



تأثیر شرایط تولید بر روی ساختار و خصوصیات الیاف نانو کامپوزیتی پلی اکریلونیتریل حاوی نانوافزودنی های نقره و هیدروکسی اپتایت

ترجمه: مهندس ملیکا بهزادی

چکیده

در خصوص تأثیر دمای حمام انعقاد و نرخ کشش نخ نوریس روی خلل و فرج موجود در ساختار و خصوصیات استحکامی الیاف پلی اکریلونیتریل که حاوی دو نانوافزودنی می باشند تحقیقاتی صورت گرفته است. در الیافی که دارای ترکیبات نانو هستند، تغییر شکل مناطق نیمه کریستالی که در الیاف بدون نانو افزودنی ها، در ساختار کریستالی وجود دارند به وجود هیدروکسی اپتایت مربوط است. الیاف کربن مورد استفاده در این تحقیق از الیاف نانو کامپوزیتی به دست آمده اند. خصوصیات مکانیکی الیاف کربن حاصل به اندازه کافی برای استفاده های پزشکی مطلوب هستند. بر اساس تحلیل های SEM^۱ و EDX^۲ مشاهده شده است که هر دو نانو افزودنی، کاملاً روی سطح الیاف کربن و پیش ماده پخش شده اند.

مقدمه

مطلوب به شمار می رود زیرا مواد دارای خلل و فرج، به وسیله اندام های زنده بهتر تخریب می شوند و از بین می روند. تولید الیافی با چنین خصوصیات و ویژگی هایی، نیازمند نظارتی شایسته بر پارامترهای فرایند تولید است تا خصوصیات معکوسی که در فرایند تریسی بر روی ساختار و ویژگی های الیاف تولید شده به وسیله این پارامترها به وجود می آید متعادل شود. این موضوعات در رابطه با الیاف پلی اکریلونیتریل حاوی نقره به عنوان یک نانوافزودنی مطرح شده است.

این پروژه برای تحقیق بر روی تأثیر دمای حمام انعقاد و نرخ کشش نخ نوریس روی خلل و فرج موجود در ساختار و خصوصیات الیاف پلی اکریلونیتریل حاوی ترکیبات نانو که شامل ترکیبی از دو نانوافزودنی نقره و هیدروکسی اپتایت هستند، طرح شده است.

مواد اولیه و روش های تحقیق

برای آماده سازی محلول ریسندگی از کوپلیمر سه تایی پلی اکریلونیتریل تولید کارخانه مجارستانی زولتک در دی متیل فرمامید استفاده می شود.

این پلیمر دارای این ترکیبات است:

• ۹۳٪-۹۴٪ وزنی از واحدهای اکریلونیتریل،

• ۵٪-۶٪ وزنی از واحدهای متیل اکریلات،

• در حدود ۱٪ وزنی از واحدهای آلایل سولفونات سدیم.

ویسکوزیته ذاتی کوپلیمر، که در دمای ۲۰^o در دی متیل فرم امید اندازه گیری شد، ۱/۲۹dl/g بود. میزان تفرق پلیمری آن که با کروماتوگرافی به وسیله ژل صورت گرفته است برابر با Mw/Mn = ۳/۱ بود.

نانوذرات نقره با کد دسته بندی ۵۷۶۸۳۲ توسط sigma-aldrich تهیه شده اند. در این تحقیق از ذرات زیر ۱۰۰ نانومتر استفاده شده است.

هیدروکسی اپتایت مورد استفاده قرار گرفته توسط AGH Kraków تهیه شده است.

