

Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes' Aspect Ratio and Purity on the Surface Morphology and Electrical Properties of Composite Nanofibers

Komil Nasouri*

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111,
Isfahan, Iran

Received: 24 February 2018, accepted: 28 July 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Electrospinning of nanoparticles/polymer solutions offers the potential to achieve novel composite nanofibers in a variety of high performance applications. In this respect, the aspect ratio and purity of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were examined to study the morphological and electrical properties of the electrospun composite nanofibers.

Methods: In the first step, MWCNTs samples were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. Next, nanocomposite solutions containing MWCNTs were prepared by physical dispersion method in presence of a non-ionic surfactant. Finally, the prepared composite solutions were loaded to a glass syringe and connected to a DC power supply device. The electrospinning was performed by applying a high voltage of 15kV between the needle and the rotating collector.

Findings: It is generally accepted that a combination of G-band intensity and G/D ratio is useful to evaluate the purity and crystallinity of MWCNTs. The morphological properties of the electrospun composite nanofibers showed their high dependency on carbon nanotubes dimensions, so that at higher aspect ratios the morphological properties generally improved. The morphological analysis of the composite nanofibers revealed that the deformation of the nanofibers increased with increasing MWCNTs diameter. Very smooth surfaces of the composite electrospun nanofibers even with 1 wt% MWCNT concentration were successfully achieved because of the high stability of MWCNT dispersions. The composite nanofibers with higher purity and aspect ratio presented better electrical conductivity. The electrical conductivity of electrospun composite nanofibers could be adjusted from $\sim 10^{-8}$ S/cm (insulator) to $\sim 10^{-3}$ S/cm (conductor) by different aspect ratios and purities of MWCNTs. MWCNTs with high aspect ratio and high purity offer a promising way to develop electrospun composite nanofibers with improved morphological and electrical properties.

Keywords:

electrospinning,
carbon nanotube,
purity,
aspect ratio,
electrical conductivity

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: k.nasouri@cc.iut.ac.ir

Please cite this article using:

Nasouri K., Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes' Aspect Ratio and Purity on the Surface Morphology and Electrical Properties of Composite Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 275-287, 2018.

اثر نسبت منظری و خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره بر شکل‌شناسی سطح و خواص الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی

کمیل نصوری*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی: ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۶

چکیده

الکتروریسی محلول‌های پلیمری دارای نانوذرات، نوعی قابلیت تولید نانوالیاف کامپوزیتی نوین برای کاربردهای کارآمد است. در پژوهش حاضر، آثار نسبت منظری و خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNTs) بر خواص ساختاری و الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی تولید شده با روش الکتروریسی بررسی شده‌اند. ابتدا، نانولوله‌های کربن مصرفی با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌سنجی رامان مطالعه شدند. سپس، پراکنش برای تهیه محلول‌های نانوکامپوزیتی دارای MWCNTs به روش فیزیکی و با استفاده از ماده سطح‌فعال غیریونی انجام شد. در انتها، محلول‌های کامپوزیتی تهیه شده به سرنگ شیشه‌ای متصل به منبع تغذیه جریان DC اضافه شدند و فرایند الکتروریسی با استفاده از ولتاژ ۱۵ kV بین سوزن و جمع‌کننده انجام شد. نتایج حاکی از وابستگی خلوص و بلورینگی نانولوله‌های کربن به شدت پیک G و نسبت پیک‌های G/D است. خواص ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی نشانگر وابستگی شدید آن به ابعاد نانولوله‌های کربن است، به‌طوری که در نسبت‌های منظری بیشتر، خواص ساختاری نانوالیاف بهبود می‌یابد. تحلیل ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی نشانگر تغییر ساختار نانوالیاف با افزایش قطر MWCNTs است. ساختارهای بسیار صاف از نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱٪ وزنی نانولوله کربن حاکی از کیفیت پراکنش بسیار مناسب نانولوله‌های کربن روی ساختار نانوالیاف تولید شده است. نانوالیاف کامپوزیتی با مقدار خلوص و نسبت منظری بیشتر، خواص الکتریکی مطلوب‌تری دارند. همچنین، مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی را می‌توان از مقادیر ۱۰-۸ S/cm (عایق) تا ۱۰-۳ S/cm (رسانا) با انتخاب نانولوله کربن با نسبت منظری و مقدار خلوص متفاوت تنظیم کرد. بنابراین، استفاده از نانولوله‌های کربن با نسبت منظری و خلوص بیشتر در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی روش بسیار مناسبی برای توسعه ویژگی‌های ساختاری و عملکرد الکتریکی نانوالیاف الکتروریسی شده به‌شمار می‌آید.

واژه‌های کلیدی

الکتروریسی،

نانولوله کربن،

خلوص،

نسبت منظری،

رسانندگی الکتریکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

k.nasouri@cc.iut.ac.ir

مقدمه

نانولوله‌های کربن (CNTs) با داشتن خواص مکانیکی، الکتریکی، گرمایی و نوری منحصر به فرد، به عنوان تقویت‌کننده در ساختار انواع کامپوزیت‌ها از جمله نانوالیاف استفاده می‌شوند [۱، ۲]. نانولوله‌های کربن ساختار استوانه‌ای توخالی دارند که می‌توان آن‌ها را به شکل صفحه‌های گرافنی لوله شده تصور کرد. آن‌ها به دو نوع نانولوله‌های کربن تک‌دیواره (SWCNTs) و چنددیواره (MWCNTs) تقسیم‌بندی می‌شوند. در حال حاضر، استفاده از نانولوله‌های کربن چنددیواره در ساختار مواد کامپوزیتی، به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی مطلوب‌تر و نیز قیمت کمتر نسبت به نانولوله‌های کربن تک‌دیواره بسیار متداول‌تر است [۳، ۴].

نانولوله‌های کربن چنددیواره با روش‌های مختلف همچون تخلیه قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) تولید می‌شوند [۵]. با توجه به نوع روش تولید، نانولوله‌های کربن چنددیواره دارای قطر خارجی از چند نانومتر تا چندصد نانومتر هستند، اما همواره طول آن‌ها حدود چند میکرون (۵ میکرون) رشد می‌کند. از این‌رو، به‌طور معمول نسبت منظری نانولوله‌های کربن تابعی از قطر آن‌هاست [۶]. با توجه به پژوهش‌های انجام شده نسبت منظری نانولوله‌های کربن چنددیواره به‌طور مستقیم بر خواص مکانیکی، ساختاری و الکتریکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری اثرگذار است و با افزایش این مقدار تمام خواص مواد کامپوزیتی بهبود می‌یابد [۷]. از سوی دیگر، مقدار خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره در تولید کامپوزیت‌ها برای کاربردهای ویژه بسیار مهم بوده و به‌طور مستقیم وابسته به روش‌های تولید است [۸].

در سال‌های گذشته، مقدار خلوص نانولوله‌های کربن را به صورت مقدار کربن موجود در ساختار نانولوله تولیدشده بیان می‌کردند. در این حالت، مقادیری همچون کربن بی‌شکل یا کربن با هیبرید ناقص sp^3 نیز به عنوان خلوص نانولوله در نظر گرفته می‌شد و فقط عناصر غیرکربن یا کاتالیزورها به عنوان ساختارهای ناخالص مطرح بودند. در حال حاضر خلوص این نانولوله‌ها به صورت مقدار کربن با هیبرید sp^2 در کل ساختار نانولوله تعریف می‌شود. در واقع، در تعریف جدید، ساختار نانولوله کربن به شکل بلوری به عنوان خلوص شناخته می‌شود و تمام ساختارهای کربن بی‌شکل، کربن با هیبرید sp^3 و کاتالیزورها به عنوان ناخالصی فرایند تولید به‌شمار می‌آیند [۹، ۱۰]. روش‌های مختلفی برای بررسی مقدار خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره معرفی شده‌اند که از جمله آن می‌توان به تجزیه گرمایی، میکروسکوپی الکترونی عبوری، پراش پرتو X و طیف‌سنجی رامان اشاره کرد که در این بین، روش طیف‌سنجی رامان روش مطلوب‌تر و

جامع‌تری برای بررسی مقدار خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره است. در طیف رامان نانولوله کربن همواره سه پیک شاخص با نام‌های نوار D در 1330 cm^{-1} ، نوار G در 1590 cm^{-1} و نوار G' در 2715 cm^{-1} دیده می‌شوند که نوار D نشانگر ساختار کربن بی‌شکل و کربن با هیبرید sp^3 است. در مقابل، نوارهای G و G' نشانگر کربن بلوری با هیبرید sp^2 هستند. از این‌رو، از مقدار شدت پیک G و نیز نسبت شدت پیک‌های G/D برای مطالعه خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره استفاده می‌شود [۱۱، ۱۲].

