

Determination of Morphological and Microstructural Properties of Polyacrylonitrile/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Nanofibers

Fatemeh Farhadi¹, Marjan Abbasi^{1*}, Akbar Khodaparast Haghi¹, and Komil Nasouri²

1. Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan,
P.O. Box: 3756, Rasht, Iran

2. Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 29 September 2013, accepted 26 May 2014

ABSTRACT

Pure polyacrylonitrile (PAN) nanofibers and functionalized-single walled carbon nanotube (FSWNT), reinforced by PAN nanofibers with variable FSWNT content (up to 1 wt %), were fabricated by electrospinning process. The chemical structure, morphology and microstructure of the electrospun nanofibers have been characterized using Fourier transform infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). SEM analysis of the nanofibers revealed that the deformation of the nanofibers increased with increasing FSWNT concentration. Very smooth surfaces of the composite electrospun nanofibers even for nanofibers with concentration of 1 wt% FSWNT have been successfully prepared because of the high stability dispersion of FSWNTs. Moreover, with increasing the concentration of FSWNT in the PAN solution from 0 to 1 wt%, the average nanofibers diameter increased from 405 ± 54 nm to 488 ± 50 nm. The recorded spectra from FTIR were close to PAN nanofibers with peaks at 2243 cm^{-1} (CN stretch), 2932 cm^{-1} (CH_2 stretch), 1450 cm^{-1} (CH bend) and 1730 cm^{-1} (C=O stretch) wavenumbers. FTIR Spectroscopy and XRD studies showed that PAN/FSWNT nanofibers exhibited higher crystallinity compared to PAN nanofibers without FSWNT. The analysis of the microstructural properties of the composite nanofibers with 1wt% FSWNT revealed that they exhibit an enhanced crystallinity from 44% to 48%, and the crystallite size was decreased from 25.0 nm to 19.9 nm, as compared to pure PAN nanofibers. The results indicated that the embedded FSWNTs in the PAN nanofibers nucleated the growth of crystals.

Keywords:

polyacrylonitrile,
carbon nanotubes,
nanofibers,
morphology,
microstructure

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.abbasi@guilan.ac.ir

تعیین خواص شکل‌شناسی و ریزساختاری نانوالیاف کامپوزیت پلی‌آکریلونیتریل – نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره

فاطمه فرهادی^۱، مرجان عباسی^{۱*}، اکبر خداپرست حق^۱، کامیل نصوری^۲

۱- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۹۲/۷/۷، پذیرش: ۹۳/۳/۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و هفتم، شماره ۴،

صفحه ۲۶۷-۲۷۹، ۱۳۹۳

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در پژوهش حاضر، نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل (PAN) خالص و نیز نانوالیاف PAN تقویت شده با نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره عامل‌دار (FSWNT) با مقادیر مختلف تا مقدار ۱ wt% از FSWNT به وسیله فرایند الکتروریسی تولید شد. ساختار شیمیایی، شکل‌شناسی و ریزساختار نانوالیاف الکتروریسی شده با روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و پراش پرتو X (XRD) ارزیابی شد. نتایج SEM نشان داد، با ازدیاد غلظت FSWNT تغییر شکل نانوالیاف افزایش می‌یابد. نانوالیاف کامپوزیتی الکتروریسی شده تا مقدار ۱ wt% از FSWNT نیز با توجه به کیفیت بسیار مناسب پراکنش آن، دارای ساختار مطلوب و یکنواخت بودند. به‌طوری‌که با افزایش مقدار FSWNT در محلول PAN از ۰ به ۱ wt% متوسط قطر نانوالیاف از 54 ± 40.5 nm به 50 ± 48.8 nm افزایش یافت. در تمام طیف‌های FTIR برای نانوالیاف کامپوزیتی تولیدی پیک‌هایی در عدهای موجی 2243 cm^{-1} (مربوط به کشش گروه $C\equiv N$)، 2932 cm^{-1} (مربوط به کشش گروه CH_2)، 1450 cm^{-1} (مربوط به خمش گروه CH) و 1730 cm^{-1} (مربوط به کشش گروه $C=O$) همانند نانوالیاف PAN معمولی دیده می‌شود. نتایج طیف‌سنجی FTIR و مطالعات XRD نشان‌دهنده افزایش مقدار بلورینگی نانوالیاف PAN/FSWNT در مقایسه با نانوالیاف PAN خالص است. مطالعه خواص ریزساختاری نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ۱ wt% از FSWNT در مقایسه با نانوالیاف PAN خالص حاکی از افزایش مقدار بلورینگی از ۴۴٪ به ۴۸٪ و نیز کاهش اندازه بلور از ۲۵/۰ nm به ۱۹/۹ nm است. بنابراین، FSWNT به‌عنوان مناطق هسته‌گذار در ساختار نانوالیاف PAN عمل می‌کند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌آکریلونیتریل،
نانولوله‌های کربنی،
نانوالیاف،
شکل‌شناسی،
ریزساختار

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.abbasi@guilan.ac.ir

مقدمه

نانوالیاف به‌عنوان الیافی با توزیع قطری در محدوده چند تا چندصد نانومتر شناخته می‌شوند. در این مقیاس، الیاف دارای خواصی همانند سطح ویژه بزرگ و انعطاف‌پذیری زیاد نسبت به الیاف میکرومتری تهیه شده با روش‌های معمول ریسندگی همچون ترریسی و خشک‌ریسی هستند. برای تولید نانوالیاف از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. از میان این روش‌ها، الکتروریسی روشی ساده و متداول برای تولید نانوالیاف با ساختار پیوسته و مطلوب است. در این روش، محلول یا مذاب پلیمری هم‌زمان با تبخیر حلال در میدان الکتروستاتیک از رشته‌ساز خارج می‌شود و به شکل جت سیال کشیده شده و در نهایت به شکل لایه‌ای بی‌بافت روی جمع‌کننده فلزی جمع می‌شود [۱-۳]. عواملی که حین فرایند الکتروریسی روی شکل‌شناسی نانوالیاف اثرگذارند، شامل پارامترهای فرایندی همچون ولتاژ اعمالی، سرعت تغذیه محلول و فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده و نیز پارامترهای محلول از جمله وزن مولکولی پلیمر، گرانیوی، رسانایی الکتریکی، ثابت دی‌الکتریک و کشش سطحی محلول‌اند [۳-۵]. امروزه، نانوالیاف الکتروریسی شده در زمینه‌های مختلفی کاربرد دارند. برای مثال، می‌توان به ذخیره‌سازی هیدروژن، پیل سوختی، مهندسی بافت، سامانه‌های رهایش دارو، مهندسی محیط زیست، صنایع دفاعی، نانو کامپوزیت‌ها و فیلترکردن اشاره کرد [۶].

در روش الکتروریسی می‌توان ساختار نانوالیاف را با افزودن برخی مواد نانو ساختار برای حصول خواص مطلوب‌تر و نیز جدید اصلاح کرد. مواد افزودنی می‌توانند خواص و برهم‌کنش‌های درون محلول را تحت تأثیر قرار داده و روی قطر و شکل‌شناسی نانوالیاف اثر بگذارند. یکی از این نانومواد، نانولوله‌های کربنی (CNTs) هستند که خواص مکانیکی، گرمایی و نوری منحصر به فردی دارند و به‌عنوان تقویت‌کننده در نانوالیاف کامپوزیتی الکتروریسی شده استفاده می‌شوند [۷، ۸]. نانولوله‌های کربنی ساختار استوانه‌ای توخالی دارند که می‌توان آنها را به شکل صفحه‌های گرافنی لوله شده تصور کرده و به دو نوع تک‌دیواره (SWNT) و چنددیواره (MWNT) دسته‌بندی کرد. نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره نسبت به چنددیواره نسبت طول به قطر بیشتر و نیز سطح ویژه بیشتری دارند. از این رو، دارای توان کاربردی بیشتری هستند [۹]. افزودن این مواد، گرانیوی و رسانایی الکتریکی محلول پلیمری را تغییر می‌دهد و نیز می‌تواند روی خواص ریزساختاری و بلورینگی نانوالیاف تولیدی اثر بگذارد [۷]. خواص کامپوزیت‌های پلیمری حاوی CNT، به عوامل مختلفی نظیر برهم‌کنش بین پلیمر-CNT، درجه پراکنش، آرایش‌یافتگی، اندازه، شکل، نسبت حجمی و توزیع CNTها در ماتریس پلیمری بستگی دارد [۱۰].

نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت طول به قطر زیاد، سطح ویژه بزرگ، انعطاف‌پذیری زیاد و وجود نیروهای واندروالسی تمایل دارند، به شکل خوشه تجمع یابند. همین موضوع منجر به پراکنش ضعیف آنها در محیط مایع می‌شود [۱۱]. بنابراین مهم‌ترین چالش در استفاده از این مواد، غلبه بر تجمع و رسیدن به پراکنشی خوب در محلول پلیمری است [۱۲]. برای پراکنش نانولوله‌های کربنی دو روش کلی فیزیکی و شیمیایی به کار گرفته می‌شود. در روش‌های فیزیکی از مواد سطح‌فعالی همچون سدیم دودسیل سولفات (SDS) [۱۳] یا پلیمرهای پوشش‌دهنده نظیر پلی‌(وینیل پیرولیدون) (PVP) [۱۴] استفاده می‌شود. روش‌های شیمیایی نیز شامل اصلاح سطح یا عامل‌دار کردن با گروه‌های شیمیایی مختلف همچون هیدروکسیل (OH) و کربوکسیلیک اسید (COOH) برای پراکنش CNTها در محیط مایع و افزایش مقاومت آنها در برابر تجمع است [۱۱].

نانولوله‌های کربنی قابلیت پراکنش در بیش از ۲۵ نوع ماتریس پلیمری شامل پلیمرهای شبه‌بلوری، بی‌شکل، گرمانرم و گرماسخت را دارند [۱۵]. استفاده از CNTها به‌عنوان تقویت‌کننده در نانوالیاف پلیمری می‌تواند موجب بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، رسانایی الکتریکی و سایر خواص آنها نیز شود [۱۶].

در سال‌های اخیر، کامپوزیت‌های پلی‌آکریلونیتریل (PAN) حاوی CNT توجه زیادی را به خود جلب کرده است. پلی‌آکریلونیتریل پلیمر مهم شبه‌بلوری است که قابلیت برهم‌کنش قوی با CNT را دارد. این پلیمر به‌طور گسترده در تولید نانوالیاف الکتروریسی و نیز به‌عنوان پیش‌ماده، در تولید الیاف کربن استفاده می‌شود [۱۷-۲۰]. از این رو، در کار پیشین [۱۴] با استفاده از محلول پلیمری PAN حاوی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره پوشش داده شده با پلی‌(وینیل پیرولیدون) در حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) نانوالیاف پیوسته و مطلوب تولید و اثر شرایط پراکنش بر خواص مکانیکی نانوالیاف تولیدی بررسی شد. در پژوهش حاضر، از نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید (FSWNT) برای تهیه پراکنش پایدار و تولید نانوالیاف کامپوزیتی PAN استفاده و خواص شکل‌شناسی و ریزساختاری نانوالیاف حاصل مطالعه شد.

تجربی

مواد

پودر کوپلیمر پلی‌آکریلونیتریل (PAN) حاوی ۹۴/۶٪ مونومر آکریلونیتریل و ۵/۴٪ مونومر متیل آکریلات با متوسط وزن مولکولی

بلورینگی (CP) به روش FTIR را با معادله (۲) بیان کرد:

$$CP = \left(\frac{A_{2243}}{A_{1730} + A_{2243}} \right) \times 100 \quad (2)$$

بررسی بلورینگی و اندازه بلورها در نانوالیاف تولیدی با دستگاه پراش‌سنج پرتو X (XRD) مدل PW1840 ساخت Philips انجام شد. فاصله صفحات بلوری از معادله براگ مطابق معادله (۳) محاسبه شد [۲۲]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (3)$$

در این معادله، d_{hkl} فاصله صفحات با اندیس میلر (hkl)، λ طول موج پرتو X ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) و θ نیز نمایانگر زاویه پراش است. برای محاسبه اندازه بلور از روش شرر مطابق معادله (۴) استفاده شد [۲۲]:

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (4)$$

در این معادله، L_c اندازه بلور و β نیز نمایانگر پهنای پیک در نصف ارتفاع آن است. بدین منظور، از نرم‌افزار MDI Jade 6.1 استفاده شده است. درصد بلورینگی نمونه‌ها (X_c) نیز از معادله (۵) محاسبه شد [۲۳]:

$$X_c = \frac{I_c}{I_a + I_c} \times 100 \quad (5)$$

در این معادله، I_c و I_a به ترتیب مساحت بخش بلوری و بی‌شکل در طیف XRD است.

روش‌ها

تهیه پراکنش پایدار از FSWNT در حلال DMF

برای بهینه‌سازی زمان پراکنش FSWNT در حلال DMF، از طیف‌سنج UV-Vis مدل Cintra 10 استفاده شد. برای انجام این آزمون چهار محلول حاوی ۱٪ وزنی از نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده درون حلال DMF آماده شدند. سپس، این محلول‌ها به ترتیب در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min با دستگاه فراصوت کائوده مدل HD3100 در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند. برای بررسی زمان مطلوب در فرایند فراصوت‌دهی، محلول‌ها درون سلول کوارتز ریخته و جذب آنها در محدوده طول موج ۷۰۰-۲۰۰ nm بررسی شد. از سلول حاوی حلال DMF به‌عنوان نمونه مرجع استفاده شد. همچنین، برای بررسی پایداری پراکنش در زمان بهینه به‌دست آمده دو محلول

وزنی ۱۰۰۰۰۰ g/mol از شرکت پلی‌آکریل اصفهان به‌عنوان پلیمر در تولید نانوالیاف استفاده شده است. نانولوله کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده با کربوکسیلیک اسید (FSWNT) با قطر ۲-۱ nm، طول ۳۰ μm و خلوص ۹۰٪ حاوی گروه COOH به مقدار ۲/۷۳٪ وزنی با سطح ویژه ۳۸۰ m^2/g از شرکت Nuterino تهیه شد. حلال N,N-دی‌متیل فرمامید (DMF) با خلوص بیش از ۹۹٪ تهیه شده از شرکت Merck آلمان به‌عنوان حلال پلی‌آکریلونیتریل استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای تعیین گرانشی محلول‌های پلیمری از گرانشی‌سنج Brookfield مدل DVII ساخت آمریکا استفاده شد. برای اندازه‌گیری گرانشی تمام نمونه‌ها، اسپیندل شماره ۴ و نیز سرعت ۲۰ rpm به‌کار گرفته شد. نتایج برحسب سانتی‌پواز (cP) بیان شده‌اند. رسانایی الکتریکی محلول‌ها با رسانایی‌سنج Jenway ساخت آلمان اندازه‌گیری و نتایج برحسب $\mu\text{S}/\text{cm}$ بیان شده‌اند. مقادیر گرانشی و رسانایی الکتریکی برای هر محلول ۵ مرتبه تکرار و مقادیر میانگین آنها گزارش شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL-30 ساخت شرکت Philips برای بررسی شکل‌شناسی نانوالیاف تولیدی استفاده شد. قطر نانوالیاف با نرم‌افزار Image J معین شد. برای به‌دست آوردن قطر نانوالیاف، قطر ۱۰۰ نقطه مختلف از الیاف اندازه‌گیری و با استفاده از آن میانگین (d)، انحراف معیار (Std) و ضریب تغییرات (CV/٪) محاسبه شد. معنی‌دار بودن مقایسه میانگین‌ها با تحلیل واریانس و نیز آزمون شفه در سطح اطمینان ۹۵٪ با نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۷ انجام شد.

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) مدل 560F ساخت شرکت Nicolet برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی به‌کار گرفته شد. تحلیل نتایج حاصل از FTIR با نرم‌افزار OMNIC انجام شد. با استفاده از نتایج این آزمون می‌توان شاخص بلورینگی (CF) نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل را به‌دست آورد. Causin و همکاران [۲۱] این روش را برای اولین بار مطابق معادله (۱) مطرح کردند:

$$CF = \frac{A_{1730}}{A_{2243}} \quad (1)$$

در این معادله، A_{1730} مساحت زیر منحنی مربوط به پیک گروه کربونیل در عدد موجی 1730 cm^{-1} و نیز A_{2243} نمایانگر مساحت زیر منحنی پیک گروه نیتریل با عدد موجی 2240 cm^{-1} است. با افزایش شاخص بلورینگی محاسبه شده به روش FTIR با معادله (۱) مقدار بلورینگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد. درواقع، این پارامتر از نظر مقداری رابطه عکس با مقدار بلورینگی دارد [۲۱]. بنابراین، می‌توان درصد

جدول ۱- نسبت‌های وزنی FSWNT برای تولید نانوالیاف.