توزیع دانه هایی که از اجزا نانومتری تشکیل یافته اند به وسیله دستگاه

استفاده از تکنولوژی نانو در تولید الیاف شیمیایی، امکان تولید الیاف با خصوصیاتی که به طور عمده برتر از الیاف متداول تشکیل شده از پلیمرهای اصلاح نشده با ذرات نانو می باشند را میسر ساخته است. وقتی الیاف پلی اکریلونیتریل دارای ترکیبات نانو برای تولید الیاف کربن مورد استفاده قرار می گیرند، امکان بهبود خصوصیت این الیاف یا به طور کلی، بخشیدن خصوصیات جدیدی به آن ها به وجود می آید. برای کسب خصوصیات استحکامی بهتر از الیاف کربن متداول، الیاف کربنی پیشنهاد شده است که حاوی نانوتیوپ های کربنی و یک غشا بر روی آن هستند. استفاده از موادی که شامل هیدروکسی اپتایت به عنوان یک نانو افزودنی می باشد این امکان را میسر ساخته است که الیاف کربنی تولید کنیم که به فرایند بازسازی بافت های استخوانی کمک می کند. پیش بینی می شود که استفاده از موادی که حاوی ترکیبی از دو نانوافزودنی هستند - هیدروکسی اپتایت و نقره - این امکان را برای ما به وجود می آورد که الیاف کربنی تولید کنیم که برای پر کردن نواقص بافت های استخوانی، در داروها به کار می روند. وجود هیدروکسی اپتایت در مواد، به عنوان یکی از اجزا طبیعی استخوان، به فرایند بازسازی استخوان کمک می کنند. وجود نقره در مواد اولیه تولید الیاف، باعث می شود مواد کاشتنی، خاصیت آنتی باکتریالی هم داشته باشند که این موضوع به طور مشهودی احتمال عوارض بعد از عمل ناشی از آلودگی های باکتریایی را کاهش می دهد، چنانچه در شمار زیادی از کاربردهای نقره در داروها مشاهده شده است.

مقصد از استفاده از این دست الیاف کربن، تولید پیش ماده هایی است که در وهله اول استحکام کافی برای پشت سر گذاشتن فرایند کربونیزاسیون داشته باشند و این بدان معناست که این الیاف کربنی استحکام مناسبی دارند. دوم این که پیش ماده باید ساختاری متخلخل داشته باشد. اگرچه این ویژگی از دید فرایند تولید الیاف مطلوب نیست، اما در الیافی که در ایمپلنت های پزشکی مورد استفاده قرار می گیرند، یک ویژگی مورد نیاز و

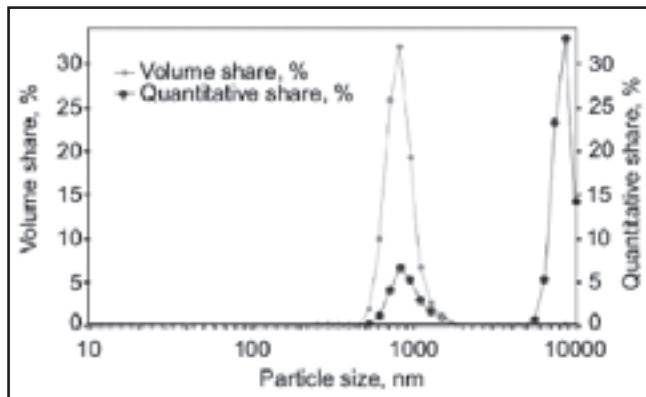


اندازه گیری می شود که این دستگاه قابلیت جداسازی مکانیکی آب از لیاف را با شتاب 10000 S/m^2 داراست. میزان نگهداری آب توسط لیاف از روی مقایسه ی جرم آب باقیمانده در لیاف با جرم لیاف خشک شده در دمای 90°C به دست می آید.

تصاویر سطح مقطع لیاف توسط یک میکروسکوپ الکترونی پویشی JEOL JSM-5200LV به دست می آید. آماده سازی سطح مقطع لیاف با روش تکنیک فشار کم و با استفاده از آشکارساز الکترون های مجددا متفرق شده انجام شد. یکی از مشاهدات به دست آمده در ولتاژ افزایشی 25 kV و بزرگنمایی $2000 \times$ و $5000 \times$ می باشد. تصاویر به وسیله سیستم دیجیتال Semafor ثبت شده اند.