نانولوله‌های کربن به دلیل نسبت منظری زیاد، سطح ویژه بزرگ، انعطاف‌پذیری زیاد و وجود نیروهای جاذبه و اندروالسی تمایل دارند، به شکل تجمع‌یافته در ساختار قرار گیرند و همین موضوع به کم‌کیفیتی پراکنش آن‌ها در محیط مایع منجر می‌شود [۱۳]. بنابراین از مهم‌ترین چالش‌ها در استفاده از نانولوله‌ها در مواد کامپوزیتی، غلبه بر انبوهش و دستیابی به پراکنشی مطلوب در محلول است [۱۴]. برای پراکنش نانولوله‌های کربن به‌طور معمول از دو روش کلی شیمیایی و فیزیکی استفاده می‌شود. روش‌های شیمیایی شامل اصلاح سطح یا عامل‌دار کردن نانولوله کربن به گروه‌های شیمیایی مختلف همچون هیدروکسیل (OH) و کربوکسیلیک اسید (COOH) و در نتیجه افزایش مقاومت آن‌ها در برابر انبوهش است [۱۳]. روش‌های شیمیایی به دلیل تخریب سطح نانولوله، کاهش نسبت منظری و نیز افزایش مقدار کربن با هیبرید sp^3 به کاهش خواص الکتریکی و مکانیکی نانولوله‌ها منجر می‌شوند. از این‌رو، در حال حاضر کمتر از آن‌ها استفاده می‌شود. روش‌های فیزیکی با استفاده از مواد سطح‌فعال [۱۵] یا پلیمرهای پوشش‌دهنده [۱۴] انجام می‌شود. این مواد دارای سر غیرقطبی هستند که روی نانولوله قرار می‌گیرد و دم‌قطبی که موجب کاهش نیروی و اندروالسی می‌شود که در نتیجه پایداری پراکنش را افزایش می‌دهند. با توجه به مطالعات انجام شده استفاده از ماده سطح‌فعال آنیونی و غیرقطبی برای تهیه پراکنش پایدار بسیار مناسب‌تر از سایر روش‌هاست [۱۶، ۱۷].

در سال‌های اخیر، مطالعات در زمینه نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن با رشد روزافزونی مواجه شده است. استفاده از نانولوله‌های کربن به عنوان تقویت‌کننده در نانوالیاف پلیمری تولید شده به روش الکتروریسی به بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و رسانندگی الکتریکی منجر می‌شود [۴، ۱۴، ۱۵]. با نگاهی گذرا به مطالعات نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن می‌توان دریافت، از ماتریس‌های پلیمری مختلف نظیر پلی‌آکریلونیتریل [۱۴]، پلی‌وینیل الکل [۱۵]، نایلون [۱۸]، پلی‌اتیلن اکسید [۱۹]، پلی‌استیرن [۲۰]، پلی‌یورتان [۲۱]، ابریشم [۲۲]، پلی‌لاکتیک اسید [۲۳] و پلی‌وینیلیدن

جدول ۱- خواص نانولوله‌های کربن چنددیواره براساس داده‌های شرکت‌های تولیدکننده.

US-MWCNTs	C-MWCNTs	I-MWCNTs	نانولوله مصرفی
۱۰-۲۰	۱۰-۲۰	۱۰-۳۰	قطر خارجی (nm)
۵-۱۰	۵-۱۰	۵-۱۰	قطر داخلی (nm)
۱۰-۳۰	۰/۵-۲۰۰	۱۰	طول (μm)
>۹۵	>۹۵	۹۵	مقدار خلوص (%)
>۲۰۰	۴۰-۶۰۰	۲۷۰	سطح ویژه (m ² /g)

غیریونی تریتون X100 با وزن مولکولی ۶۲۴ g/mol محصول شرکت Sigma-Aldrich به‌عنوان پراکنده‌ساز در تولید الیاف استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای تعیین گرانیوی تمام نمونه‌ها از دستگاه گرانیوی سنج Brookfield مدل DVII ساخت آمریکا با اسپیندل شماره ۴ و سرعت ۲۰ rpm در محفظه دماثابت با دمای ۲۲±۱°C استفاده شد. مقادیر گرانیوی برای هر محلول پنج 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. برای اندازه‌گیری قطر نانوالیاف، نرم‌افزار Image J به‌کار گرفته شد. برای به‌دست آوردن قطر نانوالیاف، قطر ۱۰۰ نقطه مختلف از الیاف اندازه‌گیری و با استفاده از آن میانگین (d)، انحراف معیار (Sd) و ضریب تغییرات (CV/%) محاسبه شد. معنی‌داربودن مقایسه میانگین‌ها با تحلیل واریانس و نیز آزمون شفه در سطح اطمینان ۹۵٪ به‌کمک نرم‌افزار SPSS نسخه ۱۷ انجام شد. همچنین، نانولوله‌های کربن به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) HITACHI مدل S-4160 مطالعه شدند. مقدار خلوص نانولوله‌های کربن چنددیواره با روش طیف‌سنجی رامان بررسی شد. بدین منظور، از طیف‌سنج رامان ساخت شرکت Bruker Optics مدل Senterra در انرژی برانگیختگی ۱/۵۸ eV (لیزر ۷۸۵ nm) در محدوده عدد موجی ۱۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ استفاده شد.

برای ارزیابی کیفیت پراکنش نانولوله‌های کربن در حلال DMF از طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) مدل HP-8453 به‌کار گرفته شد. از این روش برای بهینه‌سازی زمان فراصوت‌دهی و پارامترهای فرایندی آن استفاده شد. طیف‌های UV-Vis از نمونه‌های مزبور در گستره طیف ۱۱۰۰-۲۰۰ nm گرفته شد.

برای مطالعه خواص الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی، با استفاده از دستگاه چهارنقطه‌ای (4PP)، مقاومت الکتریکی نمونه‌ها (R) در

فلوئورید [۲۴] استفاده شده است. در برخی از مطالعات، بهبود خواص نانوالیاف کامپوزیتی از جمله خواص ریزساختاری [۱۸،۲۲]، مکانیکی [۱۴،۱۸،۱۹،۲۲،۲۳]، الکتریکی [۴،۲۰،۲۳] و گرمایی [۱۸،۲۰،۲۴] بررسی شده است. همچنین در دسته دیگری از مطالعات، حوزه‌های کاربردی نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن در زمینه‌هایی نظیر حسگرها [۲۱]، جذب صوت [۲۴]، محافظت در برابر امواج فرابنفش [۲۵]، منسوجات هوشمند [۲۴]، جذب امواج ماکروویو [۱۵]، محافظت در برابر امواج الکترومغناطیس [۴،۲۰] و الکتریکی بررسی شده است. اما در مقابل می‌توان بیان کرد، تاکنون مطالعه‌ای در زمینه آثار مقدار خلوص و نسبت منظری نانولوله‌های کربن بر خواص ساختاری و الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی حاصل از فرایند الکترورسی مشاهده نمی‌شود. از این‌رو، در پژوهش حاضر سعی شده است تا با استفاده از نانولوله‌های کربن چنددیواره با مقدار خلوص و نسبت منظری متفاوت در ساختار نانوالیاف، آثار آن‌ها بر خواص ساختاری و الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی تولیدی بررسی شود. بدین منظور، ابتدا مقدار خلوص و قطر نانولوله‌های کربن چنددیواره با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی رامان و میکروسکوپی الکترونی بررسی شد. سپس، پراکنش پایدار نانولوله در حلال مصرفی با استفاده از روش فیزیکی و به‌کارگیری مواد سطح‌فعال آبیونی و غیریونی مطالعه شد. در نهایت، خواص ساختاری و الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) دارای نانولوله‌های مختلف بررسی و آثار خلوص و نسبت منظری نانولوله روی آن‌ها مطالعه شد.

