



# خواص استحکامی الیاف پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با نانولوله های کربنی

ترجمه : سرویس علمی ماهنامه نساجی امروز

چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر نانولوله های کربنی بر روی ساختار متخلخل و فوق ذره ای الیاف پلی اکریلونیتریل پرداخته شده است. مشاهده شد که ساختار الیاف تولید شده در فرآیند کشش دو مرحله ای و سه مرحله ای و خواص استحکامی آن ها با هم در ارتباطند. پارامترهای ساختاری و خواص الیاف پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با نانولوله های کربنی با مقادیر مشابه در الیاف بدون نانوافزودنی مقایسه شد. افزودن نانولوله های کربنی به ماده ی اولیه ی الیاف پلی اکریلونیتریل بسته به نوع نانولوله باعث افزایش شکل پذیری الیاف در مراحل متوالی کشش می شود. این دلیل عمده ی خواص استحکامی بهتر این الیاف در مقایسه با الیاف بدون نانوافزودنی است.

مقدمه

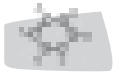
کربنی انجام شد نشان می دهد که بکارگیری نانولوله ها در ماده ی اولیه ی الیاف منجر به افزایش خواص استحکامی آن ها در مقایسه با الیاف فاقد نانولوله می شود. در عین حال هم زمان با تغییر سایز بلورها درجه ی بلورینگی الیاف نیز کاهش می یابد. این الیاف (حاوی انواع مختلفی از نانولوله ها) با روش خشک-تربا روش ژل ریزی شکل می گیرند و معمولا ظرفیت شکل پذیری آن ها در مرحله ی کشش ثابت است. به هر حال بررسی های ما مربوط به تولید الیاف دارای نانولوله (تک جداره یا چند جداره) با تقریبا حداکثر میزان شکل پذیری می باشد. این روش باعث تسهیل در بهره برداری از قابلیت های بالقوه ی مواد اولیه و تعیین اثر حضور انواع مختلف نانولوله ها بر فرآیند شکل پذیری می شود. علاوه بر آن فرآیند شکل گیری با نسبت کشش مثبت نخ نوریس انجام شده بود. این امر باعث آرایش یافتگی عوامل ساختاری در جریان یکنواخت مایع و تولید الیافی با قطر تقریبی  $10 \mu m$  می گردد. فرآیندهای کشش سه مرحله ای با توزیع مناسب تغییر شکل در مراحل مختلف به افزایش خواص استحکامی الیاف کمک می کند. این امر همچنین مانع از کشیده شدن بیش از حد الیاف پیش ماده شده و در نتیجه از ایجاد اثرات منفی بر روی الیاف کربن جلوگیری می شود. در این تحقیق تلاش بر این بود تا دلایل اختلاف میان خصوصیات کششی الیاف پیش ماده ی حاوی انواع مختلفی از نانولوله های کربنی آشکار شود. اساس این تحقیق تجزیه و تحلیل ساختار متخلخل و فوق ذره ای این الیاف بود. به علاوه در مورد تاثیر تقسیم فرآیند کشش به چند مرحله بر تغییرات ساختاری و تغییر در خواص کششی الیاف نیز بررسی هایی صورت گرفته است. هدف از این تحقیق انجام یک آنالیز نسبی از خواص استحکامی الیاف پلی اکریلونیتریل اصلاح شده با انواع مختلفی از نانولوله های کربنی بر حسب

الیاف پلی اکریلونیتریل پیش ماده ی اولیه برای به دست آوردن الیاف کربن می باشد. نه تنها با اصلاح ساختار پیش ماده ی اولیه می توان الیاف کربن با خواص جدید ایجاد کرد بلکه با بکارگیری انواع مختلفی از نانوافزودنی ها نظیر نانولوله های کربنی نیز می توان به این هدف دست یافت. نانولوله های کربنی دارای یک سری مزایایی هستند که آن ها را برای اصلاح پلیمرها، ایده آل می سازند. مدول یانگ و استحکام ثوری بالا در نانولوله ها باعث الاستیسیته ی بیشتر و در نتیجه آمادگی بهتر آن ها برای کشیده شدن، تاب و خم شدن می شود. نانولوله های تک جداره قابلیت بیشتری برای کشیده شدن دارند در حالی که نانولوله های چند جداره در انتقال تنش های فشاری بهتر عمل می کنند. علت این امر لغزش متقابل لایه های استوانه ای شکل گرافنی است که نانولوله های چند جداره بر روی آن ها ساخته شده اند.

نانولوله های کربنی بسته به نوعشان (تک جداره یا چند جداره) از لحاظ خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی با هم متفاوتند. آن ها همچنین خصوصیات حرارتی جالبی نیز از خود نشان می دهند.

با توجه به خصوصیات فوق می توان گفت که اصلاح الیاف پلی اکریلونیتریل با نانولوله های کربنی باعث می شود تا الیاف کربن به دست آمده از پیش ماده ی پلی اکریلونیتریل ویژگی های جدیدی پیدا کنند. حضور نانولوله ها در ماده ی اولیه ی الیاف پلی اکریلونیتریل نیز لزوما بر مکانیزم جامد شدن و فرآیند تغییر شکل آن ها اثر می گذارد. ما چنین اثری را در مورد نانوافزودنی های سرامیکی، فرومغناطیسی و نانونقره تشریح کردیم.

تحقیقاتی که در رابطه با تولید الیاف پلی اکریلونیتریل حاوی نانولوله های



به الیافی با خواص استحکامی بالا، انجام فرآیند کشش در چند مرحله و در محیطی با دمای فزاینده مفید است.

برای اندازه گیری نیروی پارگی الیاف اولیه از دستگاه اندازه گیری Zwick مدل ۱۴۳۵ استفاده شد. استحکام مخصوص الیاف نیز از روی نیروی پارگی آن‌ها و بر اساس فضای مقطع عرضی الیاف و با فرض دایره‌ای بودن آن‌ها محاسبه شد. ساختار متخلخل الیاف نیز با روش پوروسیمتر جیوه‌ای و با دستگاه Carlo-Erba که به یک سیستم کامپیوتری متصل بود تعیین شد. با این دستگاه تعیین حجم کلی منافذ، توزیع اندازه‌ی منافذ در اندازه‌ی بین ۷۵۰۰-۳ nm و سطح درونی آن‌ها قابل بررسی است.

تصاویر مقطع عرضی الیاف توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی JEOL JSm LV-۵۲۰۰ به دست آمد. مشاهدات در ولتاژ فزاینده‌ی ۲۵ kV و بزرگنمایی ۲۰۰× و ۵۰۰× انجام شد. ثبت تصاویر هم با استفاده از سیستم دیجیتالی Semafor صورت گرفت.