اندازه گیری میزان نقره در لیاف توسط طیف سنجی انتشار اتمی بر اساس روش پلاسمای جفت شده القایی صورت می گیرد (AES-ICP). این شیوه مبتنی بر تفسیر نشر طیفی ساطع شده به وسیله اتم های برانگیخته است و می تواند اجزا اولیه ترکیب نمونه های مختلف را در حالت محلول تعیین کند. کالیبره کردن طیف سنج، با استفاده از یک نمونه تک جزئی استاندارد کلاس ICP (پلاسمای جفت شده القایی) صورت می گیرد. نمونه ها پیش از تجزیه و تحلیل، در سیستم MLS1200 تولید کارخانه ای ایتالیایی MILESTONE جمع آوری می شوند. این دستگاه از انرژی امواج با طول موج کوتاه و نیتریک اسید غلیظ شده دارای خلوص طیفی استفاده می کند. صحیح بودن نتایج به دست آمده با استفاده از نمونه های شاهد تایید می شود.

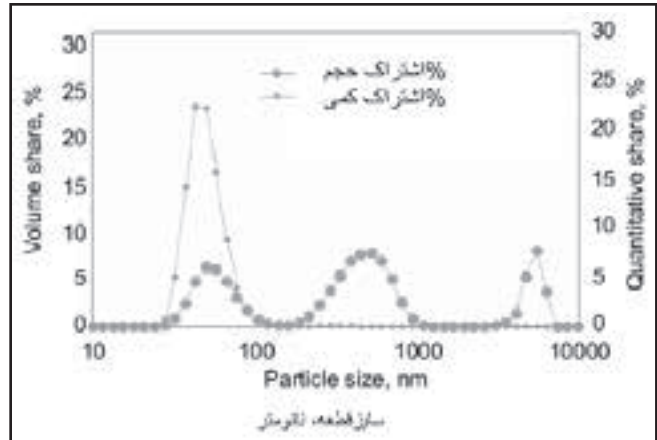
مقدار نقره موجود در لیاف برابر با 0.07% در مقایسه با 1% به کار رفته در محلول ریسندگی بود و میزان هیدروکسی اپتایت در لیاف برابر با $2/4\%$ در مقایسه با 3% به کار رفته در محلول ریسندگی بود.



شکل ۲. توزیع قطعات هیدروکسی اپتایت بر حسب اندازه

کاهش میزان نانوآزودنی ها در لیاف در مقایسه با میزان به کار رفته در محلول های ریسندگی، می تواند به دلیل مهاجرت بخش های تشکیل شده از نانوذرات از لایه سطحی در حین بخش هایی از فرایند ریسندگی باشد. اندازه گیری های صورت گرفته به وسیله اشعه X با استفاده از یک طیف سنج سیفرت (Seifert) URD6 (آلمان)، مجهز به یک تیوب هدف مسی اشعه X می باشد ($\lambda = 1/54 \text{ \AA}$)، انجام شد. این عملکرد در $U = 40 \text{ kV}$ و $I = 30 \text{ mA}$ صورت می گیرد. اشعه به وسیله یک کریستال، تک رنگ شده است. منحنی های تفرق با استفاده از روش انعکاس متقارن و اندازه گیری

زتاسایزر Nano-ZS ساخت شرکت مالورن بررسی می شود. این دستگاه از تکنیک تفرق دینامیکی اشعه لیزر برای این منظور استفاده می کند. این تکنیک اندازه گیری مبتنی بر تصویر حرکت اجزایی است که در یک محلول غوطه ور شده اند و اجازه می دهند تا ما سایز اجزایی که قطری در محدوده $0.1/6$ نانومتر تا حدود 6 میکرومتر دارند را در تصویری دارای آب یا فاقد آب اندازه گیری کنیم.



شکل ۱. توزیع قطعات نقره بر حسب اندازه

خواص رئولوژیکی محلول های ریسندگی به وسیله یک رئومتر چرخان تولید کمپانی آنتون پائر مشخص می شود. اندازه گیری ها در محدوده نرخ برش $200-0.2 \text{ S}^{-1}$ و دمای 20°C انجام شده است. پارامترهای سیالیت k و n بر حسب منحنی های سیالیت اندازه گیری شده اند.