تجربی

مواد

از پودر PVP با متوسط وزن مولکولی ۳۶۰۰۰۰ g/mol و حلال N,N-دی‌متیل فراماید (DMF) تهیه شده از شرکت Sigma-Aldrich به ترتیب به‌عنوان پلیمر زمینه و حلال برای تولید نانوالیاف استفاده شد. از نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWCNTs) تهیه شده از سه مکان مختلف شامل پژوهشگاه صنعت نفت ایران (I-MWCNTs)، شرکت چینی Shenzen (C-MWCNTs) و شرکت آمریکایی US Nano Research (US-MWCNTs) به‌عنوان ماده افزودنی برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی استفاده شد. برخی از خواص اولیه نانولوله‌های مصرفی در **جدول ۱** به‌طور کامل آمده است. از مواد سطح‌فعال آبیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) با وزن مولکولی ۲۸۸/۳۸ g/mol و

تخریب ساختار نانولوله کربن در فرایند پراکنش زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ min فراصوت‌دهی بررسی شد و محلول‌ها به درون سلول کوآرتز منتقل و طیف‌های UV-Vis از آن‌ها در محدوده طول موج ۱۱۰۰-۲۰۰ nm بررسی شد. از سلول دارای حلال DMF به‌عنوان نمونه مرجع استفاده شد.

تهیه محلول‌های الکتروریسی

با توجه به نتایج به‌دست آمده از پراکنش MWCNTs که بهترین نتایج پراکنش با استفاده از ۰/۱ wt% ماده سطح‌فعال غیریونی تریتون X100 طی ۲۰ min فراصوت‌دهی به‌دست آمد و نیز با توجه به کارهای پیشین [۲۹،۳۰] محلول پلیمری با غلظت ۱۳ wt% پلی‌وینیل پیرولیدون در حلال DMF به‌عنوان غلظت بهینه پلیمر برای الکتروریسی انتخاب شد. تهیه محلول‌های پلیمری در دو مرحله انجام شد. در مرحله نخست، مقدار مشخصی از نانولوله‌های کربن (مطابق مقادیر **جدول ۲**) درون ۱۰ mL حلال دی‌متیل فرماید ریخته شد و با فراصوت‌دهی با توجه به زمان بهینه پراکنش (۱۵ min)، تحت عملیات قرار گرفتند تا پراکنشی پایدار ایجاد شود. در مرحله دوم، مقدار لازم از پلیمر به محلول به‌دست آمده از مرحله اول اضافه شد و در دمای محیط به‌مدت ۲۴ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا محلول همگنی برای الکتروریسی ایجاد شود.

بدین منظور، ابتدا محلول دارای ۰/۱ wt% ماده سطح‌فعال غیریونی تریتون X100 در حلال DMF به‌وسیله انحلال مقدار مشخصی ماده سطح‌فعال در DMF روی همزن مغناطیسی به‌مدت ۲ h در دمای محیط تهیه شد. در مرحله دوم، مقدار ۱ wt% از MWCNTs به محلول اضافه شد و با دستگاه فراصوت‌دهی کاونده‌ای درون حمام یخ به‌مدت ۲۰ min به منظور تهیه محلول پراکنش یکنواخت قرار گرفت. سپس، محلول مناسب برای الکتروریسی با انحلال ۱۳ wt% پلیمر به محلول‌های ساخته شده اضافه شد و به‌مدت ۲۴ h برای انحلال و یکنواختی روی همزن مغناطیسی قرار داده شد.

الکتروریسی

برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی MWCNTs/PVP از شرایط بهینه الکتروریسی به‌دست آمده از روش طراحی آزمون [۳۰] برای محلول ۱۳ wt% پلی‌وینیل پیرولیدون در حلال DMF یعنی ولتاژ اعمالی ۱۵ kV، فاصله ۲۰ cm در سرعت تغذیه ۰/۲۵ mL/h و سوزن ۲۲ G استفاده شد. در نهایت، نانوالیاف کامپوزیتی تولیدی براساس نوع MWCNTs به کار رفته در آن با نام‌های ICNF-1 (دارای ۱ wt% نانولوله (I-MWCNTs)، CCNF-1 (دارای ۱ wt% نانولوله (C-MWCNTs و

دمای معمولی و شرایط محیطی اندازه‌گیری شد. سپس، رسانندگی الکتریکی جریان مستقیم (σ_{DC}) بر اساس مقاومت الکتریکی از معادله (۱) محاسبه شد [۲۶-۲۸]:

$$\sigma_{DC} (S/cm) = \frac{1}{R(\Omega)} \times \frac{l(cm)}{t(cm).w(cm)} \quad (1)$$

در این معادله، l فاصله بین دو الکترود (۰/۳ cm)، t ضخامت لایه نانوالیاف (۰/۱ cm) و w عرض نمونه (cm²) است. ابعاد نمونه استفاده شده ۲×۲ cm بود. آزمون در پنج ناحیه مختلف از هر نمونه انجام و عدد میانگین به‌عنوان مقاومت الکتریکی نمونه در نظر گرفته شد. سپس، رسانندگی الکتریکی نمونه از معادله (۱) محاسبه شد. برای اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی نمونه به روش 4PP نکته بسیار مهم آماده‌سازی نمونه است. به‌طوری که مطابق با پیشنهاد MacDiarmid باید لایه‌های نانوالیاف روی یکدیگر قرار گیرند تا ضخامت نمونه پس از اعمال فشار حدود ۱ mm شود [۲۶]. از این‌رو، در پژوهش حاضر نیز پس از تولید نانوالیاف کامپوزیتی در ابعاد بزرگ‌تر چندلایه از نانوالیاف روی یکدیگر قرار گرفته و به‌وسیله نیروی مکانیکی وزنه ۱۰۰ g زیر فشار و سپس ضخامت نمونه به‌وسیله دستگاه ضخامت‌سنج Shirley مدل SD 94 ساخت انگلستان اندازه‌گیری شد و با تکرار این عملیات و قراردادن لایه‌ها روی یکدیگر ضخامت نمونه حدود ۱ mm تنظیم شد. در نهایت، بخشی از نمونه با ابعاد ۲×۲ cm برای اندازه‌گیری رسانندگی الکتریکی بررسی شدند.

روش‌ها

تهیه پراکنش پایدار از MWCNTs در حلال DMF

برای انجام این آزمون سه محلول دارای ۵۰ mg/L از نانولوله‌های کربن در حلال DMF به ترتیب بدون ماده سطح‌فعال و دارای مواد سطح‌فعال آنیونی SDS و غیریونی تریتون X100 آماده شدند. سپس، این محلول‌ها با دستگاه فراصوت کاونده‌ای مدل UP 200 ساخت شرکت Hielscher آلمان و (توان کاری ۲۰۰ W و بسامد ۲۴±۱ kHz) تحت عملیات پراکنش به‌مدت ۲۰ min درون حمام یخ قرار گرفتند. درضمن، کاونده استفاده شده برای پراکنش نانولوله‌های کربن در حلال DMF از نوع S 14 بود و به ارتفاع ۹ cm درون محلول غوطه‌ور شد. سپس، محلول‌ها بدون حرکت در مکان ثابتی قرار داده شدند. با استفاده از عکس‌های گرفته شده با دوربین رقمی پایداری این محلول‌ها در فاصله‌های زمانی مختلف تا یک‌ماه پس از عملیات مطالعه شد.

برای بررسی زمان مطلوب در فرایند فراصوت‌دهی به منظور عدم

جدول ۲- آثار خلوص MWCNTs به مقدار ۱ wt.% در محلول بر شکل‌شناسی نانوالیاف کامپوزیتی.

کد نمونه	گرانروی محلول (mPa.s)	قطر نانوالیاف (nm)	شکل‌شناسی نانوالیاف
NF-0	۳۹۸/۲±۱۴/۳	۱۷۲±۲۲	بسیار مطلوب (نانوالیاف یکنواخت بدون دانه تسبیچی)
ICNF-1	۵۷۰/۳±۹/۶	۳۴۷±۷۱	قابل قبول (زبری و نایکنواختی در سطح نانوالیاف)
CCNF-1	۵۰۲/۷±۱۳/۰	۲۹۳±۸۰	قابل قبول (زبری و نایکنواختی در سطح نانوالیاف)
USCNF-1	۴۴۵/۱±۱۱/۶	۲۲۰±۴۳	مطلوب (نانوالیاف یکنواخت بدون زبری سطح)

USCNF-1 (دارای ۱ wt.% نانولوله US-MWCNTs) کدگذاری شدند.