بررسی ساختار بلوری الیاف نیز با استفاده از دیفرکتومتر URD۶ تولید Seifert آلمان و در  $U=40kV$  و  $I=30mA$  و به وسیله‌ی یک لامپ اشعه ایکس دارای هدف مسی انجام شد. پرتو  $CuK\alpha$  با طول موج  $\lambda=1/54^\circ A$  توسط یک مونوکروماتور تکفام می‌شود. منحنی‌های دیفرکسیون نیز با روش انعکاس قرینه و اندازه‌گیری مرحله‌ای ثبت می‌شوند. محدوده‌ی زاویه‌ی ثبت شده برابر  $2\theta=6^\circ$  تا  $60^\circ$  بود. مرحله‌ی مهم در آماده سازی نمونه‌ها، پودر کردن الیاف با استفاده از یک ریزر به منظوری بین بردن بافت و سپس پرس کردن و تبدیل کردن آن‌ها به ورقه‌هایی با قطر تقریبی ۲ سانتی‌متر و ضخامت ۱ میلی‌متر می‌باشد.

### بحث و نتایج

در شرایط انتخابی برای فرآیند جامد شدن الیاف، خواص استحکامی الیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی انواع مختلفی از نانولوله‌های کربنی عمدتاً به تغییر شکل الیاف در هر مرحله از فرآیند کشش بستگی دارد. این مبحث به طور مفصل در مطالعات پیشین ما مورد بررسی قرار گرفت. در تحقیق حاضر بیشتر به بررسی اثر انواع مختلف نانولوله‌ها بر قابلیت تغییر شکل و خواص استحکامی الیاف حاصل پرداخته می‌شود. ما تلاش کردیم تا الیافی با حداکثر میزان ممکن تغییر شکل تولید کنیم که با بکارگیری شرایط ملایم در مرحله‌ی جامد شدن و اعمال مقادیر بالای مثبت برای نسبت کشش نخ نوریس این امر محقق می‌شود. هدف از این تحقیق به دست آوردن الیافی با خواص استحکامی افزایش یافته و قطری نزدیک به قطر میکروالیاف می‌باشد. بکارگیری مقادیر مثبت برای نسبت کشش نخ نوریس به علت آرایش‌یافتگی محوری عوامل ساختاری در جریان مایع آرام مفید است. درجه‌ی آرایش‌یافتگی به میزان گرادیان طولی سرعت بستگی دارد که در طول مسیر شکل‌گیری متغیر است.

مرتب سازی و موازی کردن زنجیرهای ماکرومولکولی باعث بهبود خواص استحکامی الیاف می‌شود. از سوی دیگر مقادیر مثبت نسبت کشش نخ نوریس معمولاً باعث تولید الیاف پلی‌اکریلونیتریل با ساختار متخلخل‌تر می‌شود که نتیجه‌ی آن نواقص ساختاری است که این نواقص در فرآیندهای کربونیزاسیون مطلوب نیستند. حضور نانولوله‌های کربنی در جریان جامد شدن محلول ریسندگی اثر فوق‌از را بین می‌برد و لزوماً تأثیر مثبتی روی خواص الیاف پیش ماده و الیاف کربن به دست آمده از آنها خواهد گذاشت.

### تجزیه و تحلیل ساختار متخلخل

نظر به ویژگی‌های خاص اندازه‌گیری حجم کلی منافذ با روش پوروسیمتری جیوه، تصمیم بر این شد که نتایج اندازه‌گیری را به دو مقدار تقسیم بندی

ساختار متخلخل و فوق‌ذره‌ای آن‌هاست.

### مواد اولیه و روش‌ها

از کوپلیمر پلی‌اکریلونیتریل تولید Zoltek با ویسکوزیته‌ی ذاتی ۱/۴۶ dl/g یک محلول ریسندگی تهیه شد. میانگین Mw و Mn با روش GPC و با استفاده از حلال دی‌متیل استامید و اضافه کردن ۰/۵ درصد لیتیم محاسبه شد و به ترتیب مقادیر ۲۴۹۹۳۰ و ۹۲۵۷۷ به دست آمد، میزان شاخص پلی‌دیسپرسیتی نیز ۲/۷ بود. در این تحقیق از ۴ نوع نانولوله کربنی استفاده شده که خصوصیات آنها در جدول ۱ نشان داده شده است. تصاویر نانولوله‌های کربنی مورد استفاده که توسط میکروسکوپ نانو SEM گرفته شده (Nova NanoSEM, FEI ۲۰۰)، در شکل‌های ۱ تا ۴ قابل مشاهده می‌باشد. شرح و تفسیر خواص رئولوژیکی محلول ریسندگی و مقادیر پارامترهای رئولوژیکی نیز در این تحقیق موجود است.

$$U=40Kv$$

$$I=30mA$$

### شکل‌گیری الیاف

الیاف از یک محلول ریسندگی و دریک ماشین آزمایشگاهی بزرگ شکل گرفتند. محلول ریسندگی مورد استفاده، محلول ۲۳/۵ درصد پلی‌اکریلونیتریل در حلال دی‌متیل فرمامید (حاوی ۱ درصد نانولوله‌ی کربنی به نسبت پلیمر) بود. آماده سازی این محلول به صورت تهیه‌ی یک سوسپانسیون یکنواخت از نانولوله‌های کربنی در دی‌متیل فرمامید و سپس اضافه کردن پلیمر به آن انجام شد. فرآیند آماده سازی سوسپانسیون نانولوله‌ها در حلال نیز شامل یکنواخت کردن مخلوط نانولوله‌ها در دی‌متیل فرمامید با استفاده از یکنواخت‌کننده‌ی مافوق صوت Bandelin Sonopuls HD۲۲۰۰ بود. این فرآیند در دمای  $20^\circ C$  و به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد.

الیاف دریک ماشین ریسندگی آزمایشگاهی بزرگ ریسیده شدند. طراحی این ماشین به نحوی بود که می‌توانست پارامترهای تکنولوژیکی را ثابت نگه داشته و دائماً آن‌ها را کنترل کند.

تعداد سوراخ‌های نازل ریسندگی ۵۰۰ عدد با قطر ۰/۸ میلی‌متر بود. جامد شدن الیاف در حمام آب حاوی ۶۰ درصد دی‌متیل فرمامید و در دمای  $20^\circ C$  صورت گرفت. الیاف در مقدار مثبت نسبت کشش نخ نوریس (۷۵+درصد) شکل گرفتند.

برای فرآیند کشش الیاف دو حالت مختلف در نظر گرفته شده است: فرآیند دو مرحله‌ای و سه مرحله‌ای.

در فرآیند کشش دو مرحله‌ای، مرحله‌ی اول کشش دریک حمام آب حاوی ۵۰ درصد دی‌متیل فرمامید و دمای  $70^\circ C$  انجام شد و میزان تغییر شکل ۰/۷ ماکزیمم آن بود. مرحله‌ی دوم کشش در بخار مافوق گرم و در دمای  $135^\circ C$  با ماکزیمم میزان تغییر شکل انجام شد. پس از فرآیند کشش الیاف آبکشی شده و در شرایط یکسان در دمای  $20^\circ C$  خشک شدند.

در فرآیند کشش سه مرحله‌ای، مرحله‌ی اول مشابه فرآیند قبل اما در مرحله‌ی دوم میزان تغییر شکل ۰/۹ میزان ماکزیمم آن بود. بعد از مرحله‌ی دوم الیاف آبکشی شدند تا بقایای حلال از روی آن‌ها برداشته شود، الیاف سپس خشک شده و در مرحله آخر در بخار مافوق گرم و در دمای  $165^\circ C$  تحت کشش قرار گرفتند. در این مرحله میزان تغییر شکل ماکزیمم بود.