مقاومت اندازه گیری شده برای یک دسته از لیاف مطابق استاندارد PN-EN-ISO=268:1997 و با استفاده از دستگاه اینسترون است.

برای تعیین میزان تخلخل لیاف، از روش سنجش به وسیله جیوه استفاده می شود و برای این منظور از یک دستگاه کارلو اربا (Erba Carlo) استفاده می شود که به یک کامپیوتر متصل است. با این روش می توانیم حجم کل روزنه ها را اندازه بگیریم. حجم کلی روزنه هایی که سایز آن ها در محدوده بین 5 نانو متر تا 7500 نانومتر است و همچنین مجموع سطوح داخلی آن ها اندازه گیری می شود.

با توجه به ویژگی های خاص روش اندازه گیری سنجش با جیوه، تصمیم بر این شد نتایج این آزمایش به دو دسته تقسیم شود:

- حجم گزارش شده از روزنه هایی که شعاع آن ها در محدوده $3-1000$ نانومتر است. این محدوده به خلل و فرج لیاف ابتدایی نسبت داده می شود (معیار تقسیم بندی لیاف از این نظر، آنالیز سطح مقطع آن ها و در زمانی است که از نانو-آزودنی ها به دست نیامده باشند).
- حجم کلی روزنه ها برای نمونه مورد آزمایش (محدوده: $3-7500$ نانومتر)، شامل خلل و فرج لیاف ابتدایی و مواد فیبری (برای مثال فواصل بین لیاف).

جذب سطحی بخار آب مطابق با استاندارد لهستانی PN-P-04635:1980 در رطوبت نسبی 100% اندازه گیری می شود.

میزان نگهداری آب توسط لیاف به وسیله یک سانتریفیوژ آزمایشگاهی



می باشد مورد استفاده قرار گرفته است. محلول های مورد استفاده برای ریسندگی، محلول پلی اکریلونیتریل ۲۲٪ در DMF حاوی ۱٪ نانوقره و ۳٪ هیدروکسی اپتایت نسبت به جرم پلیمر مورد نظر می باشد. نانوافزودنی ها در حین آماده سازی محلول ریسندگی به وسیله انرژی مافوق صوت (ناشی از نواخت صدای مافوق صوت (SONOPULS HD ۲۲۰۰) به مدت ۱۵ دقیقه و در دمای ۲۰°C درجه سانتی گراد در دی متیل فرمامید معلق می شوند.

شرایط فرایند انجماد بر اساس الیاف پلی اکریلونیتریلی که تولید کرده ایم و حاوی انواع مختلفی از سرامیک های نانوافزودنی و یک نانوافزودنی نقره می باشد انتخاب می شود. هم چنین بر اساس نتایجی که پیش از این به دست آمده است می توان دریافت که تغییر در پارامترهای فرایند محدود به حوزه ی کوچکی می شود که در آن حوزه می توان مشاهده کرد که الیاف حاوی نانوافزودنی های سرامیکی و نانوافزودنی های نقره بیشتر حالت پراکنده دارند تا قطره ای.

شرایط شکل گیری الیاف مشابه آن بود که پیش از این شرح داده شد و بر طبق آن تاثیر دمای حمام انعقاد و نرخ کشش نخ نورس بر ساختار و خصوصیات الیاف حاوی نانوافزودنی نقره مورد مطالعه قرار گرفته بود. استفاده از یک محدوده تغییرات مشابه در پارامترهای فرایند تولید ما را قادر می سازد تا تاثیر یک سیستم حاوی دو نانوافزودنی هیدروکسی اپتایت و نقره در مواد اولیه را بر روی ساختار و خصوصیات الیاف پلی اکریلونیتریل حاصل ببینیم تا بتوانیم این الیاف را با الیافی که تنها حاوی نانوقره هستند مقایسه کنیم.