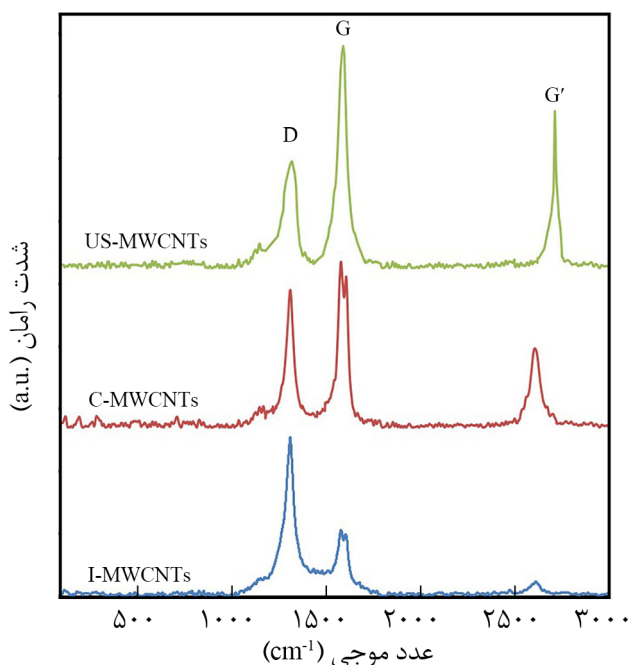
نوار G مربوط به ساختار بلوری MWCNTs با هیبرید sp^2 در ساختار لانه زنبوری و عامل اصلی رسانایی نانولوله است [۱۲]. شدت پیک G با ساختار بلوری MWCNTs و نیز خواص الکتریکی آن نسبت مستقیم دارد [۱۰]. همان‌طور که از تصویر مشخص است، نمونه نانولوله US-MWCNTs بیشتر دارای کربن بلوری بوده و ساختار بی‌شکل آن بسیار کم است. مقدار کربن بلوری در نانولوله‌های C-MWCNTs کمتر بوده و در نانولوله I-MWCNTs به مراتب مقدار کمتری را به خود اختصاص داده است. بنابراین می‌توان گفت، مقدار کربن بلوری در نانولوله‌ها به ترتیب $US-MWCNTs > C-MWCNTs > I-MWCNTs$ است. نوار G' نیز وابسته به پیک G است و رابطه مستقیم با آن دارد و برای مطالعه خواص بلوری MWCNTs استفاده می‌شود. پارامتر اصلی که در خلوص نانولوله‌های کربن باید به آن توجه کرد، نسبت شدت پیک G به D ($R=IG/ID$) است [۱۰، ۱۲]. این پارامتر در ارتباط مستقیم با خلوص، رسانایی الکتریکی و نسبت

نتایج و بحث

مطالعه خلوص MWCNTs مصرفی

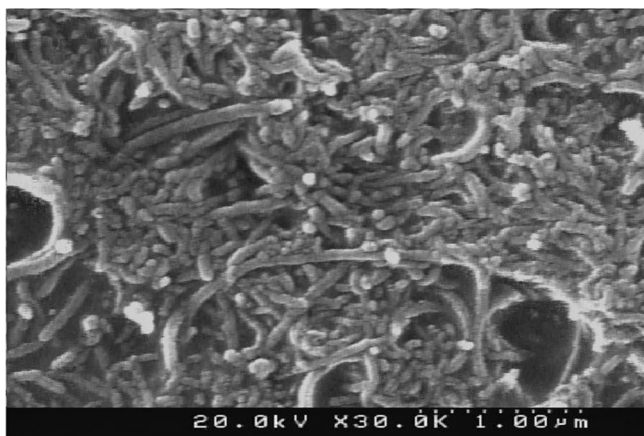
انتخاب MWCNTs با خواص مطلوب برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی به منظور دستیابی به خواص مطلوب کاربردی بسیار مهم است. بدین منظور در پژوهش حاضر، از سه نوع MWCNTs استفاده شد که خواص آن‌ها در جدول ۱ آمده است. با توجه به مقادیر مندرج در این جدول همه آن‌ها دارای خواص مشابه و بسیار مطلوب به بیان تولیدکنندگان بودند. از آنجا که تفاوت قیمت آن‌ها با یکدیگر به نسبت زیاد بود، تصمیم گرفته شد، خلوص آن‌ها به روش رامان اندازه‌گیری شود. طیف رامان سه نوع MWCNTs در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، هر سه آن‌ها سه نوار D، G و G' در ساختار خود دارند. توجه شود، سه پیک اصلی با نام‌های نوار D در 1330 cm^{-1} ، نوار G در 1590 cm^{-1} و نوار G' در 2715 cm^{-1} مشخصه نانولوله‌های کربن بوده و در توافق با نتایج گزارش شده در سایر مراجع [۱۰، ۳۱-۳۳] است.

نوار D مربوط به وجود ساختارهای کربن بی‌شکل و ناخالصی‌ها با هیبرید sp^3 یا پیوندهای شکسته شده انتهایی با هیبرید sp^2 در ساختار لانه زنبوری MWCNTs است [۱۲]. افزایش این نوار به نوعی به کاهش خلوص و خواص الکتریکی نانولوله کربن به دلیل نقص در ساختار لانه زنبوری و عدم انتقال مناسب الکترون در ساختار آن منجر می‌شود. شدت پیک D با خلوص MWCNTs نسبت عکس دارد [۱۱، ۳۲]. همان‌طور که از تصویر مشخص است، نمونه نانولوله I-MWCNTs بیشتر کربن بی‌شکل دارد و ساختار بلوری آن بسیار کم است. مقدار کربن بی‌شکل در نانولوله‌های C-MWCNTs کمتر و در نانولوله US-MWCNTs به مراتب مقدار کمتری است. بنابراین می‌توان بیان کرد، مقدار کربن بی‌شکل در نانولوله‌ها به ترتیب $I-MWCNTs > C-MWCNTs > US-MWCNTs$ است.



شکل ۱- طیف رامان سه نوع MWCNTs مصرفی.

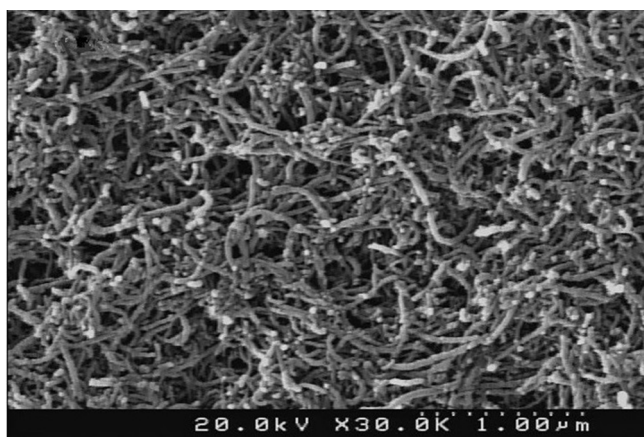
دلیل جاذبه واندروالسی، در محلول‌ها به یکدیگر چسبیده و ته‌نشین می‌شوند [۳۴]. برای تهیه پراکنش پایدار از نانولوله‌های کربن در سال‌های پیش از روش اصلاح شیمیایی و ایجاد گروه‌های -COOH



(الف)



(ب)



(ج)

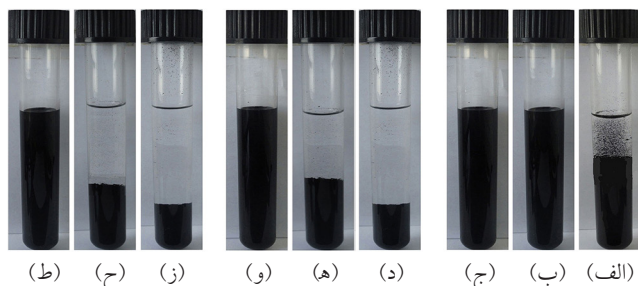
شکل ۲- تصاویر FE-SEM از نانولوله‌های تهیه شده: (الف) I-MWCNTs، (ب) C-MWCNTs و (ج) US-MWCNTs.

منظری نانولوله‌های کربن است و هر چه مقدار آن بیشتر باشد، نشانگر خلوص، رسانایی الکتریکی و نسبت منظری بیشتر در نانولوله کربن بررسی شده است. مقدار پارامتر R برای نانولوله‌های I-MWCNTs، C-MWCNTs و US-MWCNTs به ترتیب ۰/۴۴، ۱/۱۶ و ۲/۰۸ است. با توجه به نسبت شدت پیک G به D به طور کامل مشخص است، خلوص نانولوله‌ها به ترتیب $US-MWCNTs > C-MWCNTs > I-MWCNTs$ است. با توجه به نتایج رامان، باید در نظر داشت، خواص الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی دارای مقادیر برابری از نانولوله‌های کربن به ترتیب $US-MWCNTs > C-MWCNTs > I-MWCNTs$ باشد. همچنین با توجه به شدت پیک‌های D و G می‌توان مقدار بلورینگی نانولوله‌های کربن را براساس معادله $C = \frac{I_G}{I_G + I_D} \times 100$ محاسبه کرد که در آن C درصد بلورینگی نانولوله‌های کربن است. با توجه به شدت پیک‌های D و G می‌توان مقدار بلورینگی نانولوله‌های کربن I-MWCNTs، C-MWCNTs و US-MWCNTs را به ترتیب ۳۰/۵، ۵۳/۷ و ۶۷/۵٪ بیان کرد که این مقادیر به طور مستقیم بر خواص الکتریکی نانولوله‌های کربن اثر می‌گذارند.