هدف از انجام مراحل فوق این بود که بر اساس تحقیق ما خواص استحکامی الیاف تنها از روی میزان نسبت کشش کل تعیین نمی‌شود بلکه توزیع مقادیر تغییر شکل در مراحل مشخص فرآیند نیز تعیین کننده است. به منظور دستیابی



-مقدار حجم حفره‌ی متناظر با حفره‌هایی به شعاع بین ۳ تا ۱۰۰۰ نانومتر. این محدوده از شعاع به خلل و فرج الیاف اولیه مربوط می‌شود.

-حجم کلی منافذ برای نمونه‌ی آزمایشی (محدوده ۳ تا ۷۵۰۰ نانومتر)، شامل خلل و فرج الیاف اولیه و مواد اولیه‌ی لیفی (برای مثال فضای بین الیاف).

مقیاس چنین تقسیم‌بندی، تجزیه و تحلیل مقطع عرضی الیاف فاقد نانوآزودنی بوده است. در این الیاف حفره‌هایی با قطر بیشتر از محدوده‌ی تعیین شده مشاهده نشد. با توجه به نتایج مرتبط با ویژگی‌های خاص روش پوروسیمتری جیوه می‌توان گفت که تخلخل بیش از ۱۰۰۰ نانومتر را می‌توان به حضور فضای خالی بین الیاف نسبت داد.

تجزیه و تحلیل ساختار متخلخل الیاف پلی‌اکریلونیتریل به دست آمده از یک فرآیند کشش دو مرحله‌ای نشان می‌دهد که بدون در نظر گرفتن نوع نانولوله‌ی مورد استفاده و تفاوت‌های موجود در مقادیر قابل وصول برای تغییر شکل الیاف، حجم کلی منافذ در محدوده‌ی بین ۳ تا ۵۰۰۰ نانومتر در الیاف حاصل گستره‌ی وسیع ۰/۴۰۴ تا ۰/۴۶۱ را در بر می‌گیرد. حجم کلی منافذ در محدوده‌ی بین ۳ تا ۱۰۰۰ نانومتر بین ۰/۱۴۸ تا ۰/۲۳۲ می‌باشد. در این محدوده الیاف دیگری هم وجود دارند تحت عنوان SN۱۳ که فاقد نانوآزودنی هستند (جدول ۲). به هر حال یک سری تفاوت‌هایی در سطوح داخلی منافذ وجود دارد. کمترین سطح داخلی مربوط به الیافی حاوی MWNT-L (نانولوله‌های چند جداره‌ی L) تحت عنوان SR۷ و بیشترین سطح داخلی مربوط به الیاف حاوی نانولوله‌های تک جداره تحت عنوان SR۵ می‌شود. تجزیه و تحلیل تفاوت‌های موجود در سطح داخلی منافذ الیاف با توجه به اختلاف ارتفاع در اولین پیک موجود در گراف توزیع اندازه‌ی منافذ انجام می‌شود. در تجزیه و تحلیل سطح داخلی منافذ، مقادیر متناظر با سطح کلی منافذ الیاف اولیه همان‌طوری که در مورد حجم کلی منافذ انجام شده بود تعیین نشد چون مقدار سطح داخلی منافذ اساساً با منافذ کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر مرتبط است و تفاوت بین سطح داخلی منافذ در محدوده‌ی ۳ تا ۱۰۰۰ نانومتر و ۳ تا ۵۰۰۰ نانومتر چندان زیاد نیست (حدود  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

در منحنی توزیع اندازه در محدوده‌ی منافذ خیلی بزرگ یک پیک ماکزیمم به چشم می‌خورد. این احتمالاً به علت خطاهای موجود در سطح الیاف به شکل‌های شکاف و خراش می‌باشد که در تصاویر طولی الیاف قابل مشاهده است (شکل ۶). البته فضاهای خالی بین مواد لیفی مورد آزمایش نیز بی‌تاثیر نیست.

از تجزیه و تحلیل داده‌های موجود در جداول ۲ و ۳ می‌توان نتیجه گرفت که اضافه کردن یک مرحله کشش دیگر منجر به تغییراتی در مقدار حجم کلی منافذ و ویژگی ساختاری الیاف شد.

در تمامی موارد به جز الیاف حاوی MWNT-S (نمونه‌ی SR۹/۱)، افزایش اندکی در حجم کلی منافذ مشاهده شد و این میزان به ۰/۲۴۲ تا ۰/۲۷۸ رسید. در الیاف فاقد نانوآزودنی حجم کلی منافذ به ۰/۳۰۴ افزایش یافت (جدول ۲ و ۳). مقادیر پایین‌تر حجم کلی منافذ در الیاف حاوی نانولوله‌ها در مقایسه با الیاف فاقد نانوآزودنی نشان دهنده‌ی اثر تاخیری حضور آن‌ها در فرآیند تغییر جرم در حین جامد شدن الیاف می‌باشد. تصاویر میکروسکوپ پویشی حاصل از مقطع عرضی الیاف نیز تایید کننده‌ی این امر است. در الیاف فاقد نانوآزودنی (شکل ۶)، منافذ بزرگ با آرایش شعاعی قابل مشاهده می‌باشند. در الیاف حاوی نانوآزودنی این منافذ به صورت نامنظم وجود دارند (شکل ۷). این پدیده در هر دو دسته الیافی که در فرآیند کشش دو مرحله‌ای و سه مرحله‌ای شکل می‌گیرند به چشم می‌خورد. در مرحله‌ی

سوم از فرآیند کشش تغییری در ساختار متخلخل الیاف به وجود آمد و کاهش حجم منافذ کوچک و متوسط افزایش یافت. در شکل ۸ مقادیر ماکزیمم مربوط به این حفره‌ها تا حدی بالاترند که این به نوع نانولوله‌ی مورد استفاده بستگی دارد. در سطح داخلی الیاف نیز شاهد افزایش هستیم البته به جز نمونه‌ی SR۹/۱ در این نمونه سطح داخلی الیاف در مقایسه با نمونه‌ی SR۹ کمتر است. بنابراین می‌توان تصور کرد که بیشترین استحکام مخصوص در این سری از الیاف به طرز محسوسی با کمترین میزان خطاهای موجود در ساختار الیاف در ارتباط است. حجم کلی منافذ در این الیاف به  $0.12$  کاهش یافت که کمترین مقدار در میان تمام الیاف مورد آزمایش است. به علاوه در آخرین مرحله از کشش تغییری در ساختار فوق ذره‌ای ایجاد شد که در زیر شرح داده می‌شود. هر دو فاکتور ساختار متخلخل و فوق ذره‌ای (در کنار آرایش‌یافتگی عوامل ساختاری) تعیین کننده‌ی خواص استحکامی می‌باشند.