کد نمونه	در ۱۰ mL حلال DMF		مقدار FSWNT در نانوالیاف (wt.%)	گرانروی محلول‌های پلیمری (cP)	رسانایی الکتریکی محلول‌های پلیمری ($\mu\text{S/cm}$)
	FSWNT (mg)	PAN (mg)			
FSWNT-0	۰	۱۲۰۰	۰	$419/9 \pm 11/4$	$0/38 \pm 0/02$
FSWNT-0.5	۶	۱۱۹۴	۰/۵	$448/1 \pm 17/6$	$1/12 \pm 0/07$
FSWNT-1	۱۲	۱۱۸۸	۱	$467/5 \pm 14/2$	$2/53 \pm 0/05$

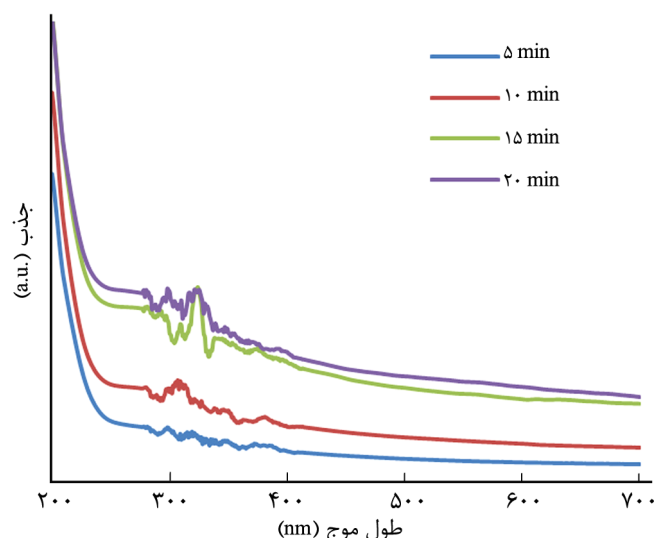
الکتروریسی

برای تولید نانوالیاف از پمپ تغذیه‌کننده سرنگی مدل N1235 استفاده شد. نمای کلی دستگاه الکتروریسی استفاده شده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. پس از بررسی‌های اولیه برای الکتروریسی نانوالیاف یکنواخت از محلول‌های پلیمری ولتاژ اعمالی ۸ kV، سرعت تغذیه $1/5 \mu\text{L/min}$ و فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده ۱۵ cm با استفاده از سوزن ۲۲G به‌عنوان شرایط بهینه برای فرایند الکتروریسی انتخاب شدند.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی پراکنش FSWNT در حلال DMF

همان‌طور که گفته شد، CNTها باید به‌خوبی در حلال استفاده شده در فرایند الکتروریسی پراکنده شوند تا بتوان نانوالیاف کامپوزیتی با

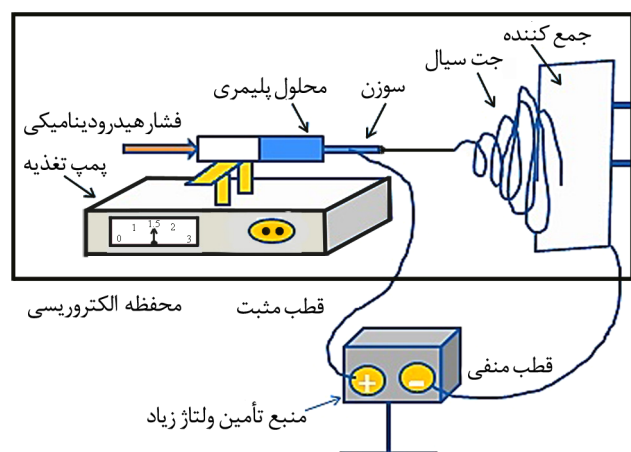


شکل ۲- طیف‌های جذب امواج فرابنفش - نور مرئی محلول نانولوله‌های کربنی عامل‌دار در حلال دی‌متیل فراماید در زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min فراصوت‌دهی.

حاوی FSWNT به مقدارهای ۶ و ۱۲ mg در ۱۰ mL حلال DMF (با توجه به مقادیر FSWNT گفته شده در جدول ۱ برای تولید محلول‌های الکتروریسی) به مدت ۱۵ min در معرض امواج فراصوت قرار گرفتند. سپس، نمونه‌ها بدون حرکت در مکانی ثابت قرار داده شدند. با استفاده از عکس‌های گرفته شده با دوربین رقمی، پایداری این محلول‌ها در فواصل زمانی مختلف تا یک‌ماه پس از عملیات بررسی شد.

تهیه محلول‌های الکتروریسی

با توجه به کارهای پیشین [۲۴،۲۵] محلول‌های پلیمری با غلظت w/v% ۱۲ در حلال دی‌متیل فراماید به‌عنوان غلظت بهینه پلی‌آکریلونیتریل برای الکتروریسی انتخاب شد. تهیه محلول‌های پلیمری در دو مرحله انجام شد. در مرحله نخست، مقدار مشخصی از نانولوله‌های کربنی (مطابق مقادیر جدول ۱) درون ۱۰ mL حلال دی‌متیل فراماید ریخته و با دستگاه فراصوت‌دهی با توجه به زمان بهینه پراکنش (۱۵ min)، در معرض فراصوت‌دهی قرار داده شد تا پراکنشی پایدار ایجاد شود. در مرحله دوم، مقدار لازم از پلی‌آکریلونیتریل به محلول به‌دست آمده از مرحله اول اضافه شد و در دمای محیط به مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلولی همگن برای الکتروریسی ایجاد شود.



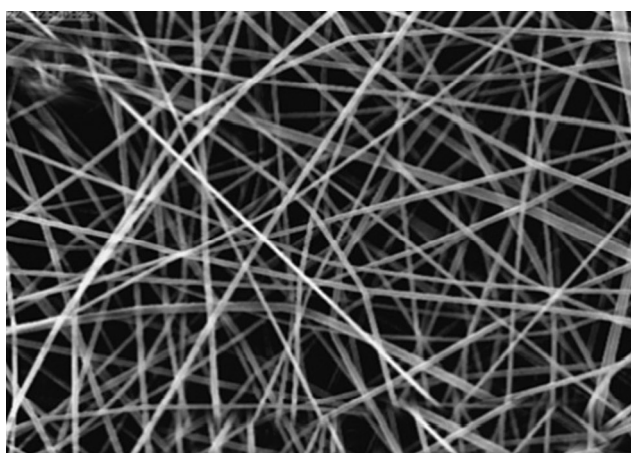
شکل ۱- طرح کلی دستگاه الکتروریسی استفاده شده در پژوهش حاضر.

خواص مطلوب تولید کرد. پراکنش با امواج فراصوت روشی معمول برای پراکندن CNTها در حلال‌های آلی است. با این حال اگر زمان عملیات طولانی باشد، موجب آسیب دیدن CNTها و کوتاه شدن طول آنها می‌شود و خواص مطلوب آنها کاهش می‌یابد [۱۸]. با استفاده از نتایج حاصل از طیف‌نورسنجی مرئی-فرابنفش می‌توان شرایط پراکنش را بهینه‌سازی کرد [۲۶]. نتایج روش طیف‌نورسنجی مرئی-فرابنفش به شکل طیف‌های جذبی برای زمان‌های فراصوت‌دهی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ min در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشخص است، جذب در تمام محدوده طول موج ۲۰۰-۷۰۰ nm با ازدیاد زمان فراصوت‌دهی، افزایش یافته است. البته پس از زمان ۱۵ min فراصوت‌دهی، با افزایش زمان به ۲۰ min مقدار جذب تقریباً بدون تغییر مانده است. دلیل این است که پس از ۱۵ min بیشترین مقدار پراکنش CNTها در حلال DMF اتفاق افتاده و محلول اشباع شده است و افزایش بیشتر زمان فراصوت‌دهی می‌تواند منجر

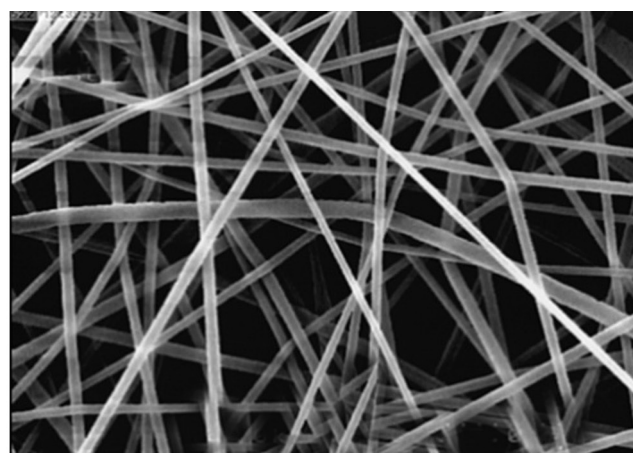


(الف) (ب)