البته افزون بر مقدار خلوص MWCNTs مصرفی، برای دستیابی به خواص مطلوب الکتریکی باید به متوسط قطر آن‌ها نیز توجه کرد، زیرا برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی نمی‌توان از نانولوله‌های کربن با قطر زیاد به شکل مطلوبی استفاده کرد. زیرا، در این حالت نانولوله‌های کربن از ساختار الیاف خارج شده و دستیابی به شبکه سه بعدی رسانا در نانوالیاف کامپوزیتی در درصدهای زیاد از نانولوله رخ می‌دهد. از این رو، از روش FE-SEM برای بررسی متوسط قطر نانولوله‌های کربن مصرفی استفاده شد که تصاویر FE-SEM از نانولوله‌های تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر FE-SEM قطر نانولوله‌های I-MWCNTs در محدوده ۶۰-۹۰ nm، نانولوله‌های C-MWCNTs در محدوده ۶۰-۸۰ nm و نانولوله US-MWCNTs در محدوده ۲۰-۴۰ nm به دست آمد. در واقع، متوسط قطر نانولوله US-MWCNTs (۳۲ nm) به طور تقریبی نصف قطر نانولوله‌های کربن I-MWCNTs و C-MWCNTs (به ترتیب با قطر ۷۱ و ۷۶ nm) بود. با توجه به این نتایج باید انتظار داشت، خواص پراکنش نانولوله کربن US-MWCNTs در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی بسیار مطلوب‌تر از نانولوله‌های I-MWCNTs و C-MWCNTs باشد.

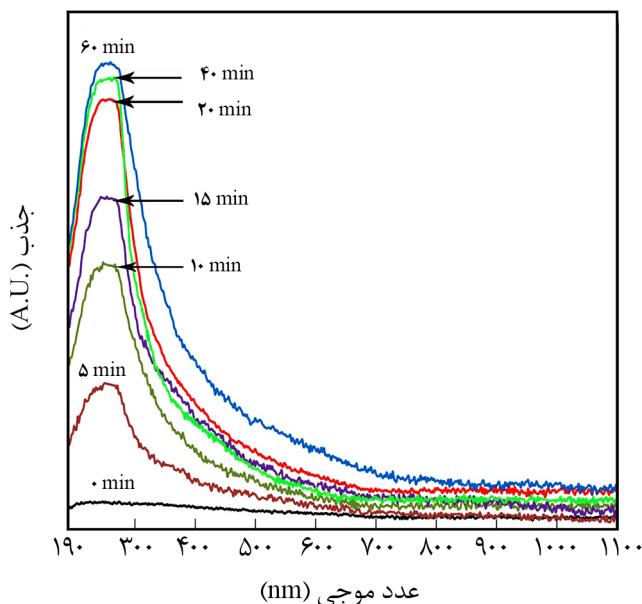
بهینه‌سازی پراکنش MWCNTs در حلال DMF

از مشکلات اساسی برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی رسانای دارای MWCNTs تهیه پراکنش پایدار از آن است تا بتوان نانوالیاف با ساختار مناسب تولید کرد. به طور معمول، ذرات MWCNTs به



شکل ۳- عکس‌های محلول‌های پراکنه تولید شده به ترتیب حدود ۱ ساعت، ۱ هفته و ۱ ماه پس از فراصوت‌دهی: (الف)، (د) و (ز) بدون ماده افزودنی، (ب)، (ه) و (ج) دارای SDS و (و) و (ط) دارای تریتون X100.

صورت طیف‌های جذبی برای زمان‌های فراصوت‌دهی ۰، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۶۰ min نانولوله کربن در حلال DMF دارای ماده سطح‌فعال غیریونی تریتون X100 در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشانگر پیک قوی در محدوده طول موج ۲۰۰-۳۰۰ nm برای انتقال π به π^* برای نانولوله‌های کربن چنددیواره است [۳۶]. با افزایش زمان فراصوت‌دهی شدت این پیک افزایش می‌یابد که نشانگر افزایش پایداری و پخش‌شوندگی نانولوله در حلال است. با توجه دقیق به شکل ۴، زمان‌های فراصوت‌دهی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ min دارای پایداری به نسبت نزدیک به هم هستند. این موضوع نشانگر اشباع قدرت پخش‌شوندگی نانولوله در این سه زمان است. با توجه به اینکه در

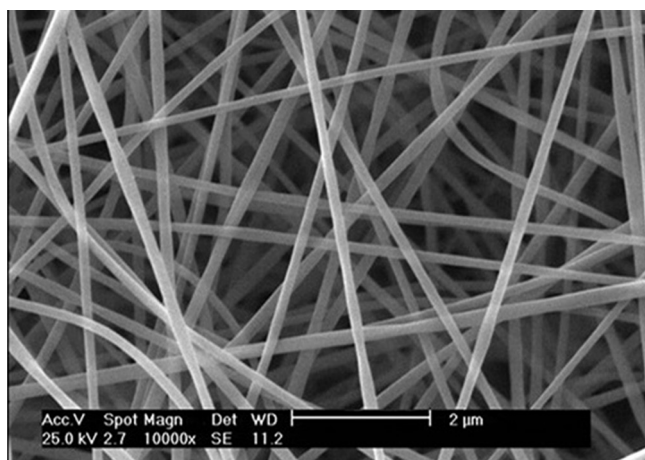


شکل ۴- طیف‌های UV-Vis محلول‌های پراکنه دارای ۵ mg/L نانولوله کربن و ۰/۱ wt% سطح‌فعال غیریونی در حلال DMF با زمان‌های مختلف فراصوت‌دهی.

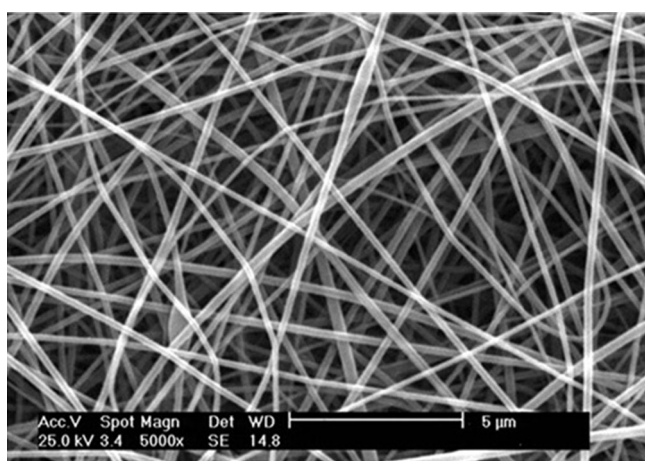
یا OH- استفاده می‌شد. این روش‌ها به دلیل کاهش سطح ویژه و نسبت منظری نانولوله و نیز آسیب به لایه‌های گرافنی در حال منسوخ شدن هستند، زیرا موجب کاهش خواص کاربردی نانولوله‌ها به ویژه در زمینه‌های الکتریکی و الکترونیکی می‌شوند [۱۴]. از این رو، در سال‌های اخیر بیشتر از روش پوشش‌دهی فیزیکی به وسیله مواد سطح‌فعال یا پلیمرهای با وزن مولکولی کم استفاده می‌شود. مواد سطح‌فعال به‌طور معمول دارای سر غیرقطبی و دم قطبی آنیونی، کاتیونی یا غیریونی هستند. در برهم‌کنش با نانولوله‌ها، سر غیرقطبی سطح‌فعال‌ها روی نانولوله قرار گرفته و دم قطبی آن به سمت محلول قرار می‌گیرد. در نتیجه، ذرات نانولوله دارای بار الکتریکی مشابه شده و نسبت به یکدیگر دافعه پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، تهیه پراکنش پایدار از آن‌ها امکان‌پذیر می‌شود [۳۴]. مطالعه در زمینه پراکنش نانولوله کربن در حلال‌های قطبی به‌ویژه دی‌متیل‌فرمامید حاکی از آثار بسیار زیاد سطح‌فعال آنیونی و غیریونی بدین منظور است.