### تجزیه و تحلیل ساختار فوق ذره‌ای

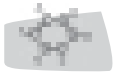
مقایسه‌ی بین ساختار فوق ذره‌ای الیاف حاوی انواع مختلفی از نانولوله‌ها با الیاف فاقد نانوآزودنی ما را به مشاهداتی می‌رساند: در حالتی که الیاف در یک فرآیند کشش دو مرحله‌ای شکل می‌گیرند (جدول ۲)، درجه‌ی پاراکریستالی اکثر الیاف حاوی نانولوله‌ها مشابه الیاف فاقد نانولوله (SN۱۳) است ( $0.55 \pm 2\%$ ). در این دو گروه از الیاف قطر کریستالیت‌ها ( $L_{111}$ ) نیز مشابه است. این مقدار در جهت عمود بر شبکه‌ی بلوری (۱۱۰)، برای مثال عمود بر محورهای ماکروملکول‌ها در محدوده‌ی  $50-40 \text{ \AA}$  است.

الیاف SR۹ حاوی MWNT-S با طول ۱-۲ میکرومتر یک استثناست. در این حالت درجه‌ی پاراکریستالی به  $6.8\%$  می‌رسد اما قطر کریستالیت مشابه سایر الیاف است یعنی حدود  $48 \text{ \AA}$ . این الیاف همان الیافی هستند که دارای بیشترین مقدار تغییر شکل (۱۹/۶) و استحکام مخصوص ( $570 \text{ MPa}$ ) می‌باشند. فاصله‌ی بین صفحه‌های در تمام کریستالیت‌های موجود در الیاف مورد آزمایش در محدوده‌ی بین  $5/3 \text{ \AA}$  تا  $5/4 \text{ \AA}$  است که نشان دهنده‌ی یکسان بودن درجه‌ی بسته بندی ماکروملکول‌ها در کریستالیت می‌باشد.

در شکل ۹ مجموعه‌ای از منحنی‌های پراش تمام انواع الیاف شکل گرفته در فرآیند کشش دو مرحله‌ای پس از حذف پس زمینه و نرمال سازی نشان داده شده است. در این منحنی‌ها یک پیک بسیار واضح از الیاف SR۹ به چشم می‌خورد. منحنی‌های سایر الیاف نیز تقریباً مشابه یکدیگر است.

در شکل ۱۰ منحنی‌های پراش الیاف فاقد نانولوله (SN۱۳) نشان داده شده است. شکل‌های ۱۱ و ۱۲ نیز تصاویر حاصل از دیفرانسیال الیاف SR۷ و SR۶ را که به ترتیب حاوی ۱ درصد و ۳ درصد نانولوله‌های کربنی به نسبت جرم پلیمر هستند نشان می‌دهند. نمونه‌ی SR۶ به علت دارا بودن میزان بیشتری از نانولوله‌های کربنی تک جداره (۳ درصد) تحت اندازه‌گیری بلورینگی نیز قرار گرفت (این الیاف در شرایطی مشابه سایر الیاف مورد تحقیق تولید شدند، خصوصیات الیاف به این صورت است: استحکام مخصوص  $470 \text{ MPa}$ ، مدول یانگ  $8.9 \text{ GPa}$ ، از دیاد طول تا حد پارگی  $11/78$  درصد، بلورینگی  $55$  درصد). نمونه‌ی SR۶/۱ استحکام مخصوص  $580 \text{ MPa}$ ، مدول یانگ  $11/5 \text{ GPa}$ ، از دیاد طول تا حد پارگی  $9/86$  درصد، بلورینگی  $51$  درصد،  $0.12$ ،  $0.12$ ، در مورد الیاف SR۶ نیز به علت وجود نانولوله‌ها می‌توان یک پیک کوچک در منحنی پراش آن در زاویه‌ی  $26^\circ \approx 2\theta$  مشاهده کرد. در شکل ۱۳ منحنی پراش نانولوله‌های SWNH به کار برده شده در آن الیاف قابل مشاهده است.

استفاده از فرآیند کشش سه مرحله‌ای تاثیر متفاوتی بر درجه‌ی بلورینگی الیاف مورد آزمایش دارد. در مورد الیاف استاندارد باید گفت که در نمونه‌ی



در گروه حفره‌های کوچک‌تر طبقه بندی کرد چون در پوروسیمتری جیوه‌ای کمترین بعد عرضی حفره‌هاست که به حساب می‌آید.

همان‌طوری که می‌دانیم در حین فرآیند کشش، مستقیم و موازی شدن ماکروملکول‌ها با کاهش قطر الیاف همراه است. افزایش دانسیته‌ی ماکروملکول‌ها باعث کاهش تخلخل الیاف می‌شود. همچنین ممکن است در ابعاد فضاهای خالی بین گروه‌های ماکروملکولی نیز کاهش داشته باشیم. این فضاها تعیین‌کننده‌ی تخلخل الیاف در محدوده‌ی حفره‌های کوچک و متوسط می‌شوند و همچنین بر میزان سطح داخلی حفره‌ها نیز تاثیر می‌گذارند. در الیاف SR۹/۱ احتمالاً پدیده‌ی اخیر بر پدیده‌هایی که پیش از این شرح داده شد غالب است. این ممکن است دلیلی برای کاهش حجم کلی منافذ و سطح داخلی آن‌ها در این الیاف در مقایسه با الیاف حاصل از فرآیند کشش دو مرحله‌ای باشد.

بررسی‌های انجام شده ما را به این فرضیه می‌رساند که در الیاف SR۹ شامل MWNT-S هستند بیشترین استحکام مخصوص که بعد از فرآیند کشش دو مرحله‌ای حاصل می‌شود با ساختار داخلی آن‌ها که در نتیجه‌ی تغییر شکلشان ایجاد می‌شود در ارتباط است. احتمالاً این به تاثیر حضور انواع مشخصی از نانولوله‌ها (MWNT-S) در مواد اولیه‌ی الیاف مربوط است. این ساختار که تخلخل آن مشابه سایر الیاف است دارای بیشترین درجه‌ی بلورینگی یعنی حدود ۶۸ درصد می‌باشد. اندازه‌ی کریستالیت‌ها در نتیجه‌ی تغییر ساختار الیاف در مرحله سوم کشش افزایش چشمگیری پیدا می‌کند و هم‌زمان درجه‌ی شبه بلوری نیز کم می‌شود. به هر حال ساختار حاصل دارای کمترین نقص بوده و حجم کلی منافذ در محدوده‌ی ۱۰۰-۳ نانومتر حدود ۰/۱۲۰٪ و استحکام الیاف نیز ۶۳۰ MPa است. الیاف SR۷/۱ حاوی MWNT-L دارای استحکام مخصوص ۶۲۰ MPa می‌باشند. در درجه‌ی پایین‌تری از شبه بلورینگی (۴۳ درصد) و با کریستالیت‌های هم اندازه، خواص استحکامی برابر به علت تغییر شکل بالاتر در مرحله‌ی آخر کشش است (میزان تغییر شکل کلی ۲۳/۴۷ درصد در مقایسه با ۲۱/۵ درصد نمونه‌ی SN۹/۱ می‌باشد). تفاوت‌های موجود در تغییر شکل به حضور MWNT-L در ماده‌ی اولیه مربوط می‌شود. علی‌رغم ساختار متخلخل‌تر این الیاف کاهش قطر منافذ بسیار چشمگیری بود (شکل ۵ و ۸). کاهش حجم منافذ کوچک و متوسط مرتبط نیز افزایش یافت.