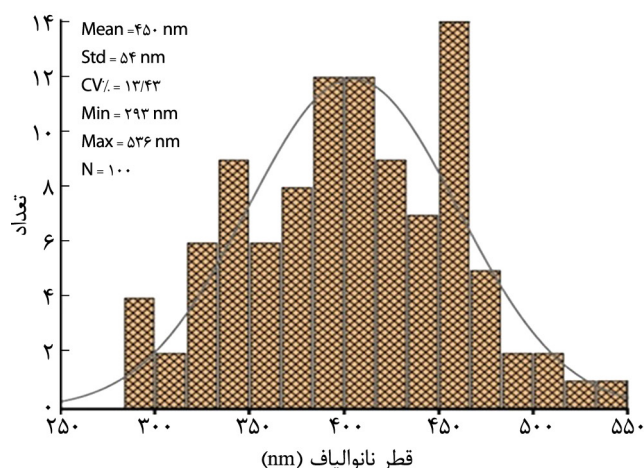
شکل ۳- پایداری پراکنش محلول FSWNT در DMF: (الف) ۱ h و (ب) یک‌ماه پس از فراصوت‌دهی.



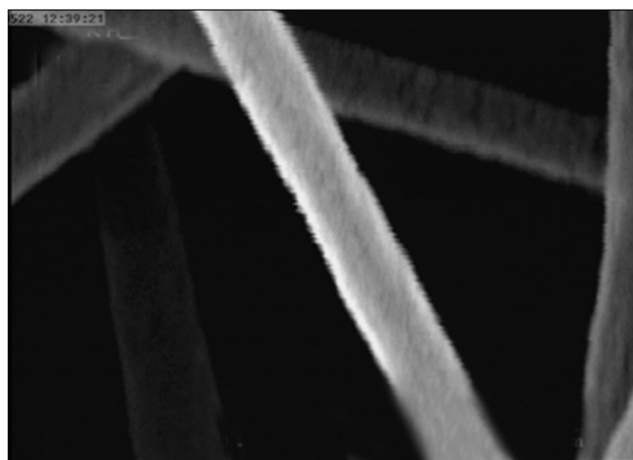
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

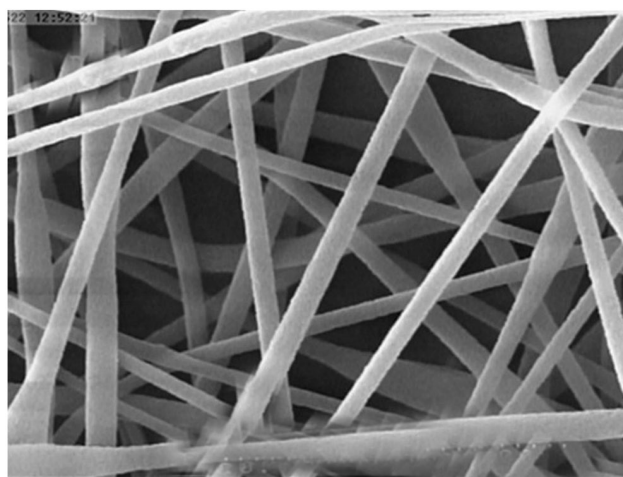
شکل ۴- (الف)، (ب) و (ج) تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل خالص (FSWNT-0) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف و (د) توزیع قطری نانوالیاف.

عامل‌دار شده با گروه‌های کربوکسیلیک اسید می‌توان مطابق با دافعه بین گروه‌های COOH ، در حلال مدنظر به پراکنش پایدار برای مدت‌های طولانی دست یافت.

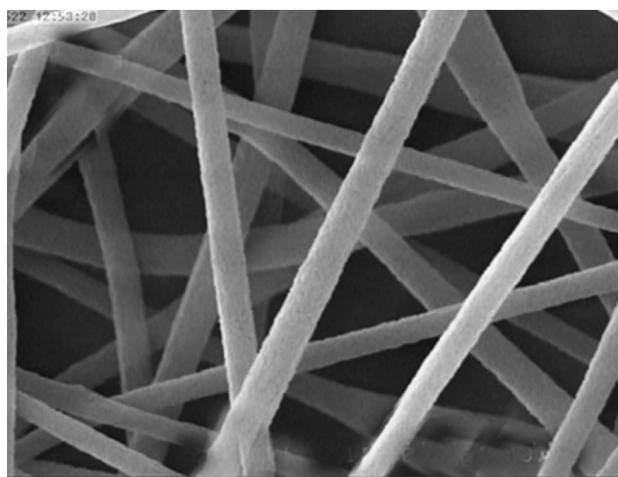
شکل‌شناسی و قطر نانوالیاف کامپوزیتی

در شکل ۴ تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل خالص (FSWNT-0) در غلظت ۱۲ w/v٪ با بزرگ‌نمایی‌های مختلف همراه با توزیع قطری آن نشان داده شده است. همان‌طور که از تصویر مشخص است، نانوالیاف کاملاً یکنواخت و پیوسته بوده و هیچ نقص ساختاری در آنها وجود ندارد. متوسط قطر نانوالیاف در این شرایط، $405 \pm 54 \text{ nm}$ با ضریب تغییرات ۱۳/۴۳٪ است. در شکل ۵ نیز تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف حاوی ۰/۵٪ وزنی نانولوله کربنی (FSWNT-0.5) در سه بزرگ‌نمایی مختلف به همراه توزیع قطری نانوالیاف نشان

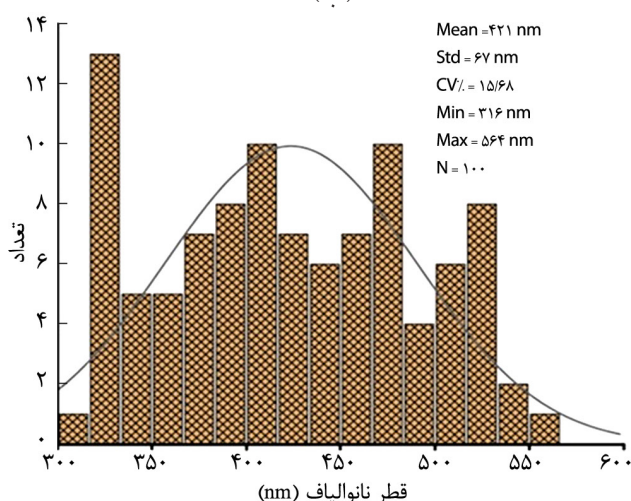
به کاهش طول CNTها شود [۱۸]. از این‌رو، زمان بهینه برای پراکنش FSWNT در حلال دی‌متیل فرمامید ۱۵ min به‌دست آمد. برای بررسی پایداری پراکنش نانولوله‌های کربنی برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی، محلول‌های حاوی ۰/۵ و ۱٪ وزنی از FSWNT به مدت یک‌ماه مورد آزمون قرار گرفتند که نتایج مربوط به تصاویر محلول‌های پراکنش، ۱ h و نیز یک‌ماه پس از فراصوت‌دهی در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر پس از گذشت یک‌ماه هیچ ته‌نشینی FSWNT مشاهده نشد و محلول به‌طور کامل پایدار بود. چالش اساسی پراکنش CNTها در محلول‌های پلیمری، به دلیل سطح ویژه زیاد و نیز نیروهای جاذبه و اندروالسی بین CNTهاست که می‌تواند منجر به ته‌نشینی آنها شود [۱۴]. بنابراین، شرایط رسیدن به پراکنشی پایدار برای مدت‌های طولانی در تولید کامپوزیت‌های پلیمری، بسیار مهم و نیز دشوار است. با استفاده از نانولوله‌های کربنی



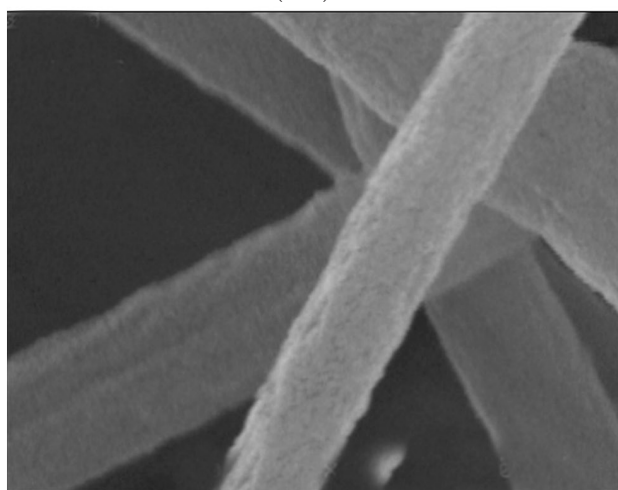
(ب)