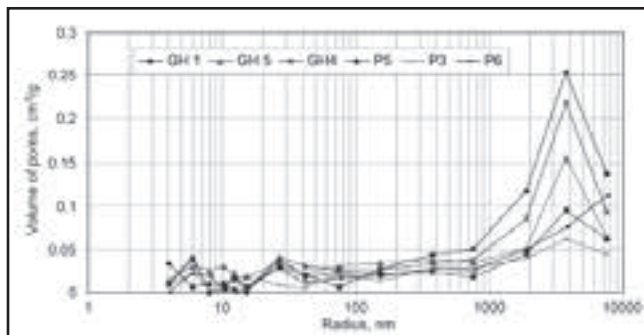
فعالیت حاضر شامل دو سری آزمایش برای به دست آوردن تاثیر دمای حمام انعقاد و نرخ کشش نخ نورس بر روی ساختار و خصوصیات الیاف حاصله است. برای این کار از حمام های انعقاد معتدل و حاوی ۶۰٪ دی متیل فرمامید استفاده شد. در سری اول، پارامتر قابل تغییر فرایند، درجه حرارت حمام انعقاد، در محدوده ۱۵ تا ۳۵°C سانتی گراد بود. میزان نرخ کشش نخ نورس بر روی ۱۰٪ تنظیم شده بود، که عاملی برای ایجاد ساختار متخلخل بود. در سری دوم آزمایشات، پارامتر قابل تغییر نرخ کشش نخ نورس در محدوده ۴۰٪- تا ۳۰٪+ بود. دمای حمام انعقاد نیز بر روی ۲۵°C سانتی گراد ثابت شده بود.

فرایند کشش در دو مرحله صورت گرفت: درون یک حمام قابل انعطاف (حاوی ۵۰٪ محلول آبی دی متیل فرمامید) و در فضایی آکنده از بخار داغ (دما: ۱۳۵°C سانتی گراد). در مرحله اول کشش با تغییر شکل تقریبی حدود ۰/۷ از بالاترین حد ممکن صورت می گیرد. در صورتیکه در مرحله دوم حداکثر تغییر شکل ممکن حاصل می شود. فرایندی که به این صورت اجرا می شود، برای استحصال بالاترین خصوصیات مقاومتی است، همان طور که می دانیم خصوصیات مقاومتی الیاف تنها به تغییر شکل کلی بستگی ندارد بلکه به توزیع نرخ کشش بین مراحل مختلف نیز وابسته است. این قانون هم چنین برای الیاف تولید شده از نانو ترکیبات پلی اکریلونیتریل نیز که حاوی یک نانوافزودنی فرومغناطیسی هستند مورد تایید است.

پیرو فرایند تولید الیاف، الیاف در شرایط ثابت و در دمای تقریبی ۲۰°C شسته و خشک می شوند.

برای بررسی امکان تولید الیاف کربن از این ماده جدید به دست آمده، فرایند کربونیزاسیون باید بر روی یک نمونه انتخاب شده صورت گیرد.

پلکانی ثبت شده اند. منحنی ها از $\theta = 4^\circ \text{C}$ تا $2\theta = 60^\circ$ و با فواصل 0.1°C ثبت شدند. به منظور حذف بافتار لیفی، الیاف مورد تحقیق توسط میکروتوم پودر شدند و سپس با فشار به صورت قرص هایی با قطر حدود ۲cm و ضخامت حدود ۱mm درآمدند.



شکل ۳- رابطه ی بین نسبت حجم منافذ بر اساس شعاع آن ها

بر اساس تحلیل های صورت گرفته بر روی منحنی های تفرق، درجه کریستالی الیاف و سایز کریستال ها تعیین شده است.