از این رو در پژوهش حاضر، برای دست‌یابی به پراکنش مناسب از مواد سطح‌فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) و غیریونی تریتون X-100 استفاده شد. بدین منظور، با توجه به بررسی‌های اولیه، محلول‌های پراکنش دارای ۰/۱ wt% ماده افزودنی و نیز مقدار ۵۰ mg/L نانولوله کربن در ۲۰ mL حلال DMF در معرض امواج فراصوت به مدت ۲۰ min تولید شدند. بنابراین، در حلال DMF به ترتیب سه محلول پراکنه بدون ماده افزودنی، دارای سطح‌فعال SDS و تریتون X-100 به منظور تحلیل پایداری پراکنه‌ها در دوره‌های زمانی مختلف محلول‌ها با عکس‌برداری رقمی بررسی شدند. محلول‌های پراکنه MWCNTs بدون هیچ گونه ماده افزودنی حدود ۳۰ min پس از فراصوت‌دهی شروع به ته‌نشینی می‌کردند. با استفاده از ماده سطح‌فعال آنیونی SDS پس از حدود چند روز ته‌نشینی نانولوله‌های کربن شروع می‌شد، ولی با استفاده از نوع غیریونی تریتون X-100 پراکنه‌های تولید شده برای مدت‌های بسیار طولانی پایدار بودند. در شکل ۳، عکس‌های محلول‌های پراکنه یک ساعت، یک هفته و یک ماه پس از فراصوت‌دهی نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، استفاده از تریتون X100 برای تهیه پراکنه‌ای پایدار نسبت به سایر عوامل پراکنده‌ساز بسیار مطلوب‌تر است.

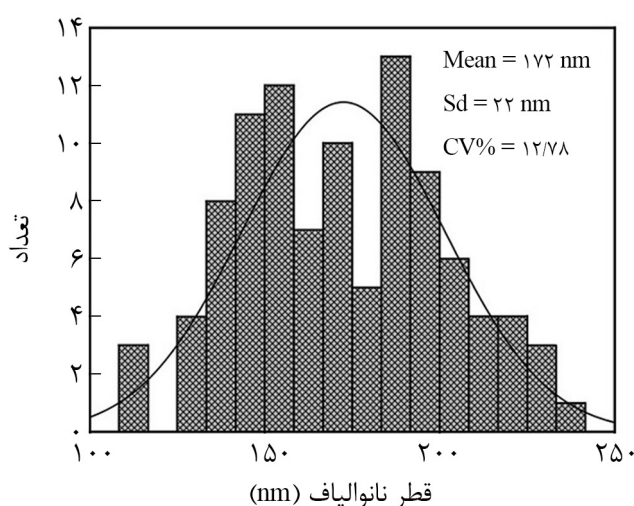
پراکنش نانولوله کربن با فراصوت‌دهی، روش معمولی برای پراکنش در حلال‌های آلی به‌شمار می‌رود. با وجود این، اگر زمان عملیات طولانی باشد، احتمال آسیب‌دیدن نانولوله‌ها، کوتاه‌شدن طول و در نتیجه کاهش خواص الکتریکی آن‌ها وجود دارد. با استفاده از نتایج حاصل از طیف‌سنج نور مرئی-فرابنفش می‌توان زمان فراصوت‌دهی در پراکنش را بهینه‌سازی کرد [۳۵]. نتایج روش طیف‌سنجی UV-Vis به



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵- تصاویر SEM نانوالیاف پلی‌وینیل پیرولیدون خالص با غلظت ۱۳ wt% در دوبرگ‌نمایی مختلف: (الف) X10000 و (ب) X5000 و (ج) توزیع قطری نانوالیاف.

زمان‌های بیشتر فقط احتمال آسیب دیدن نانولوله‌ها افزایش می‌یابد. از این‌رو، زمان فراصوت‌دهی ۲۰ min برای تهیه پراکنش برای تولید نانوالیاف کامپوزیتی انتخاب شد. توجه شود، با افزایش بیشتر زمان فراصوت‌دهی شرایط پراکنش نانولوله کربن تغییر خاصی نمی‌کند. اما، به لایه‌های گرافنی نانولوله‌های کربن آسیب وارد شده و قابلیت آن برای کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی کاهش می‌یابد.

شکل‌شناسی و قطر نانوالیاف کامپوزیتی دارای MWCNTs

در شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف پلی‌وینیل پیرولیدون خالص در غلظت ۱۳ wt% با بزرگ‌نمایی‌های مختلف همراه با توزیع قطری آن نشان داده شده است. همان‌طور که در تصویر مشخص است، نانوالیاف PVP خالص کاملاً یکنواخت و پیوسته هستند و هیچ‌گونه نقص ساختاری در آن‌ها وجود ندارد. متوسط قطر نانوالیاف در این شرایط، 172 ± 22 nm با ضریب تغییرات ۱۲/۷۸٪ بوده که نشانگر یکنواختی زیاد در قطر نانوالیاف تولیدی در شرایط ریسندگی با ولتاژ ۱۵ kV، فاصله ریسندگی ۲۰ cm و سرعت تغذیه ۰/۲۵ mm/h است. همچنین، در شکل ۶ تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱٪ وزنی از هر یک از نانولوله‌های کربن I-MWCNTs (ICNF-1)، C-MWCNTs (CCNF-1) و US-MWCNTs (USCNF-1) به همراه توزیع قطری نانوالیاف نشان داده شده است. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، با افزایش نانولوله کربن به ساختار نانوالیاف، الیاف تولیدی مقداری صافی سطح و یکنواختی خود را از دست داده و سطح آن‌ها زبرتر شده است. در نمونه ICNF-1 مقدار تجمع نانولوله‌های کربن در ساختار الیاف تولیدی بسیار زیاد است و حتی در برخی نقاط از سطح الیاف بیرون زده‌اند که نشانگر عدم پراکنش انفرادی نانولوله کربن در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی است. متوسط قطر و مقدار پراکندگی قطری نانوالیاف کامپوزیتی ICNF-1 در مقایسه با نانوالیاف خالص افزایش یافته و به مقدار 347 ± 71 nm با ضریب تغییرات ۲۰/۴۶٪ در مقایسه با مقدار 172 ± 22 nm با ضریب تغییرات ۱۲/۷۸٪ برای نانوالیاف خالص رسیده است که تفاوت معناداری از لحاظ آماری دارد.

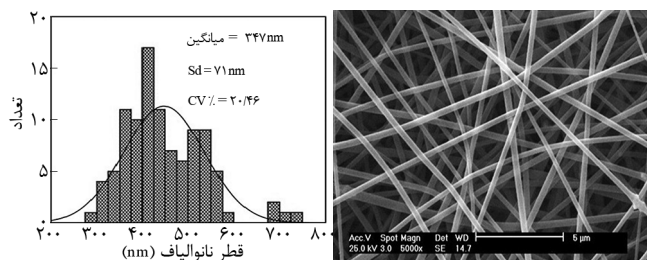
در نمونه CCNF-1 مقدار تجمع نانولوله‌های کربن در ساختار الیاف تولیدی همانند نمونه ICNF-1 زیاد است و در برخی نقاط از سطح الیاف بیرون‌زدگی نیز مشاهده می‌شود که حاکی از عدم پراکنش انفرادی نانولوله کربن در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی است. متوسط قطر و مقدار پراکندگی قطری نانوالیاف کامپوزیتی CCNF-1 در مقایسه با نانوالیاف خالص افزایش یافته و به مقدار 293 ± 80 nm با ضریب تغییرات ۲۷/۳۰٪ رسیده است که تفاوت معناداری از لحاظ

نیز همانند سایر نمونه‌ها افزایش یافته ولی مقدار این افزایش بسیار کمتر است و به مقدار 220 ± 43 nm با ضریب تغییرات ۱۹/۵۴٪ رسیده است. با توجه به مراجع با افزایش نانولوله کربن به محلول پلیمری، متوسط قطر نانوالیاف تولیدی نسبت به نانوالیاف خالص افزایش می‌یابد. این افزایش نیز به دلیل ازدیاد گرانیوی محلول‌های پلیمری کامپوزیتی نسبت به محلول‌های خالص پلی‌وینیل پیرولیدون و این‌رو، مقادیر گرانیوی محلول‌های خالص پلی‌وینیل پیرولیدون و نیز محلول‌های کامپوزیتی دارای ۱٪ wt نانولوله‌های کربن با مقدار خلوص مختلف به همراه متوسط قطری نانوالیاف تولیدی از آن‌ها در **جدول ۲** آمده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش گرانیوی محلول‌ها، متوسط قطر نانوالیاف تولیدی افزایش یافته است.