(الف)



(د)



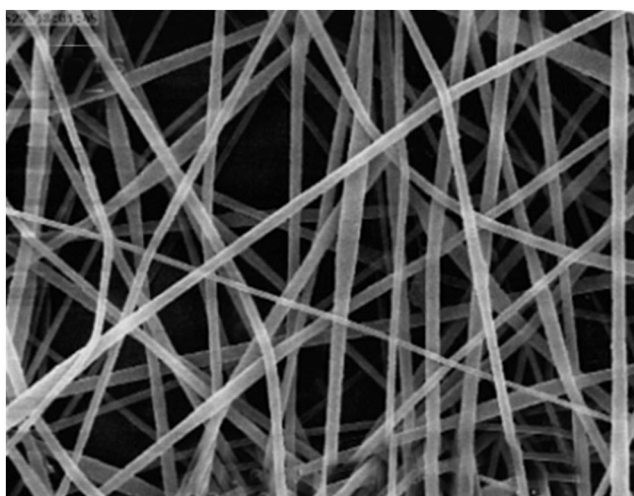
(ج)

شکل ۵- (الف)، (ب) و (ج) تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل حاوی ۰/۵٪ وزنی نانولوله کربنی (FSWNT-0.5) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف و (د) توزیع قطری نانوالیاف.

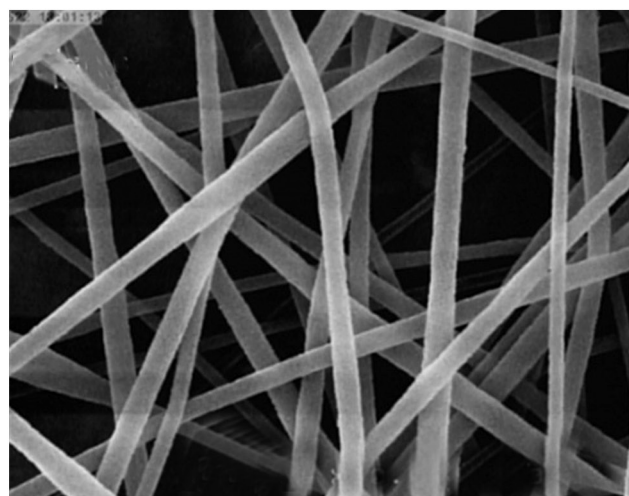
مقایسه با نانوالیاف FSWNT-0.5 زیاد شده و به مقدار 488 ± 50 nm با ضریب تغییرات $10/23\%$ افزایش یافته است. گفتنی است، تحلیل واریانس و نیز آزمون شفه حاکی از معنادار بودن افزایش FSWNT در تمام سطوح بررسی شده روی قطر نانوالیاف بود. با توجه به این موضوع به‌طور کامل مشخص است، افزایش FSWNT به محلول پلیمری PAN/DMF سبب افزایش قطر نانوالیاف به شکل بسیار محسوسی شده است.

با توجه به نتایج بیان شده در جدول ۱، افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی در محلول‌های پلیمری منجر به افزایش رسانایی الکتریکی محلول پلیمری شده و در نتیجه جریان الکتریکی بزرگ‌تری در طول فرایند الکتروریسی در جت سیال ایجاد می‌شود. بنابراین، با افزایش انباشتگی بار بر نیروهای چسبندگی غلبه شده و نیروهای دافعه بارهای

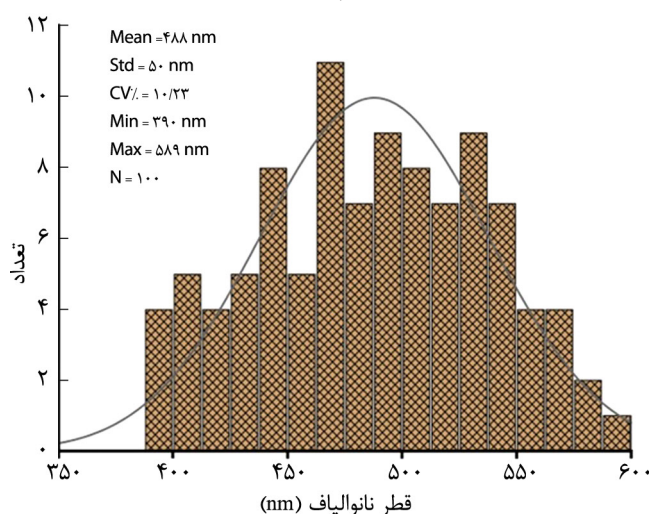
داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش FSWNT، ساختار نانوالیاف مطلوب و بدون نقص ساختاری است. البته با توجه به تصاویر می‌توان گفت، مقداری سطح نانوالیاف زبرتر شده است. متوسط قطر نانوالیاف کامپوزیتی FSWNT-0.5 در مقایسه با نانوالیاف خالص زیاد شده و به مقدار 421 ± 67 nm با ضریب تغییرات $15/68\%$ افزایش یافته است. در نهایت، در شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف حاوی 1% وزنی نانولوله کربنی (FSWNT-1) با سه بزرگ‌نمایی مختلف به همراه توزیع قطری نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش بیشتر FSWNT، ساختار نانوالیاف همچنان پیوسته و بدون هر نوع نقص ساختاری است. البته مقدار زبری سطح نانوالیاف نیز نسبت به نانوالیاف FSWNT-0.5 بیشتر شده است. متوسط قطر نانوالیاف کامپوزیتی FSWNT-1 در



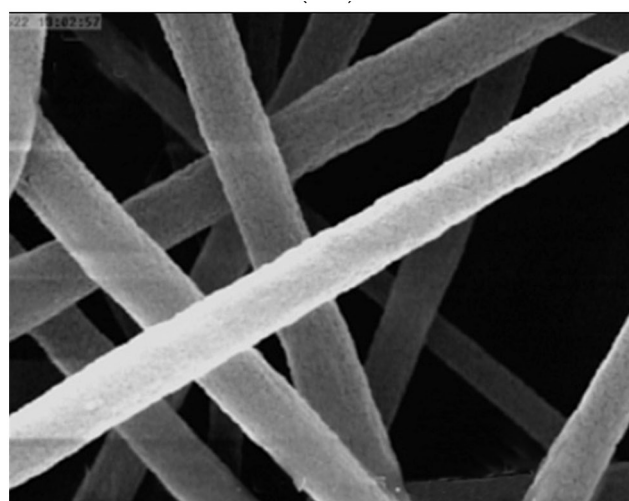
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۶- (الف)، (ب) و (ج) تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل حاوی 1% وزنی نانولوله کربنی (FSWNT-1) در بزرگ‌نمایی‌های مختلف و (د) توزیع قطری نانوالیاف.

جدول ۲- مقادیر شاخص و درصد بلورینگی نانوالیاف کامپوزیتی حاوی نانولوله کربنی محاسبه شده با آزمون FTIR.

کد نمونه	A_{1730}	A_{2243}	شاخص بلورینگی	مقدار بلورینگی (%)
FSWNT-0	۱۰/۶۶	۵/۷۳	۱/۸۶	۳۵
FSWNT-0.5	۳/۶۳	۲/۷۴	۱/۳۳	۴۳
FSWNT-1	۲/۲۸	۱/۹۱	۱/۱۹	۴۶

آلیفاتیک (خمشی) و 2932 cm^{-1} مربوط به گروه CH_2 آلیفاتیک (کششی) مشاهده می‌شوند [۳۲]. شاخص بلورینگی به وسیله FTIR را می‌توان به شکل نسبت سطح زیرمنحنی پیک گروه کربونیل به گروه نیتریل تعریف کرد. این شاخص را می‌توان به‌عنوان معیاری برای مقایسه مقدار بلورینگی نسبی به‌شمار آورد، به‌طوری که با افزایش این شاخص، درجه بلورینگی کاهش می‌یابد [۲۱]. مقادیر این شاخص برای نانوالیاف تولیدی محاسبه شده و در جدول ۲ آمده است. باید توجه داشت، از روش FTIR فقط می‌توان برای بررسی بلورینگی در کوپلیم PAN حاوی کومونومر متیل آکریلات یا آکریلیک اسید استفاده کرد. در کوپلیم PAN حاوی این کومونومرها گروه‌های کربوکسیلیک باعث فاصله زنجیرها شده و از مقدار بلورینگی می‌کاهند [۳۳].