توزیع نانوافزودنی های نقره بر روی سطح لیف، بر اساس اسکن های صورت گرفته توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (JEOL ۵۲۰۰LV) -JSM مجهز به یک تحلیل گر انرژی برای اشعه های خاص LINK IBIS EDX (تولید کمپانی Oxford Instruments) اندازه گیری شده است. تحلیل گر تفرق انرژی (Energy Dispersive X-ray) EDX برای اشعه X، بررسی کیفی مناطق میکرومتری را با استفاده از انرژی اشعه X منتشرشده از نمونه میسر می سازد. نتایج تحلیل های EDX می توانند به صورت زیر نشان داده شوند:

- طیف EDX - گراف نشان دهنده رابطه بین شدت پیک عنصر (تعداد محاسبات در هر ثانیه -cps) و انرژی کوانتوم های اشعه X (KeV) عناصر موجود در منطقه میکرومتری مورد مطالعه می باشد. طیف ها از یک نقطه مشخص به دست می آیند.
- نقشه توزیع عنصر با استفاده از تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی پویشی: تصویر تفرق عنصر در یک منطقه میکرومتری مشخص با اسکن کردن سطح ماده با یک پرتو الکترونی و به نمایش در آوردن تصویر آن با استفاده از یک EDX ساطع کننده خطوط انرژی پرتو X از عناصر مورد مطالعه.
- آنالیز خطی EDX عبارت است از ثبت شدت تغییرات اشعه X مخصوص هر عنصر در امتداد حرکت یک پرتو الکترونی در ناحیه میکرومتری مورد مطالعه.

خصوصیات مکانیکی الیاف پیش ماده که برای عملیات کربونیزاسیون انتخاب شده اند و همچنین الیاف کربن به دست آمده، به وسیله یک ماشین جامع انجام آزمایش Ulm, Germany (Zwick ۱۴۳۵۰) مطابق با استاندارد ISO ۱۱۵۶۶ و مجهز به یک برنامه testXpert ورژن ۸/۱ بررسی شد.

تولید الیاف

الیاف طی فرایند ترپرسی به وسیله یک ماشین آزمایشگاهی بزرگ ریسیده شده اند. یک رشته ساز با ۲۴۰ روزنه که قطر هر کدام ۰/۰۸ میلی متر



ممکن است مربوط به عدم تفرق مناسب پودر در سوسپانسیونی باشد که مورد بررسی قرار گرفته است. تحلیل توزیع تعداد ذرات هیدروکسی اپتایت نشان می دهد که تنها یک بیشینه در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر وجود دارد و این محدوده ۹۸٪ تعداد ذرات هیدروکسی اپتایت در نمونه را شامل می شود.

بر اساس آزمایش های رئولوژیکی مشاهده شد که محلول ریسندگی مورد استفاده با غلظت ۰.۲۲٪، حاوی ۱٪ نقره و ۳٪ هیدروکسی اپتایت است. پارامترهای رئولوژیکی عبارتند از: $n = 0.969$ و $k = 28/150$ این پارامترها زمانی ثابت هستند که سیال مورد آزمایش غیرنیوتنی باشد که به وسیله ایجاد تنش و هم زدن رقیق می شود.

تحلیل تاثیر دمای حمام انعقاد بر روی ساختار و خصوصیات الیاف
بر اساس آخرین تحقیق ما بر روی ساختار و خصوصیات الیاف پلی اکریلونیتریل حاوی نانوافزودنی های نقره، مشاهده شده است که تغییر دمای حمام انعقاد در محدوده ۳۵-۱۵ درجه سانتی گراد، تغییرات ناچیزی در دفرمه شدن مواد تشکیل دهنده (سازنده) الیاف در مرحله کشش دارد. به هر حال این موضوع تاثیری بر روی مقاومت به دست آمده برای الیاف ندارد. مقاومت تا حد پارگی حاصله برای الیاف در محدوده کوچک ۳۶/۷-۳۵/۲ cN/tex قرار دارد که به طور متوسط، تقریباً ۵۸ cN/tex کمتر از الیافی است که فاقد نانوافزودنی ها هستند و در شرایط مشابه تولید شده اند. ساختار متخلخل نمونه های الیاف دارای منافذ بزرگی بود، حجم کلی منافذ بالغ بر ۰/۴ cm^۳/g بود. وجود منافذ بزرگ و خیلی بزرگ ممکن است به دلیل وجود شکاف ها و ترک ها روی سطح الیاف باشد و هم چنین می تواند شامل فضای بین الیاف اولیه نیز باشد.

