای L_a ارتفاع ذره و L_c ابعاد شش ضلعی قاعده آنها نیز بطور منظم کاهش نشان دادند اما پارامترهای اندیس پایدارسازی و همچنین فاصله صفحات در رابطه براگ برای صفحه d_{200} بر خلاف آنها افزایش منظمی را نشان دادند.

۳-۶- نتایج آزمایش جذب گازی (BET) نانوالیاف و تعیین تخلخل

در جدول ۴ نتایج آزمایش BET نانوالیاف فعالسازی شده به روش شیمیایی و فیزیکی شامل مساحت سطح مخصوص، حجم تخلخل کل و متوسط قطر تخلخل برای نانوالیاف کربن فعال (ACNF) و نانوالیاف کربن فعال-نانولوله کربنی چند دیواره (MWCNT-ACNF) ارائه شد. نتایج این آزمایش نشان داد که برای نانوالیاف کامپوزیت نانوالیاف کربن فعال-نانولوله کربنی چند دیواره نسبت به نانوالیاف کربن فعال مطابق انتظار مساحت سطح مخصوص و حجم تخلخل کل با توجه به خواص تخلخل نانولوله‌های کربنی افزایش یافته‌است، درحالی که قطر تخلخل کاهش نشان می‌دهد. بنظر می‌رسد حضور درصد بیشتری از نانولوله‌های کربن در بستر پلی‌اکریلونیتریل در طی مرحله پایدارسازی برحسب باند سه گانه گروه نیتریل که به باند کائزوگه در طی مرحله پایدارسازی تبدیل شد و در آزمایش طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه به آن اشاره

جدول ۴: پارامترهای تخلخل آزمایش BET برای نانو الیاف فعال شده با روش شیمیایی و فیزیکی

| نمونه | دمای فعالسازی °C | روش فعالسازی | مساحت سطح مخصوص (m ² /g) | حجم تخلخل (cm ³ /g) | قطر تخلخل (nm) |
|-------------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------|
| پلی اکریلو نیتریل | ۹۰۰ | شیمیایی-پتاس | ۶۷۵ | ۰/۳۲ | ۷/۲ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۰/۲٪ | ۹۰۰ | شیمیایی-پتاس | ۸۱۹ | ۰/۳۷ | ۴/۷ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۰/۵٪ | ۹۰۰ | شیمیایی-اسید سولفوریک | ۹۲۴ | ۰/۴ | ۳/۶ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۱٪ | ۹۰۰ | شیمیایی-اسید سولفوریک | ۱۱۱۴ | ۰/۴۵ | ۲/۴ |
| پلی اکریلو نیتریل | ۱۰۰۰ | CO ₂ فیزیکی | ۴۲۵ | ۰/۲۹ | ۸/۵ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۰/۲٪ | ۱۰۰۰ | CO ₂ فیزیکی | ۵۸۹ | ۰/۳۳ | ۶/۶ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۰/۵٪ | ۱۰۰۰ | CO ₂ فیزیکی | ۶۴۷ | ۰/۳۶ | ۵/۷ |
| نانو لوله های کربنی چند دیواره ۱٪ | ۱۰۰۰ | CO ₂ فیزیکی | ۸۱۳ | ۰/۴ | ۴/۱ |