به طور هم‌زمان الیاف با استحکام مخصوص پایین‌تر (SR۷/۱) دارای مدول یانگ بالاتری (حدود ۱/۲ GPa) نسبت به الیاف با استحکام مخصوص بالاتر (SR۹/۱) هستند که این ممکن است تا حد زیادی به ابعاد نسبتاً بزرگ کریستالیت‌ها در آن‌ها مربوط باشد. تاثیر ابعاد کریستالیت‌ها بر مدول یانگ الیاف پیش ماده‌ی پلی‌اکریلونیتریل در این تحقیق شرح داده شده است. در تمام انواع الیاف نانوکامپوزیتی که مرحله‌ی سوم کشش روی آن‌ها اعمال شد مدول یانگ تا ۰/۶ GPa افزایش یافت و در الیافی که حاوی نانولوله‌های کربنی چند دیواره‌ی بلند بودند به ۳/۵۸ GPa رسید. در الیاف فاقد نانوافزودنی میزان مدول یانگ بعد از هر دو مرحله از کشش یکسان است.

استحکام الیاف فاقد نانولوله‌ها در مقایسه با هر دو نوع از الیاف نانوکامپوزیتی ۹۰-۱۰۰ MPa پایین‌تر است که احتمالاً به علت کاهش چشمگیری تغییر شکل کلی در این الیاف و در نتیجه درجه‌ی پایین‌تر آرایش‌یافتگی عوامل ساختاری می‌باشد.

در فرآیند کشش سه مرحله‌ای میزان تغییر شکل کلی برای این الیاف افزایش بسیار اندکی داشت. اگرچه درجه‌ی شبه بلورینگی در آن‌ها بالاتر (۶۲ درصد) و ابعاد کریستالیت‌ها یکسان بود اما میزان نقص در ساختار ماکروسکوپی این الیاف بیشتر و حجم کلی منافذ بسیار بالاتر از الیاف نانوکامپوزیتی بود (۰/۳٪).

این موضوع قابل درک است چون جدای از آرایش‌یافتگی ماکروملکول‌ها،

SN۱۳/۱ در مقایسه با الیاف به دست آمده از فرآیند کشش دو مرحله‌ای یعنی نمونه‌ی SN۱۳ افزایش قابل توجهی (تا ۶۲ درصد) در درجه‌ی بلورینگی خواهیم داشت.

در الیاف حاوی نانولوله‌ها در مقایسه با الیاف به دست آمده از فرآیند کشش دو مرحله‌ای، درجه‌ی بلورینگی کاهش می‌یابد که میزان کاهش برای نمونه‌های مختلف متفاوت است. کمترین میزان کاهش حدود ۱ درصد است و مربوط به نمونه‌های حاوی MWNT-A (SR۳/۱) می‌باشد. میزان کاهش در نمونه‌های SR۶/۱ و SR۵/۲ که حاوی SWNT به ترتیب با غلظت ۳ درصد و ۱ درصد هستند، ۳ درصد و ۹ درصد و برای نمونه‌های SR۷/۱ و SR۹/۱، ۱۰ درصد و ۱۴ درصد بوده است.

در کل، در مورد الیافی که از فرآیند کشش سه مرحله‌ای به دست می‌آیند، درجه‌ی بلورینگی الیاف حاوی نانولوله‌ها (SR۳/۱، SR۵/۲، SR۶/۱، SR۷/۱، SR۹/۱) به طرز محسوسی پایین‌تر از الیاف فاقد نانوافزودنی‌ها (SN۱۳/۱) است؛ بیشترین مقدار مربوط به الیاف حاوی MWNT-A (SR۳/۱) است؛ ۵۶ درصد می‌باشد.

به هر حال کاهش مشخصی در عرض پیک در شکل ۱۴ به چشم می‌خورد که نشان دهنده‌ی افزایش چشمگیر در ابعاد کریستالیت‌ها در مقایسه با الیاف به دست آمده در فرآیند کشش دو مرحله‌ای می‌باشد. در هر دو دسته از الیاف یعنی الیاف استاندارد و الیاف دارای نانولوله این اندازه از ۷۰°A تجاوز می‌کند. کریستالیت در نظر گرفته شده در این تحقیق در جهت عمود بر محور ماکروملکول‌ها قرار دارد. اثر مشاهده شده احتمالاً مربوط به آرایش‌یافتگی و تبلور است. کشش الیاف باعث می‌شود تا ماکروملکول‌های متوالی مستقیم شوند و در جهت موازی محور الیاف آرایش‌یافته شوند و به کریستالیت‌ها که آن‌ها هم موازی محور آرایش‌یافته‌اند متصل گردند. این منجر به افزایش بعد عرضی کریستالیت‌ها می‌شود.

در مورد الیاف به دست آمده از فرآیند کشش دو مرحله‌ای فاصله‌ی بین صفحه‌های ۱۱۰d در کریستالیت‌ها بسیار مشابه و در محدوده‌ی ۵/۴-۵/۳ است که نشان دهنده‌ی مشابه بودن درجه بسته‌بندی ماکروملکول‌هاست.

کمتر بودن درجه‌ی بلورینگی الیاف حاوی نانولوله‌های کربنی پس از فرآیند کشش سه مرحله‌ای نسبت به کشش دو مرحله‌ای نشان می‌دهد که بعضی از کریستالیت‌ها (احتمالاً آن‌هایی که کوچک‌تر، ناقص‌تر و بی‌نظم‌ترند) در نتیجه‌ی تنش‌های موضعی ناپدید می‌شوند که این در مرحله‌ی سوم از فرآیند کشش در الیاف ظاهر می‌شود. احتمالاً حضور نانولوله‌ها که در طول فرآیند کشش تمایل به آرایش‌یافتگی در راستای محور الیاف را دارند منجر به جمع شدن تنش‌ها در یک منطقه‌ی خاص و حذف بلورها می‌شود. این از هم پاشیدگی ممکن است در اثر افزایش درجه حرارت در این مرحله از کشش و افزایش تحرک ملکولی ماکروملکول‌های مربوطه تحریک شود. در همین حال کریستالیت‌های باقیمانده یعنی آن‌هایی که بزرگ‌تر و دارای آرایش‌یافتگی بهتری در جهت محور لیف هستند، در نتیجه‌ی مکانیزم تبلور آرایش‌یافتگی که در بالا شرح داده شد در جهت عمود بر محور رشد می‌کنند.

احتمالاً تغییر ساختار متخلخل الیاف در مراحل متوالی فرآیند کشش و تغییر در درجه‌ی بلورینگی آن‌ها به این صورت می‌باشد: در طول مرحله‌ی سوم از فرآیند کشش تنش‌های موضعی منجر به از هم پاشیدگی بعضی از مناطق شبه‌بلوری کوچک‌تر و با آرایش‌یافتگی کمتر می‌شود و در نتیجه فضاهای خالی (حفره‌ها) در این مناطق شکل می‌گیرند. در نتیجه حجم کلی منافذ افزایش می‌یابد و هم‌زمان کاهش حجم حفره‌های کوچک و متوسط نیز زیاد می‌شود. ممکن است این افزایش ناشی از تغییر شکل حفره‌های بزرگ‌تر و تبدیل آن‌ها از کره به بیضی گون در حین فرآیند کشش نیز باشد. این حفره‌ها را می‌توان



استفاده از فرآیند کشش سه مرحله‌ای مانند فرآیند شکل‌گیری الیاف پلی‌اکریلونیتریل اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی منجر به تغییر در ساختار متخلخل الیاف و تبدیل به منافذی با ابعاد کوچک‌تر می‌شود و به طور ناخواسته حجم کلی منافذ زیاد می‌شود. تنها در الیافی که حاوی نانولوله‌های چند جداره‌ی کوتاه هستند کاهش در تخلخل خواهیم داشت.