الیاف در یک فرایند دو مرحله ای در دمای ۱۴۰° سانتی گراد طی ۵ ساعت اکسید می شوند و برای بار دوم این اتفاق در دمای ۲۰۰°C، طی ۶ ساعت در معرض هوا می افتد. فرایند کربونیزاسیون در دمای ۱۰۰۰°C طی ۵ دقیقه در فضایی حاوی آرگون صورت می گیرد.

بحث و نتایج

تعیین مشخصات نانوافزودنی ها و محلول ریسندگی

بر اساس مطالعات صورت گرفته بر روی اندازه نانوافزودنی های نقره (شکل ۱)، مشاهده شده است که توزیع سایز ذرات نانوافزودنی بر حسب محدوده ی ماکزیمم که به کسری حجم ذرات دارای اندازه های مختلف مربوط می شود، تعیین می گردد. اولین محدوده به ذراتی با اندازه ی بین ۱۹۰-۲۸ نانومتر مربوط می شود که ۳۰/۹٪ حجم نانوافزودنی را تشکیل می دهند. محدوده ی بعدی به ذراتی بین ۱۱۰۰-۱۹۰ نانومتر و ۶۵۰۰-۳۰۰۰ نانومتر مربوط می شود که به ترتیب ۵۰/۴٪ و ۱۸/۶٪ حجم را تشکیل می دهند. این اتفاق ممکن است به دلیل تجمع گاه و بی گاه نانو افزودنی ها اتفاق بیافتد.

از طرف دیگر، توزیع نانوافزودنی ها از جهت تعداد در یک نمونه مربوط به ذراتی می شود که اندازه آن ها بین ۱۹۰-۲۸ نانومتر قرار دارد و ۹۹/۴٪ نمونه را به خود اختصاص می دهند.

در رابطه با تحلیل توزیع اجزا هیدروکسی اپتایت بر حسب اندازه (شکل ۲)، باید گفت که منحنی توزیع دو حد بیشینه دارد. اولی به ذراتی مربوط می شود که اندازه آن ها در محدوده ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر است و حدود ۳۰٪ حجم را به خود اختصاص می دهند. محدوده دوم احتمالاً حضور تجمعات هیدروکسی اپتایت با اندازه ی بیش از ۵۰۰ نانومتر را نشان می دهد که

جدول ۱. شرایط ریسندگی و خصوصیات الیاف حاصله: GH - نمونه های الیاف پلی اکریلونیتریل شامل هیدروکسی اپتایت و نقره؛ p - نمونه الیاف پلی اکریلونیتریل بدون نانو-افزودنی.