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل-نانو لوله کربنی چند دیواره با فرایندهای الکترورسی متداول و بدون نازل با موفقیت تولید شدند و در نهایت بعد از مرحله فعالسازی در کوره نانوالیاف کربن فعال-نانو لوله کربنی چند دیواره بدست آمدند و آزمایش‌های مختلف برای بررسی ویژگی‌های آنها صورت گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که همه نمونه‌های تولید شده دارای ساختار یکتواخت بودند و نانو الیاف کامپوزیت نانو لوله کربن چند دیواره زبرتر بنظر رسیدند به گونه‌ای که افزایش غلظت نانو لوله‌های کربن چند دیواره در قطر نانو الیاف در مراحل مختلف تغییر ایجاد کرد. بطور کلی در روش بدون سوزن افزایش قطر بیشتر از روش متداول الکترورسی بود اما در روش متداول یکتواختی ساختار بالاتر بود و نمونه‌های تولید شده با روش الکترورسی سوزنی در مقایسه با نمونه‌های تولید شده روش بدون سوزن شرایط بهتری برای مشخصه‌یابی آزمایشگاهی نشان دادند اما با توجه به سرعت تولید بالای روش سوزنی تنها کاندید کاربردهای گسترده نانو الیاف در آینده در صنعت روش بدون سوزن خواهد بود. نتایج آزمایش طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نشان داد درصد بلورینگی نانو الیاف پلی اکریلونیتریل-نانولوله کربنی چند دیواره نسبت به نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل بیشتر است و طیف‌های مشاهده شده برای هر دو نوع نانو الیاف خام تولید شده فارغ از روش تولید آنها تقریباً مشابه است اما در نانو الیاف پایدارشده طیف‌های متفاوتی تشکیل شد و تکمیل ساختار حلقوی نانو الیاف را تایید کرد. با افزودن نانو لوله‌های کربن چند دیواره اندیس پایدارسازی نانو الیاف کامپوزیت نسبت به نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل افزایش یافت و اثر دما بیشتر از اثر زمان بویژه روی افزایش پارامتر درصد پیشرفت واکنش ارزیابی شد. نتایج آزمایش گرمایش پویشی تفاضلی آنتالپی محاسبه شده مختلفی را برای نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل و پلی اکریلو نیتریل-نانو لوله کربنی چند دیواره نشان داد به گونه‌ای که با افزایش نانو لوله‌های کربن چند دیواره در مقایسه با نانوالیاف پلی اکریلو نیتریل سطح زیر نمودار و درصد بلورینگی بیشتر و اندازه بلور کمتری بدست آمد. در نانو الیاف کربونیزه و فعال شده پارامتر اتلاف وزن برای نانو الیاف کامپوزیتی کمتر از نانو الیاف پلی اکریلونیتریل پایدار شده بود. آزمایش‌های تعیین گرانروی و هدایت الکتریکی افزایش این پارامترها را با افزودن نانو لوله‌های کربنی چند دیواره به محلول الکترورسی پلی اکریلو نیتریل تایید کرد در نتایج آزمایش پراش پرتو ایکس نشان داده شد که افزودن نانو لوله‌های کربنی چنددیواره زاویه تفرق پرتو ایکس را به طرف زوایای کوچک‌تر منتقل کرد و

بطور کلی برای نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل و پلی اکریلو نیتریل-نانو لوله کربنی چند دیواره پیک‌های تفرق اصلی در زوایای ۲۵ متفاوتی برای حالات خام، پایدار شده و فعال شده مشاهده شد. در هر دو نوع نانو الیاف فاصله بین صفحات و اندازه بلور در نانو الیاف پایدار شده و کربونیزه و فعال شده در مقایسه با نانو الیاف خام کاهش یافت در مقایسه رشته‌سازهای بکار رفته در الکترورسی بدون نازل رشته‌ساز دیسکی نسبت به سیلندری راندمان و سرعت بیشتر و قطر کمتری را برای تولید نانو الیاف به همراه داشت. نتایج آزمایش BET نشان داد که در هر دو روش فعالسازی حجم کل تخلخل و مساحت سطح ویژه نانو الیاف نانوالیاف کربن فعال-نانولوله کربنی بیشتر از نانو الیاف کربن فعال بود ولی قطر تخلخل کاهش یافت و روش فعالسازی شیمیایی نسبت به روش فعالسازی فیزیکی پارامترهای تخلخل را بهتر و بیشتر نشان داد تا محصول نهایی تحقیق برای جذب آلاینده‌ها در محیط پساب رنگی در یک پکیج تصفیه در کنار روش‌هایی چون اسمز معکوس با موفقیت در آینده نزدیک بتواند بکار گرفته شود.