اثر دیگر به‌کارگیری فرآیند کشش سه مرحله‌ای تغییر ساختار فوق‌ذره‌ای انواع الیاف نانوکامپوزیتی می‌باشد. می‌توان در ساختار الیاف کاهش درجه‌ی شبه بلورینگی و افزایش در ابعاد کریستالیت‌ها را با هم مشاهده کرد. این اثر به نوع نانولوله‌های موجود در ماده‌ی اولیه‌ی الیاف بستگی دارد.

حضور نانولوله‌های کربنی در ماده‌ی اولیه‌ی الیاف باعث بهبود تغییر شکل آن‌ها می‌شود که علت اصلی خواص استحکامی بهتر این الیاف در مقابل الیاف فاقد نانوافزودنی همین است.

خواص استحکامی الیاف به تمام پارامترهای ماکروسکوپی و فوق‌ذره‌ای و همچنین امکان تشکیل پیوندهای ثانویه بین ماکرومولکول‌های ماده‌ی اولیه مربوط می‌شود.

### نتیجه‌گیری

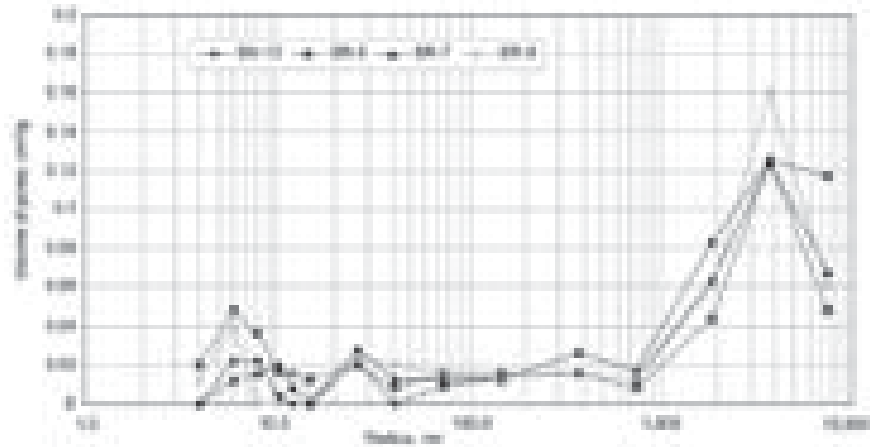
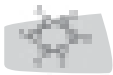
تفاوت‌های موجود در استحکام مخصوص الیاف نانوکامپوزیتی پلی‌اکریلونیتریل با میزان یکسانی از خطاهای ساختاری (حجم کلی منافذ  $0.20$  تا  $0.15$ ) و تغییرات اندک در ابعاد کریستالیت‌ها پس از فرآیند کشش دو مرحله‌ای بیشتر به آرایش‌یافتگی محوری عوامل ساختاری مربوط می‌شود. شکل‌گیری ساختاری با درجه‌ی بالاتری از شبه بلورینگی به حضور MWNT-S در ماده‌ی اولیه‌ی الیاف بستگی دارد که این منجر به خواص استحکامی بالاتر این الیاف در مقایسه با الیاف حاوی نانولوله‌های چند جداره‌ی بلند و نانولوله‌های تک‌جداره می‌شود.

نوع نانولوله	طول، nm	قطر، nm	سطح داخلی، $m^2/g$	تولید کننده
نانولوله‌های کربنی چند جداره-MNWT-A	۳۰۰-۲۰۰۰	۵-۲۰	۲۰	AGH Cracow, Nanocraft اصلاح شده در
نانولوله‌های کربنی تک جداره-SWNT	۳۰-۵۰	۲-۳	۲۲۰	Nanocraft
نانولوله‌های کربنی چند جداره-MWNT-S	۱۰۰۰-۲۰۰۰	۱۰-۳۰	۴۰-۶۰۰	Nanostructured & Amorphus Material Inc.
نانولوله‌های کربنی چند جداره-MWNT-L	۱۰۰۰۰-۳۰۰۰۰	۱۰-۲۰	۲۰۰-۳۵۰	۱۰۰۰۰-۳۰۰۰۰

نمونه	نوع نانولوله	تغییر شکل کلی	قطر الیاف، $\mu m$	مدول یانگ، GPa	استحکام مخصوص، MPa	ازدیاد طول تا حد پارگی، %	حجم کلی منافذ، $cm^3/g$	حجم منافذ در محدوده‌ی ۳-۱۰۰۰ nm، $cm^3/g$	مجموع سطح داخلی، $m^2/g$	بلورینگی، %	$\theta_{A.L_{11}}$	$\theta_{A.d_{11}}$
SR۳	MWNT-A	۱۷/۷۶	۱۰/۴±۰/۳۱	۱۰/۳±۰/۳۱	۵۷۰±۱۷	۱۲/۷۱±۰/۳۸	۰/۴۶۱	۰/۱۵۰	۲۹/۰۱۰	۵۷	۵۰	۵/۳
SR۵	SWNT	۱۸/۱۷	۰/۳۰±۹/۹	۱۰/۳±۰/۳۱	۵۶۰±۱۷	۱۱/۷۰±۰/۳۵	۰/۴۴۸	۰/۲۳۲	۵۲/۲۱۷	۵۵	۴۱	۵/۴
SR۷	MWNT-L	۱۹/۵۲	۹/۳±۰/۲۸	۸/۶±۰/۲۶	۵۴۰±۱۶	۱۱/۳۷±۰/۳۴	۰/۴۰۴	۰/۱۴۸	۱۹/۲۸۷	۵۳	۴۸	۵/۳
SR۹	MWNT-S	۱۹/۶۰	۸/۹±۰/۲۷	۱۰/۴±۰/۳۱	۵۷۰±۱۷	۱۱/۸۷±۰/۳۶	۰/۴۵۲	۰/۱۷۲	۳۱/۷۲۹	۶۸	۴۸	۵/۴
SN۱۳	---	۱۸/۴۶	۹/۷±۰/۲۹	۷/۸±۰/۲۳	۵۱۰±۱۵	۱۲/۸۴±۰/۳۸	۰/۴۶۱	۰/۱۳۵	۲۰/۳۹۰	۵۵	۴۶	۵/۴