نتایج جدول ۲ حاکی از افزایش مقدار بلورینگی نانوالیاف با افزایش مقدار FSWNT در آنهاست. با توجه به نتایج، درصد بلورینگی نانوالیاف PAN خالص در حدود ۳۵٪ بوده و این مقدار در نانوالیاف حاوی ۰/۵٪ وزنی FSWNT به ۴۳٪ و در نمونه نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ۱٪ وزنی FSWNT به ۴۶٪ افزایش یافته است. البته، درصد بلورینگی محاسبه شده به روش FTIR نمی‌تواند پارامتری کاربردی به‌شمار آید و تنها معیاری برای مقایسه مقدار بلورینگی نانوالیاف PAN است.

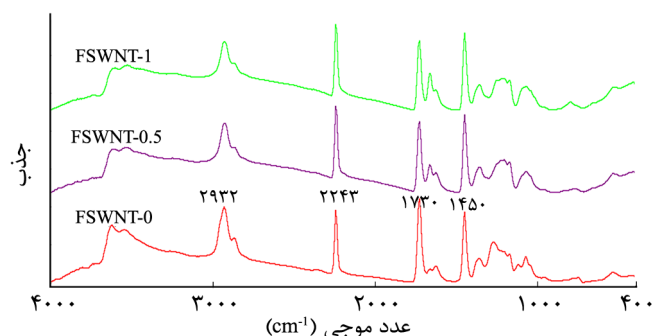
درباره ساختار بلوری PAN دو نظریه کلی وجود دارد. در سال‌های اولیه برای PAN ساختار بلوری ارتورومبیک را متصور بودند و زاویه پراش 17° را به صفحه (۲۰۰) و زاویه 29° را نیز به صفحه (۲۰۱) نسبت می‌دادند. البته در حال حاضر، با آزمون‌های دقیق‌تر ساختار PAN را به شکل شش‌وجهی به‌دست آورده‌اند و زاویه پراش در اطراف 17° را مربوط به صفحه (۱۰۰) و 29° را مربوط به صفحه (۱۱۰) می‌دانند [۳۳]. در شکل ۸ الگوهای XRD فیلم و نانوالیاف PAN خالص و نیز نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ۱٪ وزنی نانولوله‌های کربنی نشان داده شده است. مقادیر زاویه‌های پراش، فاصله صفحه‌های بلوری و نیز بلورینگی نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است. در

انباشته شده میان نانوالیاف، تشدید می‌شود. درنتیجه، سرعت فرایند الکتروریسی می‌تواند افزایش یابد و جت سیال زمان کافی برای کشیده‌شدن مطلوب به وسیله ناپایداری‌های خمشی را ندارد. به همین دلیل، قطر نانوالیاف تولیدی می‌تواند با ازدیاد مقدار نانولوله کربنی در محلول به مقدار قابل توجهی افزایش یابد [۲۷، ۲۸]. از سوی دیگر، ازدیاد نانولوله‌های کربنی می‌تواند منجر به افزایش گرانیروی محلول پلیمری و درنتیجه ازدیاد نیروی گرانیوکشسانی در فرایند الکتروریسی شود و قطر نانوالیاف کامپوزیتی را افزایش دهد [۲۹-۳۱].

تولید نانوالیاف کامپوزیتی PAN حاوی FSWNT با ساختار یکنواخت و پیوسته را می‌توان به شرایط بسیار مناسب پراکنش FSWNT در محلول‌های پلیمری نسبت داد. در سامانه کامپوزیتی PAN/CNT پایداری پراکنش ایجاد شده با دو نیروی کلی نیروهای جاذبه و اندروالسی بین نانولوله‌های کربنی و برهم‌کنش بین گروه‌های نیتریل در پلیمر PAN با الکترون‌های π در CNT معین می‌شود [۸]. اگر برهم‌کنش‌های نوع دوم بیشتر از نوع اول باشد، آنگاه می‌توان دستیابی به پراکنشی قابل اطمینان را انتظار داشت. البته، در FSWNT به دلیل وجود گروه‌های COOH ، می‌توان افزایش بیشتر نیروهای یافت. افزون بر این، با جای‌دادن FSWNT در ماتریس پلیمر PAN به روش الکتروریسی و تولید نانوالیاف کامپوزیتی برهم‌کنشی قوی‌تر بین PAN و FSWNT ایجاد شده که منجر به آرایش‌یافتگی بیشتر زنجیرهای PAN در ساختار نانوالیاف می‌شود [۲۰].

ساختار بلوری نانوالیاف کامپوزیتی

نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR نانوالیاف در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، پیک‌هایی در عددهای موجی 2243 cm^{-1} مربوط به گروه نیتریل (کششی)، 1730 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل (کششی)، 1450 cm^{-1} مربوط به گروه CH_2

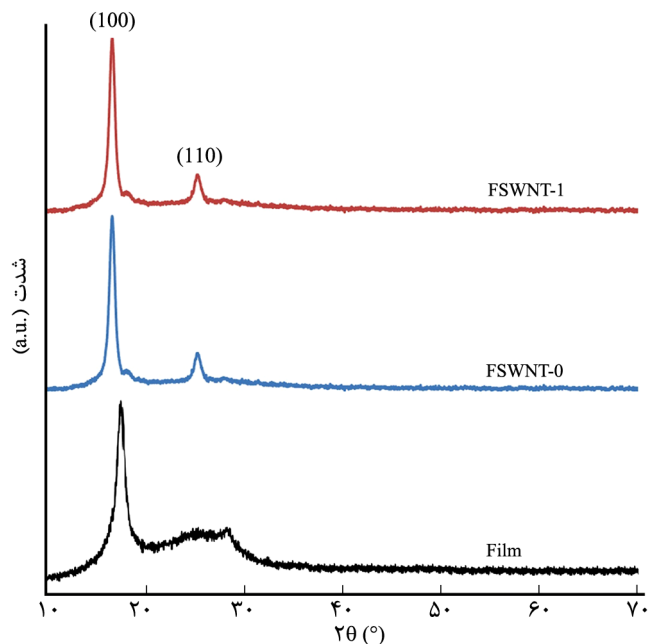


شکل ۷- طیف‌های FTIR نانوالیاف حاوی مقادیر ۰، ۰/۵ و ۱٪ وزنی نانولوله‌های کربنی عامل‌دار.

میلها باید ۶ Å باشد [۳۳]، بنابراین می‌توان بیان کرد، ساختار فیلم PAN (بدون عملیات کششی) دارای ساختار شش‌وجهی کامل در مناطق بلوری است. در حالی که در نانوالیاف PAN خالص این مقدار به ۶/۱° و در نانوالیاف کامپوزیتی حاوی ۱٪ وزنی نانولوله کربنی به مقدار ۶/۳° رسیده است که حاکی از افزایش مقدار دافعه بین گروه‌های نیتریل زنجیرها به سبب مقدار کشش زیاد جت سیال حین فرایند الکتروریسی است. سایر بررسی‌ها نیز نشان می‌دهد، افزودن نانولوله کربنی تک‌دیواره موقعیت پیک پراش پرتو X را به سمت زاویه‌های کوچک‌تر منتقل می‌کند [۳۵].

در شکل‌گیری مناطق بلوری در زنجیر پلیمر حین فرایند الکتروریسی باید به دو پدیده توجه کرد. نخست اینکه، حین فرایند الکتروریسی مقدار کشش وارد بر جت سیال در مناطق ناپایداری خمشی بسیار زیاد است که می‌تواند منجر به افزایش مقدار بلورینگی نانوالیاف شود. دیگر اینکه، برای ایجاد مناطق بلوری به زمان مناسب نیاز است، زیرا زمان آسایش زنجیرهای پلیمری زیاد بوده و ایجاد مناطق بلوری نیازمند زمان بیشتری است. با توجه به نتایج به‌دست آمده و مقادیر بلورینگی نانوالیاف می‌توان بیان کرد، سازوکار اول غالب است و سبب می‌شود، درصد بلورینگی در نانوالیاف PAN خالص ۴۴٪ در مقایسه با مقدار ۳۱٪ برای فیلم به‌دست آید. در نانوالیاف کامپوزیتی این مقدار به ۴۸٪ افزایش یافته است، زیرا CNTها در مقادیر کم می‌توانند به‌عنوان مناطق هسته‌گذار برای ایجاد بلورینگی عمل کنند. مقدار L_c/d_{100} نشان‌دهنده مقدار آرایش‌یافتگی بلورها در ساختار PAN است.