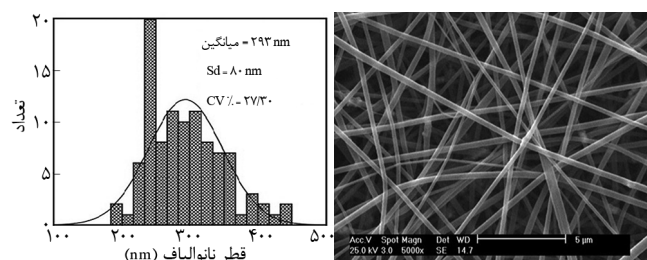
تولید نانوالیاف کامپوزیتی USCNF-1 با ساختار یکنواخت و پیوسته را می‌توان به شرایط بسیار مناسب پراکنش نانولوله کربن در محلول‌های پلیمری و نیز خلوص زیاد و متوسط قطری کم نانولوله کربن مصرفی نسبت داد. در سامانه کامپوزیتی دارای نانولوله کربن پایداری پراکنش ایجاد شده به وسیله دو نیروی کلی جاذبه و اندروالسی بین نانولوله‌های کربن و نیروی دافعه بین گروه‌های همنام در ماده سطح‌فعال غیر یونی تعیین می‌شود. اگر برهم‌کنش‌های نوع دوم بیشتر از نوع اول باشد، آنگاه می‌توان انتظار دستیابی به پراکنشی قابل اطمینان را داشت. البته برای USC-MWCNTs به دلیل قطر کم نانولوله‌ها می‌توان افزایش بیشتر نیروهای جاذبه ماده سطح‌فعال و نیز کاهش نیروهای جاذبه و اندروالسی را نسبت به سایر نانولوله‌ها انتظار داشت، تا بتوان به پراکنشی قابل قبول‌تر دست یافت [۳۷].

خواص الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی دارای MWCNTs

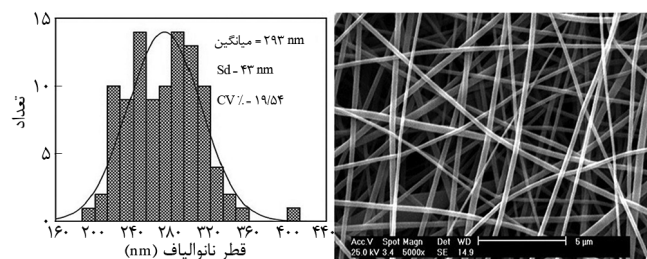
مطالعه خواص الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن روش بسیار مناسبی برای بررسی کیفیت و خلوص نانولوله‌های مصرفی و نیز تشکیل ساختار شبکه‌ای رسانا در نانوالیاف است. از این‌رو، در **جدول ۳** مقادیر رسانندگی الکتریکی محاسبه شده برای نانوالیاف خالص و کامپوزیتی نشان داده شده است. با توجه به مقادیر



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۶- تصاویر SEM و منحنی‌های توزیع قطری نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱٪ wt نانولوله کربن چنددیواره با خلوص متفاوت: (الف) ICNF-1، (ب) CCNF-1 و (ج) USCNF-1.

آماری با نانوالیاف خالص دارد. در نمونه USCNF-1 مقدار تجمع نانولوله‌های کربن درون ساختار الیاف تولیدی بسیار کم است و می‌توان ادعا کرد، این نمونه دارای پراکنش انفرادی نانولوله کربن در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی است. متوسط قطر و مقدار پراکنندگی قطر نانوالیاف کامپوزیتی USCNF-1 در مقایسه با نانوالیاف خالص

جدول ۳- رسانندگی الکتریکی نانوالیاف خالص و کامپوزیتی دارای ۱٪ wt نانولوله کربن با مقادیر خلوص متفاوت.

کد نمونه	رسانندگی الکتریکی نانوالیاف (S/cm)	ساختار شبکه‌ای نانوالیاف
NF-0	$7/41 \times 10^{-8}$	نارسانا
ICNF-1	$1/33 \times 10^{-6}$	نیمه‌رسانا (تشکیل‌نشده ساختار شبکه‌ای)
CCNF-1	$8/26 \times 10^{-5}$	نیمه‌رسانا (تشکیل‌نشده ساختار شبکه‌ای)
USCNF-1	$6/73 \times 10^{-3}$	رسانا (تشکیل ساختار شبکه‌ای)

بنابراین با توجه به نتایج می‌توان بیان کرد، نسبت منظری نانولوله‌های کربن و نیز مقدار خلوص نانولوله‌های کربن به‌طور مستقیم روی کیفیت پراکنش تهیه شده از نانولوله کربن در حلال اثرگذار است. در نتیجه، خواص ساختاری و الکتریکی الیاف کامپوزیتی را تغییر می‌دهد. با استفاده از نانولوله‌های کربن با نسبت منظری بیشتر و نیز خلوص زیاد می‌توان الیافی با خواص ساختاری و الکتریکی مطلوب‌تر تولید کرد.

نتیجه‌گیری

نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن چنددیواره تا مقدار ۱٪ وزنی، با موفقیت به روش الکتروریسی تولید شدند. آثار نسبت منظری و خلوص نانولوله‌های کربن روی خواص ساختاری و رسانندگی الکتریکی نانوالیاف بررسی شد. نسبت منظری و خلوص نانولوله‌های کربن به ترتیب با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌سنجی رامان مطالعه شد. نتایج نشانگر وابستگی خلوص و بلورینگی نانولوله‌های کربن به شدت پیک G و نسبت پیک‌های G/D است. خواص ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی حاکی از افزایش قطر نانوالیاف با افزایش قطر MWCNTs است. نانوالیاف کامپوزیتی با مقدار خلوص و نسبت منظری بیشتر، به دلیل انتقال الکترون، خواص الکتریکی مطلوب‌تری نشان دادند. مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله کربن با مقدار خلوص و نسبت منظری بیشتر برابر با $6/73 \times 10^{-3}$ S/cm بود که به‌عنوان ساختار رسانا شناخته می‌شود و می‌تواند در کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی ویژه استفاده شود. اما، مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی دارای نانولوله‌های کربن با خلوص و نسبت منظری کمتر در محدوده مواد نیمه‌رسانا بوده و برای کاربردهای محدودی همچون تجهیزات مقاوم در برابر الکتریسیته ساکن قابل استفاده است.

مراجع

1. 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.
2. Zhang M. and Li J., Carbon Nanotube in Different Shapes, *Mater. Today*, **12**, 12-18, 2009.
3. 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.
4. Nasouri K., Shoushtari A.M., and Mojtahedi M.R.M., Synthesis

جدول ۳ نانوالیاف خالص رسانندگی الکتریکی S/cm $7/41 \times 10^{-8}$ دارند که از این لحاظ می‌توان بیان کرد، ماتریس انتخاب شده نارساست و دلیل اصلی ایجاد رسانایی در نانوالیاف کامپوزیتی به دلیل نانولوله‌های کربن و تشکیل ساختار شبکه‌ای براساس نظریه نفوذ است. در نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱ wt% نانولوله کربن I-MWCNTs مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف به $1/33 \times 10^{-6}$ S/cm افزایش یافته است که البته این مقدار هنوز در ناحیه نیمه‌رسانا قرار دارد و بیانگر تشکیل‌نشدن ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی در نانوالیاف با مقدار ۱ wt% نانولوله است. همچنین، در نمونه نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱ wt% نانولوله کربن C-MWCNTs مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف به $8/26 \times 10^{-5}$ S/cm رسیده است. این مقدار نیز هنوز در ناحیه نیمه‌رسانا قرار دارد و حاکی از تشکیل‌نشدن ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی در نانوالیاف تولیدی است. دلیل اصلی آن در این الیاف نسبت منظری کم این نانولوله‌های کربن است. همچنین، در نمونه نانولوله‌های کربن I-MWCNTs و C-MWCNTs مقدار بلورینگی نانولوله به ترتیب ۳۰/۵ و ۵۳/۷ درصد است که مقادیر کمی بوده و نشانگر مقدار زیاد کربن بی‌شکل و نیز نقص در ساختار نانولوله‌های کربن مزبور است. در نمونه نانوالیاف کامپوزیتی دارای ۱ wt% نانولوله کربن US-MWCNTs مقدار رسانندگی الکتریکی نانوالیاف با رشد فزاینده‌ای به $6/73 \times 10^{-3}$ S/cm رسیده است. این مقدار در ناحیه مواد رسانا قرار دارد و نشانگر تشکیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی در نانوالیاف تولیدی است. دلیل اصلی این موضوع نسبت منظری زیاد (قطر بسیار کم) در این نانولوله‌هاست. همچنین، مقدار بلورینگی نانولوله‌های کربن US-MWCNTs حدود ۶۷/۵٪ است که نشان از خلوص زیاد این نانولوله‌ها دارد. بنابراین، رسانندگی الکتریکی نانوالیاف کامپوزیتی ارتباط مستقیم با خلوص و نسبت منظری نانولوله‌های کربن مصرفی دارد. با افزایش خلوص و نسبت منظری باید تولید الیافی با رسانندگی الکتریکی بیشتر را انتظار داشت. این نتایج توسط سایر پژوهشگران [۶] برای کامپوزیت اپوکسی دارای نانولوله‌های کربن چنددیواره نیز مشاهده شده است.