نمونه	نوع نانولوله	تغییر شکل کلی	قطر الیاف، $\mu m$	مدول یانگ، GPa	استحکام مخصوص، MPa	ازدیاد طول تا حد پارگی، %	حجم کلی منافذ، $cm^3/g$	حجم منافذ در محدوده‌ی ۳-۱۰۰۰ nm، $cm^3/g$	مجموع سطح داخلی، $m^2/g$	بلورینگی، %	$\theta_{A.L_{11}}$	$\theta_{A.d_{11}}$
SR۳/۱	MWNT-A	۲۰/۷۹	۹/۸±۰/۲۹	۱۲/۱±۰/۳۱	۵۷۰±۱۷	۸/۳۶±۰/۲۵	۰/۴۶۹	۰/۲۷۸	۶۱/۵۳	۵۶	۷۴	۵/۳
SR۵/۲	SWNT	۲۱/۱۵	۹/۶±۰/۲۹	۱۱/۵±۰/۳۴	۵۴۰±۱۶	۸/۲۲±۰/۲۵	۰/۵۴۸	۰/۲۴۴	۵۷/۵۴۲	۴۶	۷۲	۵/۳
SR۷/۱	MWNT-L	۲۳/۴۷	۹/۰±۰/۲۷	۱۲/۲±۰/۳۶	۶۲۰±۱۹	۸/۲۲±۰/۲۵	۰/۴۹۶	۰/۲۴۲	۵۰/۶۸۵	۴۳	۷۵	۵/۳
SR۹/۱	MWNT-S	۲۱/۵۰	۸/۸±۰/۲۶	۱۱/۰±۰/۳۳	۶۳۰±۱۹	۸/۵۳±۰/۲۶	۰/۳۸۴	۰/۱۲۰	۱۸/۵۲۷	۵۰	۷۲	۵/۴
SN۱۳/۱	---	۱۸/۵۶	۹/۲±۰/۲۸	۵/۹±۰/۲۸	۵۳۰±۱۶	۹/۱۸±۰/۲۷	۰/۶۵۲	۰/۳۰۴	۵۷/۱۸	۶۲	۷۳	۵/۴

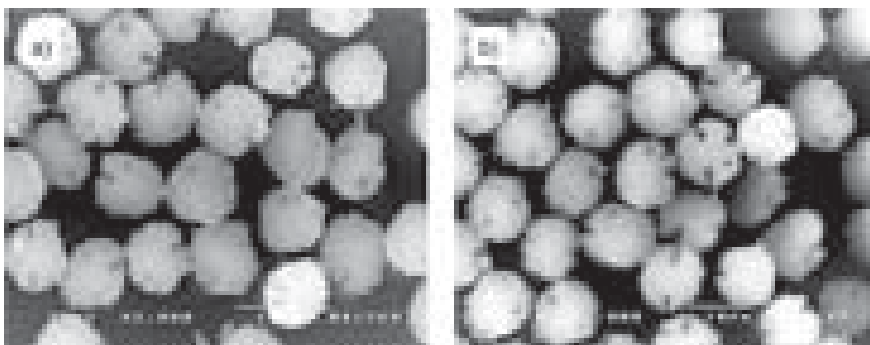




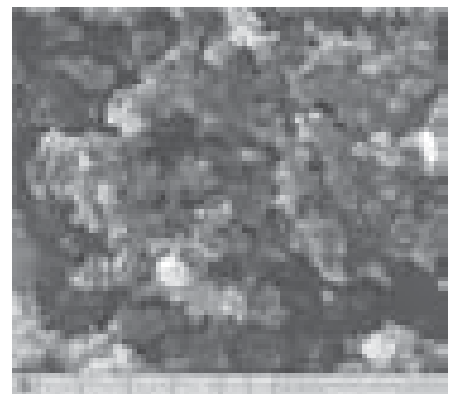
شکل ۵- توزیع اندازه‌ی منافذ الیاف پس از فرآیند کشش دو مرحله‌ای



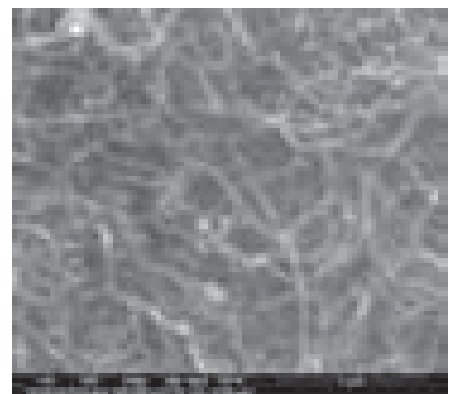
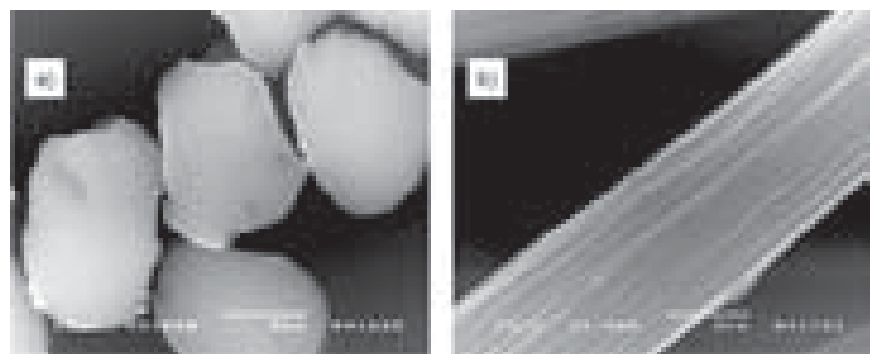
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی نانو SEM از MWNT-A



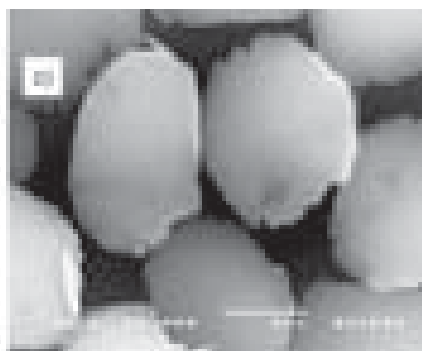
شکل ۶- تصاویر الیاف فاقد نانو افزودنی (a) مقطع عرضی الیاف پس از فرآیند کشش دو مرحله‌ای (SN۱۳-SN۱۳) (b) مقطع عرضی الیاف پس از فرآیند کشش سه مرحله‌ای (SN۱۳/۱)



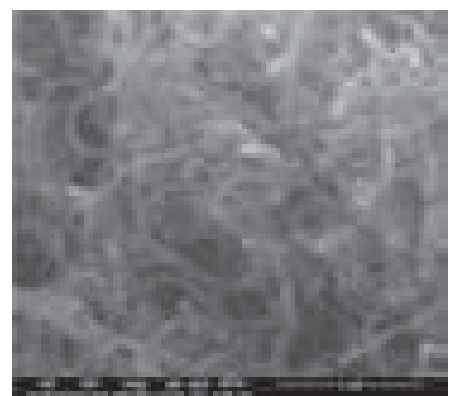
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی نانو SEM از SWNT