۵- مراجع

- [1] Niu. H, and T. Lin, Fiber generators in needleless electrospinning. *nanomaterials*. 2012)2012(, 12.
- [2] Lukas. D, A. Sarkar, and P. Pokorny, Self-organization of jets in electrospinning from free liquid surface: a generalized approach. *Applied Physics*. (2008). 103(8), 084309.
- [3] Niu. H, X. Wang, and T. Lin, Needleless electrospinning: influences of fibre generator geometry. *Journal of the Textile Institute*. (2012). 103(7), 787-794.
- [4] Simm. W, et al, Fibre fleece of electrostatically spun fibres and methods of making same. 1979, Google Patents.
- [5] Jirsak. O, et al, Textiles containing at least one layer of polymeric nanofibres and method of production of the layer of polymeric nanofibres from the polymer solution through electrostatic spinning. 2008, Google Patents.
- [6] Jirsak. O, et al, Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method. 2009, Google Patents.
- [7] Niu. H, T. Lin, and X. Wang, Needleless electrospinning. I. A comparison of cylinder and disk nozzles. *Journal of applied polymer science*. (2009). 114(6), 3524-3530.
- [8] Yarin. A, and E. Zussman, Upward needleless electrospinning of multiple nanofibers. *Polymer*. (2004). 45(9), 2977-2980.
- [9] Liu. Y, J.-H. He, and J.-Y. Yu, Bubble-electrospinning: a novel method for making nanofibers. *Journal of Physics: Conference Series*. (2008). IOP Publishing.
- [10] Pilehrood. M.K, P. Heikkilä, and A. Harlin, Preparation of carbon nanotube embedded in polyacrylonitrile (pan) nanofiber composites by electrospinning process. *AUTEX Research Journal*. (2012). 12(1), 1-6.
- [11] SalehHudin. H.S, et al, Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review. *Materials and Manufacturing Processes*. (2018). 33(5), 479-498.
- [12] Barhoum. A, et al, Nanofibers as new-generation materials: From spinning and nano-spinning fabrication techniques to emerging applications. *Applied Materials Today*. 17(2019), 1-35.
- [۱۳] [۱۳] نوری. ک، ک، دوستدار، ا. موسوی شوشتری، بررسی شکل گیری نانوالیاف در فرآیند الکتروریسی چندنازله. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۳(۱۲). (۱۳۹۴)، ۸۰۸-۷۹۹.
- [14] Ali. U, et al, Needleless electrospinning using sprocket wheel disk spinneret. *Journal of materials science*. (2017). 52(12), 7567-7577
- [15] Shaid. A, et al, Needleless Electrospinning and Electrospraying of Mixture of Polymer and Aerogel Particles on Textile. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018(2018).
- [16] Song. J, et al, Origami meets electrospinning: a new strategy for 3D nanofiber scaffolds. *Bio-Design and Manufacturing*. (2018). 1(4), 254-264.
- [17] Ahmad. A, et al, Toothed wheel needleless electrospinning: a versatile way to fabricate uniform and finer nanomembrane. *Journal of Materials Science*, 1-14.
- [18] Magaz. A.n, et al, Porous, aligned, and biomimetic fibers of regenerated silk fibroin produced by solution blow spinning. *Bio-macromolecules*. (2018). 19(12), 4542-4553.
- [19] Deneff. J.I, and K.S. Walton, Production of metal-organic framework-bearing polystyrene fibers by solution blow spinning. *Chemical Engineering Science*. 203(2019), 220-227.
- [20] Spitalsky. Z, et al, Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in polymer science*. (2010). 35(3), 357-401.
- [21] Khare. R, and S. Bose, Carbon nanotube based composites- a review. *Journal of minerals and Materials Characterization and Engineering*. (2005). 4(01), 31.
- [22] Zhang. H, et al, Synthesis of a novel composite imprinted material based on multiwalled carbon nanotubes as a selective melamine absorbent. *Journal of agricultural and food chemistry*. (2011). 59(4), 1063-1071.
- [23] Sahoo. N.G, et al, Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in polymer science*. (2010). 35(7), 837-867.
- [۲۴] [۲۴] مداح. ب، بهبود جذب گاز سولفید هیدروژن در غشاهای نانولیفی پلی یورتان با استفاده از نانولوله‌های کربنی اصلاح شده با نانوذرات اکسید فلزی. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۸ (۳۰). (۱۳۹۸)، ۲۱۳۸-۲۱۳۰
- [۲۵] [۲۵] عزیزاده، م، م. حسن زاده، س. محتشمی، بهبود رفتار جذب صوت فوم پلی یورتان نرم تقویت شده با نانوالیاف پلیمری، نانولوله کربنی و نانوذرات. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۸ (۲۰۱۹)، ۲۰۷۲-۲۰۸۰.
- [۲۶] [۲۶] یزدانی، س، ف. محبوبی، اثر غلظت نانولوله های کربنی روی مقاومت سایشی پوشش های نیکل-بور-نانولوله کربنی. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۷(۳۷). (۱۳۹۷)، ۱۹۲۴-۱۹۱۷
- [۲۷] [۲۷] نوری، م، اصلاح سطحی ایاف ابریشم توسط نانو لوله‌های کربنی فعال شده. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۷(۲۵). (۱۳۹۷)، ۱۷۶۳-۱۷۷۲
- [28] Karim. S.A, et al, Mechanical properties and the characterization of polyacrylonitrile/carbon nanotube composite nanofiber. *Arabian Journal for Science and Engineering*.)2018(. 43(9), 4697-4702.
- [29] Mohamed. A, et al, Photocatalytic degradation of organic dyes and enhanced mechanical properties of PAN/CNTs composite nanofibers. *Separation and Purification Technology*. 182(2017), 219-223.
- [30] Song. Y, et al, Preparation and characterization of highly aligned carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite nanofibers. *Polymers*. (2017). 9(1), 1.
- [31] Gissinger. J.R, et al, Nanoscale structure-property relationships of polyacrylonitrile/CNT composites as a function of polymer crystallinity and CNT diameter. *ACS applied materials & interfaces*. (2017). 10(1), 1017-1027.
- [32] Kaur. N, V. Kumar, and S.R. Dhakate, Synthesis and characterization of multiwalled CNT-PAN based composite carbon nanofibers via electrospinning. *SpringerPlus*. (2016). 5(1), 483.
- [33] Eskizeybek. V, A. Yar, and A. Avci, CNT-PAN hybrid nanofibrous mat interleaved carbon/epoxy laminates with improved Mode I interlaminar fracture toughness. *Composites Science and Technology*. 157(2018), 30-39.
- [34] Khan. W.S, et al, Chemical and thermal investigations of electrospun polyacrylonitrile nanofibers incorporated with various nanoscale inclusions. *Journal of Thermal Engineering*. (2017). 3(4),