- and Characterization of Highly Dispersed Multi-walled Carbon Nanotubes/Polyvinylpyrrolidone Composite Nanofibers for EMI Shielding Application, *Polym. Compos.*, **38**, 2026-2034, 2017.
5. 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.
 6. Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M., and Chitsazzadeh M., Effect of Multi-walled Carbon Nanotube Aspect Ratio on Mechanical and Electrical Properties of Epoxy-Based Nanocomposites, *Polym. Test.*, **30**, 548-556, 2011.
 7. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., and Schulte K., Influence of Different Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites-A Comparative Study, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 2300-2313, 2005.
 8. Lima A.M.F., Musumeci A.W., Liu H.W., Waclawik E.R., and Silva G.G., Purity Evaluation and Influence of Carbon Nanotube on Carbon Nanotube/Graphite Thermal Stability, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **97**, 257-263, 2009.
 9. Miyata Y., Mizuno K., and Kataura H., Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy, *J. Nanomater.*, **2011**, 763-770, 2011.
 10. DiLeo R.A., Landi B.J., and Raffaelle R.P., Purity Assessment of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **101**, 307-312, 2007.
 11. Dillon A.C., Yudasaka M., and Dresselhaus M.S., Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-Wall Nanotube Materials, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **4**, 691-703, 2004.
 12. Tam N.T.T., Nghia N.X., Quynh N.T., Khoi P.H., and Minh P.N., Analyzing the Purity of Carbon Nanotubes by Using Different Methods, *J. Korean Phys. Soc.*, **52**, 1382-1385, 2008.
 13. Zhang S., Wu J.Y., Tse C.T., and Niu J., Effective Dispersion of Multi-wall Carbon Nano-tubes in Hexadecane Through Physiochemical Modification and Decrease of Super Cooling, *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, **96**, 124-130, 2012.
 14. 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.
 15. 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 and Nano Letters*, **8**, 555-559, 2013.
 16. Li Y., Chen C., Zhang S., Ni Y., and Huang J., Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotube Filled Polyacrylate Composite Films, *Appl. Surface Sci.*, **254**, 5766-5771, 2008.
 17. Mohanty A.K., Ghosh A., Sawai P., Pareek K., Banerjee S., Das A., Potschke P., Heinrich G., and Voit B., Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of MWCNT Filled Poly(ether sulfone) and Poly(ether imide) Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 2560-2570, 2014.
 18. Baji A., Mai Y.W., Wong S.C., Abtahi M., and Du X., Mechanical Behavior of Self-Assembled Carbon Nanotube Reinforced Nylon 66 Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1401-1409, 2010.
 19. Zhou W., Wu Y., Wei F., Luo G., and Qian W., Elastic Deformation of Multi-walled Carbon Nanotubes in Electrospun MWCNTs-PEO and MWCNTs-PVA Nanofibers, *Polymer*, **46**, 12689-12695, 2005.
 20. Qavamnia S.S. and Nasouri K., Facile Fabrication of Carbon Nanotubes/Polystyrene Composite Nanofibers for High-performance Electromagnetic Interference Shielding, *Fibers Polym.*, **17**, 1977-1984, 2016.
 21. Ouyang Z., Li J., Wang J., Li Q., Ni T., Zhang X., Wang H., Li Q., Su Z., and Wei G., Fabrication, Characterization and Sensor Application of Electrospun Polyurethane Nanofibers Filled with Carbon Nanotubes and Silver Nanoparticles, *J. Mater. Chem., B*, **1**, 2415-2424, 2013.
 22. Pan H., Zhang Y., Hang Y., Shao H., Hu X., Xu Y., and Feng C., Significantly Reinforced Composite Fibers Electrospun from Silk Fibroin/Carbon Nanotube Aqueous Solutions, *Biomacromolecules*, **13**, 2859-2867, 2012.
 23. Shao S., Zhou S., Li L., Li J., Luo C., Wang J., Li X., and Weng J., Osteoblast Function on Electrically Conductive Electrospun PLA/MWCNTs Nanofibers, *Biomaterials*, **32**, 2821-2833, 2011.
 24. Wu C.M. and Chou M.H., Polymorphism, Piezoelectricity and Sound Absorption of Electrospun PVDF Membranes with and without Carbon Nanotubes, *Compos. Sci. Technol.*, **127**, 127-133, 2016.
 25. Merati A.A., Shoushtari A.M., and Mirzaei J., A Comparison Between the UV Protection of PAN/ ZnO and PAN/ MWNT Composite Nanofiber Mats, *J. Text. Institute*, **108**, 12-14, 2017.

26. Li M., Guo Y., Wei Y., MacDiarmid A.G., and Lelkes P.I., Electrospinning Polyaniline-contained Gelatin Nanofibers for Tissue Engineering Applications, *Biomaterials*, **27**, 2705-2715, 2006.
27. Hong K.H., Oh K.W., and Kang T.J., Preparation of Conducting Nylon-6 Electrospun Fiber Webs by the In Situ Polymerization of Polyaniline, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 983-991, 2005.
28. Qavamnia S.S. and Nasouri K., Conductive Polyacrylonitrile/ Polyaniline Nanofibers Prepared by Electrospinning Process, *Polym. Sci., Series A*, **57**, 343-349, 2015.
29. Nasouri K., Shoushtari A.M., and Mojtahedi M.R.M., Effects of Polymer/Solvent Systems on Electrospun Polyvinylpyrrolidone Nanofiber Morphology and Diameter, *Polym. Sci., Series A*, **57**, 747-755, 2015.
30. Nasouri K., Shoushtari A.M., and Mojtahedi M.R.M., Evaluation of Effective Electrospinning Parameters Controlling Polyvinylpyrrolidone Nanofibers Surface Morphology via Response Surface Methodology, *Fibers Polym.*, **16**, 1941-1954, 2015.
31. McNally T., Potschke P., Halley P., Murphy M., Martin D., Bell S.E.J., Brennan G.P., Bein D., Lemoine P., and Quinng J.P., Polyethylene Multi-walled Carbon Nanotube Composites, *Polymer*, **46**, 8222-8232, 2005.
32. Murphy H., Papakonstantinou P., and Okpalugo T.I.T., Raman Study of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized with Oxygen Groups, *J. Vacuum Sci. Technol., B*, **24**, 715-720, 2006.
33. Jorio A., Pimenta M.A., Filho A.G.S., Saito R., Dresselhaus G., and Dresselhaus M.S., Characterizing Carbon Nanotube Samples with Resonance Raman Scattering, *New J. Phys.*, **5**, 139-146, 2003.
34. Salimbeygi G., Nasouri K., and Shoushtari A.M., Fabrication of Homogeneous Multi-walled Carbon Nanotube/Poly(vinyl alcohol) Composite Films Using Microwave Absorption Application, *Fibers Polym.*, **15**, 583-588, 2014.
35. Yun J., Im J.S., Lee Y.S., and Kim H.I., Effect of Oxyfluorination on Electromagnetic Interference Shielding Behavior of MWCNT/PVA/PAAc Composite Microcapsules, *Eur. Polym. J.*, **46**, 900-909, 2010.
36. Yu J., Grossiord N., Koning C.E., and Loos J., Controlling the Dispersion of Multi-wall Carbon Nanotubes in Aqueous Surfactant Solution, *Carbon*, **45**, 618-623, 2007.
37. Prilutsky S., Zussman E., and Cohen Y., The Effect of Embedded Carbon Nanotubes on the Morphological Evolution During the Carbonization of Poly(acrylonitrile) Nanofibers, *Nanotechnology*, **19**, 603-613, 2008.