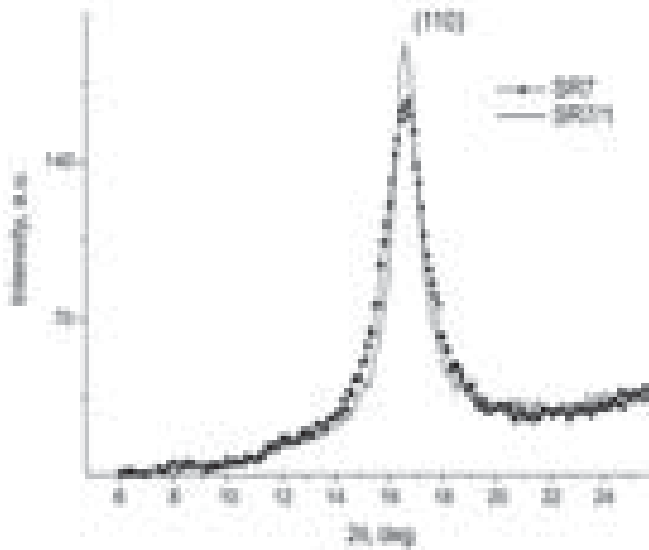
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی نانو SEM از MWNT-S



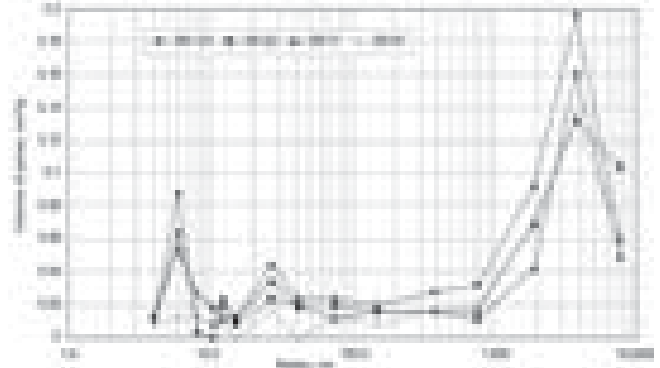
شکل ۷- تصاویر الیاف حاوی نانولوله‌های کربنی (a) مقطع عرضی الیاف پس از فرآیند کشش دو مرحله‌ای (SN۷-SN۷) (b) مقطع طولی الیاف پس از فرآیند کشش دو مرحله‌ای (SR۷-SR۷) (c) مقطع عرضی الیاف پس از فرآیند کشش سه مرحله‌ای (SR۷/۱)



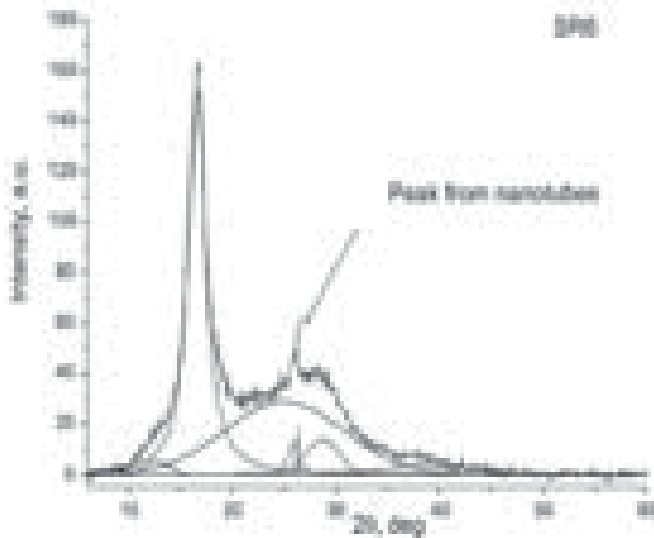
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نانو SEM از MWNT-L



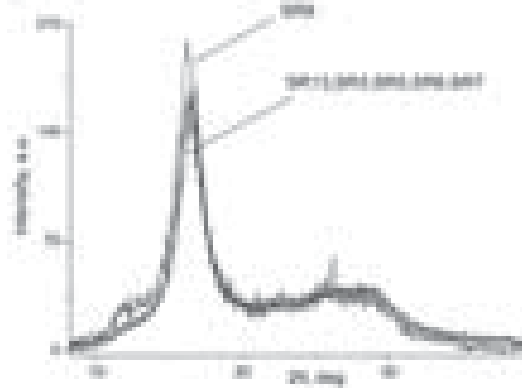
شکل ۱۲- تفکیک منحنی پراش نمونه‌ی SR۶ به اجزای آن



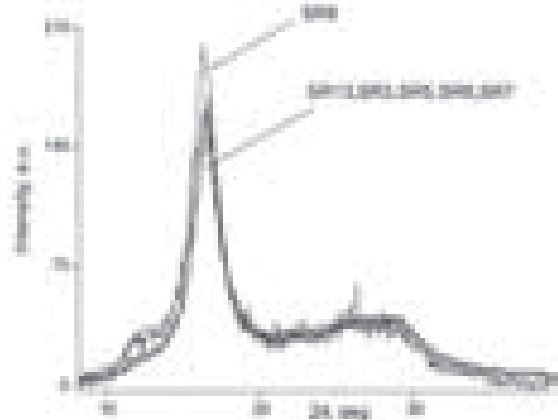
شکل ۸- توزیع اندازه‌ی منافذ الیاف پس از فرآیند کشش سه مرحله‌ای



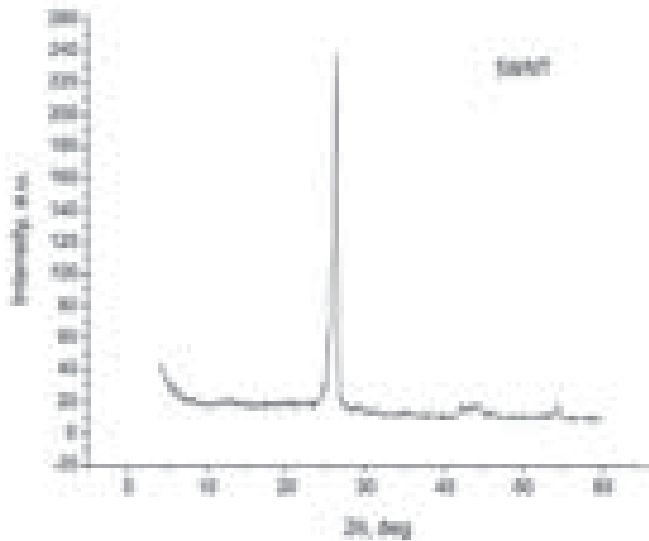
شکل ۱۳- منحنی پراش نانولوله‌های تک جداره



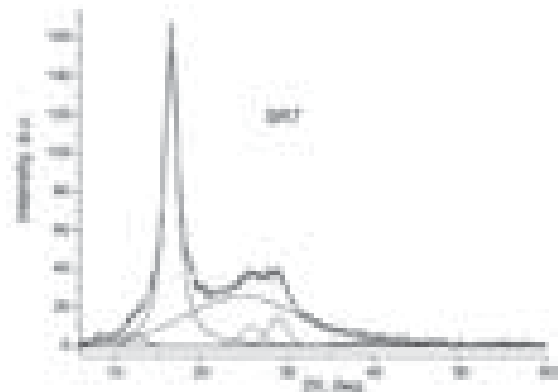
شکل ۹- منحنی پراش الیاف مورد بررسی



شکل ۱۰- تفکیک منحنی پراش نمونه‌ی SR۱۳ به اجزای آن



شکل ۱۴- منحنی پراش نمونه‌های SRV/۱ و SRV



شکل ۱۱- تفکیک منحنی پراش نمونه‌ی SRV به اجزای آن