نانوالیاف مقدار آرایش‌یافتگی بیشتری نسبت به فیلم پلیمری دارند و این نیز به علت کشش زیاد حین فرایند الکتروریسی است. نانوالیاف FSWNT-0 نسبت به FSWNT-1 مقدار آرایش‌یافتگی بیشتری دارند (۴۷/۱۰ در مقایسه با ۳۶/۵۹) که با توجه به متوسط قطر نانوالیاف تولیدی برای FSWNT-0 (405 ± 54 nm) در مقایسه با FSWNT-1 (488 ± 50 nm) می‌توان بیان کرد، مقدار کشش نانوالیاف FSWNT-0 نسبت به FSWNT-1 زیادتر است و در نتیجه مقدار آرایش‌یافتگی زنجیرها در آن نیز باید بیشتر باشد. با توجه به مقادیر اندازه بلور می‌توان بیان کرد، در فیلم PAN



شکل ۸- الگوهای XRD فیلم PAN و نانوالیاف FSWNT-0 و FSWNT-1

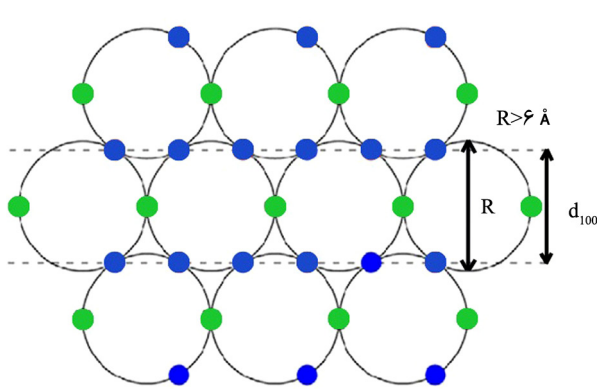
الگوی XRD فیلم پلی‌آکریلونیتریل دو زاویه پراش در زاویه‌های ۱۷/۱ و ۲۹/۱° مشاهده می‌شود، در حالی که این مقادیر برای نانوالیاف PAN خالص به ۱۶/۷ و ۲۵/۳° کاهش یافته و در نانوالیاف PAN حاوی ۱٪ وزنی نانولوله کربنی به ۱۶/۳ و ۲۴/۶° رسیده است. این پدیده نشان‌دهنده افزایش فاصله صفحه‌های بلوری از یکدیگر در نانوالیاف کامپوزیتی نسبت به نانوالیاف خالص و فیلم PAN است. بخش بلوری PAN دارای ساختار مارپیچی به شکل میله‌هایی در کنار یکدیگر است. با d_{100} می‌توان اندازه قطر میله‌ها (R) را از معادله (۶) محاسبه کرد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، قطر میله‌ها از مقدار فاصله صفحه‌های بلوری بزرگ‌تر بوده و این نیز به علت دافعه دوقطبی- دوقطبی گروه‌های نیتریل است [۳۴]:

$$R = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (6)$$

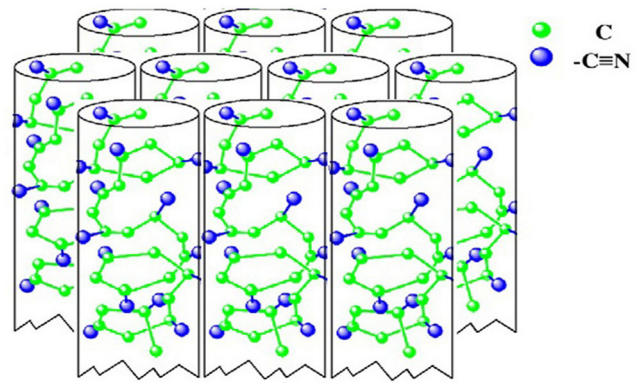
با توجه به اینکه در PAN با ساختار شش‌وجهی کامل مقدار قطر

جدول ۳- پارامترهای به‌دست آمده از نتایج XRD برای نانوالیاف.

نمونه	$2\theta_{100}$	$2\theta_{110}$	d_{100} (Å)	d_{110} (Å)	R (Å)	L_c (nm)	L_c/d_{100}	مقدار بلورینگی (%)
فیلم	۱۷/۱	۲۹/۱	۵/۱۸۵	۳/۰۵۸	۶/۰	۶/۷	۱۲/۹۲	۳۱
FSWNT-0	۱۶/۷	۲۵/۳	۵/۳۰۸	۳/۵۲۰	۶/۱	۲۵/۰	۴۷/۱۰	۴۴
FSWNT-1	۱۶/۳	۲۴/۶	۵/۴۳۸	۳/۶۱۹	۶/۳	۱۹/۹	۳۶/۵۹	۴۸



(ب)



(الف)

شکل ۹- ساختار بلوری نانوالیاف پلی‌آکریلونیتریل: (الف) ساختار طولی میله‌های شش‌وجهی و (ب) نمای عرضی از شکل میله‌ها.

نانولوله‌های کربنی افزون بر تغییرات شکل‌شناسی نانوالیاف PAN، قابلیت تغییر ریزساختار نانوالیاف را نیز دارند. با در نظر گرفتن نتایج حاصل از الگوهای XRD نانوالیاف می‌توان ساختار بلوری نانوالیاف PAN را مطابق شکل ۹ فرض کرد که در آن بلورهای PAN مارپیچ به شکل میله‌هایی با قطر بزرگ‌تر از ۶ Å در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند.

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌آکریلونیتریل حاوی نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره عامل‌دار شده با گروه شیمیایی کربوکسیلیک اسید تا مقدار ۱٪ وزنی، با موفقیت به روش الکتروریسی تولید شدند. نانولوله‌های کربنی عامل‌دار شده با گروه COOH می‌توانند بدون وجود هیچ افزودنی دیگری به حالت پایدار در حلال DMF پراکنده شوند. به‌طوری که پس از گذشت چند ماه هیچ ته‌نشینی در محلول‌ها دیده نشد. نتایج SEM نشان داد، FSWNT به‌خوبی در ماتریس PAN پراکنده شده و نانوالیاف یکنواخت و بدون نقص ساختاری تولید شوند که این افزایش در قطر نانوالیاف را می‌توان به افزایش گرانی و رسانایی الکتریکی محلول مربوط دانست. نتایج FTIR نشان داد، در درصدهای کم از FSWNT، تغییر خاصی در موقعیت پیک‌های PAN ایجاد نشده و فقط ارتفاع پیک‌ها تغییر کرده است. نتایج XRD حاکی از این است که وجود FSWNT حتی در مقادیر کم نیز بر ساختار بلوری PAN، اثر گذاشته و درصد بلورینگی و اندازه بلور آن را تغییر داده است.

اندازه بلورها کوچک است. ولی، در نانوالیاف این پارامتر تا حدود ۴ برابر افزایش یافته که نشان‌دهنده رشد بسیار زیاد بلور حین فرایند الکتروریسی است. البته با افزایش ۱٪ وزنی FSWNT به ساختار نانوالیاف PAN اندازه بلور از مقدار ۲۵ nm به ۱۹/۹ nm کاهش یافته است. به‌عبارتی، FSWNT شکل بلوری نانوالیاف PAN را تغییر داده و اندازه بلورها را کاهش داده است. این کاهش اندازه بلور در الیاف PAN در مجاورت نانولوله‌های کربنی برای الیاف تهیه شده به روش ژل‌ریسی نیز گزارش شده است [۳۶].