- 1375-1390.
- [35] Cai, J, S. Chawla, and M. Naraghi, Microstructural evolution and mechanics of hot-drawn CNT-reinforced polymeric nanofibers. *Carbon*. 109(2016), 813-822.
- [36] Song, Y, and L. Xu, Permeability, thermal and wetting properties of aligned composite nanofiber membranes containing carbon nanotubes. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2017). 42(31), 19961-19966.
- [37] Zhang, H, et al, Rheological behavior of amino-functionalized multi-walled carbon nanotube/polyacrylonitrile concentrated solutions and crystal structure of composite fibers. *Polymers*. (2018). 10(2), 186.
- [38] Park, S.-H, et al, MWCNT/mesoporous carbon nanofibers composites prepared by electrospinning and silica template as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 246(2012), 45-49.
- [39] Im, J.S, S.-J. Park, and Y.-S. Lee, Preparation and characteristics of electrospun activated carbon materials having meso- and macropores. *Journal of colloid and interface science*. (2007). 314(1), 32-37.
- [40] Inagaki, M, Y. Yang, and F. Kang, Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Advanced Materials*. (2012). 24(19), 2547-2566.
- [41] Lee, H.-M, K.-H. An, and B.-J. Kim, Effects of carbonization temperature on pore development in polyacrylonitrile-based activated carbon nanofibers. *Carbon letters*. (2014). 15(2), 146-150.
- [42] Lee, H.-M, et al, Effects of pore structures on electrochemical behaviors of polyacrylonitrile-based activated carbon nanofibers by carbon dioxide activation. *Carbon Letters*. (2014). 15(1), 71-76.
- [43] Zussman, E, et al, Mechanical and structural characterization of electrospun PAN-derived carbon nanofibers. *Carbon*. (2005). 43(10), 2175-2185.
- [44] Esrafilzadeh, D, M. Morshed, and H. Tavanai, An investigation on the stabilization of special polyacrylonitrile nanofibers as carbon or activated carbon nanofiber precursor. *Synthetic metals*, (2009). 159(3-4), 267-272.
- [45] Liu, Y, H.G. Chae, and S. Kumar, Gel-spun carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite fibers. Part II: Stabilization reaction kinetics and effect of gas environment. *Carbon*. (2011). 49(13), 4477-4486.
- [46] Liu, Y, H.G. Chae, and S. Kumar, Gel-spun carbon nanotubes/polyacrylonitrile composite fibers. Part I: Effect of carbon nanotubes on stabilization. *Carbon*. (2011). 49(13), 4466-4476.
- [47] İnce Yardımcı, A, Development of carbon nanotube embedded polyacrylonitrile/polypyrrole electrospun nanofibrous scaffolds. (2017).
- [48] Han, Y, Theoretical study of thermal analysis kinetics. (2014).
- [49] Ozawa, T, A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bulletin of the chemical society of Japan*. (1965). 38(11), 1881-1886.
- [50] Causin, V, et al, A quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy. *Forensic science international*. (2005). 151(2-3), 125-131.
- [51] Li, Z, et al, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon*. (2007). 45(8), 1686-1695.
- [52] Gu, S.-Y, Q.-L. Wu, and R. Jie, Preparation and surface structures of carbon nanofibers produced from electrospun PAN precursors. *New Carbon Materials*. (2008). 23(2), 171-176.