درواقع، نانولوله‌های کربنی اطراف بلورهای PAN قرار گرفته و از بزرگ‌تر شدن اندازه بلورها جلوگیری می‌کند. ولی، با توجه به نقش آنها به‌عنوان مراکز هسته‌گذار سبب افزایش درصد بلورینگی نانوالیاف شده است. با استفاده از مقادیر فاصله صفحه‌های بلوری d_{100} و d_{110} می‌توان مقدار کامل بودن شبکه شش‌وجهی در ساختار بلوری PAN را مطابق معادله (۷) محاسبه کرد [۳۳]:

$$\gamma = 2 \arctan \left(\frac{d_{100}}{d_{110}} \right) \quad (۷)$$

در این معادله، γ نمایانگر زاویه شش‌وجهی است که باید برابر با ۱۲۰° باشد. به عبارت دیگر، نسبت d_{100}/d_{110} در ساختار شش‌وجهی کامل برابر با $\sqrt{3}$ است [۳۴]. با توجه به مقادیر موجود در جدول ۳ مقدار زاویه شش‌وجهی برای فیلم PAN برابر ۱۲۰° است. در حالی که این مقادیر، برای نانوالیاف FSWNT-0 و FSWNT-1 به حدود ۱۲۴° افزایش یافته که نشان‌دهنده دافعه بیشتر زنجیرهای پلیمری در نانوالیاف نسبت به ساختار فیلم است. بنابراین، با توجه به مطالعه شکل‌شناسی و ریزساختار نانوالیاف PAN حاوی FSWNT می‌توان بیان کرد،

مراجع

- Huang Z.M. and Zhang Y.Z., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **6**, 2223-2253, 2003.
- Jarusuwannapoom T., Hongrojjanawiwat T., Jitjaicham S., Wannatong L., Nithitanakul M., Pattamaprom C., Koombhongse P., Rangkupan R., and Supaphol P., Effect of Solvents on Electrospinnability Polystyrene Solutions and Morphological Appearance of Resulting Electrospun Polystyrene Fibers, *Eur. Polym. J.*, **41**, 409-421, 2005.
- Rostamloo M., Nouri M., and Mokhtari J., Effect of Nanoclay on the Electrospinning of Poly(ϵ -caprolactone), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 231-240, 2011.
- Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., and Park W.H., The Effects of Solution Properties and Polyelectrolyte on Electrospinning of Ultrafine Poly(ethylene oxide) Fibers, *Polymer*, **45**, 2959-2966, 2004.
- Hadi Z., Dabirian F., Safi S., Zojajian A., and Firoozi M., Fabrication of Aligned Nanofibers by Manipulated Rotating Drum Method and Studying the Effective Parameters on Fibers Alignment by Image Processing, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 339-350, 2013.
- Salimbeygi G., Nasouri K., and Shoushtari A.M., Effect of Solution Concentration on Poly(vinyl alcohol) Nanofibers Structure, *J. New Mater.*, **3**, 21-33, 2013.
- Heikkila P. and Harlin A., Electrospinning of Polyacrylonitrile (PAN) Solution: Effect of Conductive Additive and Filler on the Process, *Polym. Lett.*, **3**, 437-445, 2009.
- Pilehrood M.K., Heikkila P., and Harlin A., Preparation of Carbon Nanotube Embedded in Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibre Composites by Electrospinning Process, *AUTEX Res. J.*, **12**, 1-6, 2012.
- Zhang M. and Li J., Carbon Nanotube in Different Shapes, *Mater. Today*, **12**, 12-18, 2009.
- Maitra T., Sharma S., Srivastava A., Cho Y.K., Madou M., and Sharma A., Improved Graphitization and Electrical Conductivity of Suspended Carbon Nanofibers Derived from Carbon Nanotube/Polyacrylonitrile Composites by Directed Electrospinning, *Carbon*, **50**, 1753-1761, 2012.
- Zhang S., Wub J.Y., Tse C.T., and Niu J., Effective Dispersion of Multi-Wall Carbon Nanotubes in Hexadecane through Physiochemical Modification and Decrease of Supercooling, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cell.*, **96**, 124-130, 2012.
- Sahoo N.G., Rana S., Chob J.W., Li L., and Chan S.H., Polymer Nanocomposites based on Functionalized Carbon Nanotubes, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 837-867, 2010.
- Salimbeygi G., Nasouri K., Shoushtari A.M., Malek R., and Mazaheri F., Fabrication of Polyvinyl Alcohol/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composite Electrospun Nanofibres and their Application as Microwave Absorbing Material, *Micro Nano Lett.*, **8**, 555-559, 2013.
- Nasouri K., Shoushtari A.M., Kafrou A., Bahrambeygi H., and Rabbi A., Single-Wall Carbon Nanotubes Dispersion Behavior and Its Effects on the Morphological and Mechanical Properties of the Electrospun Nanofibers, *Polym. Compos.*, **33**, 1951-1959, 2012.
- Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., and Kumar S., A Comparison of Reinforcement Efficiency of Various Types of Carbon Nanotubes in Polyacrylonitrile Fiber, *Polymer*, **46**, 10925-10935, 2005.
- Qiao B., Ding X., Hou X., and Wu S., Study on the Electrospun CNTs/Polyacrylonitrile-based Nanofiber Composites, *J. Nanomater.*, **12**, 1-7, 2011.
- Esrafilzadeh D., Morshed M., and Tavanai H., An Investigation on the Stabilization of Special Polyacrylonitrile Nanofibers as Carbon or Activated Carbon Nanofiber Precursor, *Synth. Metal.*, **159**, 267-272, 2009.
- Wu M., Wang Q., Li K., Wu Y., and Liu H., Optimization of Stabilization Conditions for Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 1511-1519, 2012.
- Chae H.G., *Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fibers: Reinforcement Efficiency and Carbonization Studies*, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2008.
- Prilutsky S., Zussman E., and Cohen Y., The Effect of Embedded Carbon Nanotubes on the Morphological Evolution during the Carbonization of Polyacrylonitrile Nanofibers, *Nanotechnology*, **19**, 165603-165612, 2008.
- 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.
- Anghelina V., Popescu I.R., Gaba A., Popescu I.N., Despa R.,

- and Ungureanu D., Structural Analysis of PAN Fiber by X-Ray Diffraction, *J. Sci. Art.*, **10**, 89-94, 2010.
23. He D., Wang C., Bai Y., and Zhu B., Comparison of Structure and Properties among Various PAN Fibers for Carbon Fibers, *Mater. Sci. Technol.*, **21**, 376-380, 2005.
 24. Nasouri K., Shoushtari A.M., and Kafflou A., Investigation of Polyacrylonitrile Nanofibers Morphology as a Function of Polymer Concentration, Viscosity, and Berry Number, *Micro Nano Lett.*, **7**, 423-426, 2012.
 25. Nasouri K., Bahrambeygi H., Rabbi A., Shoushtari A.M., and Kafflou A., Modeling and Optimization of Electrospun PAN Nanofiber Diameter Using Response Surface Methodology and Artificial Neural Networks, *Appl. Polym. Sci.*, **126**, 127-135, 2012.
 26. Yun J., Im J.S., Lee Y.S., and Kim H., Effect of Oxyfluorination on Electromagnetic Interference Shielding Behavior of MWCNT/PVA/PAAc Composite Microcapsules, *Eur. Polym. J.*, **46**, 900-909, 2010.
 27. Mazinani S., Ajji A., and Dubois C., Fundamental Study of Crystallization, Orientation, and Electrical Conductivity of Electrospun PET/Carbon Nanotube Nanofibers, *Polym. Phys.*, **48**, 2052-2064, 2010.
 28. Haghi A.K. and Akbari M., Trends in Electrospinning of Natural Nanofibers, *Phys. Stat. Sol.*, **204**, 1830-1834, 2007.
 29. Saeed K. and Park S.Y., Preparation and Characterization of Multi-Walled Carbon Nanotubes/ Polyacrylonitrile Nanofibers, *J. Polym. Res.*, **17**, 535-540, 2010.
 30. Saeed K., Park S.Y., Lee H.J., Baek J.B., and Huh W.S., Preparation of Electrospun Nanofibers of Carbon Nanotube/ Polycaprolactone Nanocomposite, *Polymer*, **47**, 8019-8025, 2006.
 31. Ryu Y.J., Kim H.Y., Lee K.H., Park H.C., and Lee D.R., Transport Properties of Electrospun Nylon 6 Nonwoven Mats, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1883-1889, 2003.
 32. Jing M., Wang C.G., Wang Q., Bai Y.J., and Bo Zhu B., Chemical Structure Evolution and Mechanism during Pre-carbonization of PAN-based Stabilized Fiber in the Temperature Range of 350-600°C, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 1737-1742, 2007.
 33. Morgan P., *Carbon Fibers and theirs Composites*, Taylor and Francis., New York, 2005.
 34. Lian F., Liu J., Ma Z., and Liang J., Stretching-induced Deformation of Polyacrylonitrile Chains both in Quasicrystals and in Amorphous Regions during the In Situ Thermal Modification of Fibers Prior to Oxidative Stabilization, *Carbon*, **50**, 488-499, 2012.
 35. Liu Y., *Stabilization and Carbonization Studies of Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fibers*, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2010.
 36. Choi Y.H., *Polyacrylonitrile/Carbon Nanotube Composite Fibers: Effect of Various Processing Parameters on Fiber Structure and Properties*, PhD Thesis, Georgia Institute of Technology, 2010.