نمونه	دمای حمام انعقاد C°	کل نرخ کشش ٪	مقاومت تا حد پارگی cN/tex	از دیاد طول تا حد پارگی ٪	حجم کل نمونه ها cm ^۳ /g	حجم نمونه ها در محدوده ۳-۱۰۰۰ nm.cm ^۳ /g	سطح داخلی m ^۲ /g	کریستالیت ٪	سایز کریستال ها D _{۱۱۰} , nm	فاصله بین صفحات d _{۱۱۰} , Å
GH _۱	۳۵	۸۳۲/۴۱	۳۶/۸۶ ± ۱.۱۵	۱۲/۲۹ ± ۰/۵۷	۰/۷۲۳	۰/۲۴۶	۱۷۱/۰۵۵	۵۱	۴/۷	۵/۳
GH _۲	۳۰	۷۸۰/۶۱	۳۳/۱۸ ± ۱.۱۸	۱۱/۹۹ ± ۰/۷۴	۰/۶۶۷	۰/۲۷۸	۴۸/۱۰۵	-	-	-
GH _۵	۲۵	۸۴۸/۳۵	۳۹/۹۱ ± ۲.۸۹	۱۱/۸۸ ± ۰/۹۹	۰/۵۹۵	۰/۲۶۶	۱۸/۷۵۹	۵۳	۴/۸	۵/۳
GH _۳	۲۰	۸۴۰/۳۱	۳۳/۸۰ ± ۱.۵	۱۰/۲۳ ± ۰/۷۸	۰/۶۷۳	۰/۲۹۶	۵۲/۹۴۳	-	-	-
GH _۴	۱۵	۷۸۵/۸۸	۳۶/۹۸ ± ۱.۶۸	۱۱/۱۲ ± ۰/۷۲	۰/۶۷۰	۰/۲۷۴	۳۶/۳۴۸	۶۱	۵/۴	۵/۳
P _۶	۳۵	۷۲۹/۵۸	۴۰/۴۴ ± ۱.۱۴	۱۳/۶۱ ± ۰/۴۲	۰/۴۱۳	۰/۱۷۷	۲۱/۹۶۷	۵۶	۴/۹	۵/۳
P _۳	۲۵	۸۴۴/۳۱	۳۹/۱۲ ± ۲.۸۵	۱۱/۲۳ ± ۰/۵۳	۰/۳۱۶	۰/۱۷۲	۲۳/۳۶۹	۵۳	۴/۷	-
P _۵	۱۵	۸۲۴/۶۴	۴۱/۰۰ ± ۱.۴۹	۱۱/۳۸ ± ۰/۳۸	۰/۴۰۵	۰/۲۰۵	۳۰/۹۶۰	۵۷	۴/۸	۵/۳

زمانی که الیاف حاوی ترکیبی از دو نانوافزودنی هستند (نقره و هیدروکسی اپتایت) یا زمانی که الیاف که تنها حاوی نانوافزودنی نقره می باشند، تغییر در دمای حمام انعقاد الیاف تنها تغییر ناچیزی در قابلیت دفرمه شدن مواد سازنده الیاف در مرحله کشش ایجاد می کنند. این تغییرات تاثیر کوچکی بر میزان مقاومت تا حد پارگی الیاف می گذارند (نمونه های GH در جدول ۱). بیشترین تغییر در مقاومت تا حد پارگی ۶/۷۳ cN/tex اندازه گیری شده است. این میزان بیشترین مقدار مقاومت به دست آمده برای الیاف حاصل شده در حمام انعقاد با دمای ۲۵° سانتی گراد است؛ هم چنین ما شاهد کم ترین تخلخل در این سری نمونه ها هستیم. تغییر در دمای حمام انعقاد تغییر ناچیزی بر حجم کلی منافذ موجود می گذارد (جدول ۱). تغییرات مشابه در حجم کلی منافذ موجود زمانی اتفاق می افتد که الیاف حاوی نانوافزودنی نباشند (نمونه های p در جدول ۱)؛ میزان این پارامتر حدود ۰/۳-۰/۲ g/cm^۳ کمتر است. زمانی که الیاف تنها حاوی نانوافزودنی نقره می باشند، حجم کل حفره ها

زمانی که الیاف حاوی ترکیبی از دو نانوافزودنی هستند (نقره و هیدروکسی اپتایت) یا زمانی که الیاف که تنها حاوی نانوافزودنی نقره می باشند، تغییر در دمای حمام انعقاد الیاف تنها تغییر ناچیزی در قابلیت دفرمه شدن مواد سازنده الیاف در مرحله کشش ایجاد می کنند. این تغییرات تاثیر کوچکی بر میزان مقاومت تا حد پارگی الیاف می گذارند (نمونه های GH در جدول ۱). بیشترین تغییر در مقاومت تا حد پارگی ۶/۷۳ cN/tex اندازه گیری شده است. این میزان بیشترین مقدار مقاومت به دست آمده برای الیاف حاصل شده در حمام انعقاد با دمای ۲۵° سانتی گراد است؛ هم چنین ما شاهد کم ترین تخلخل در این سری نمونه ها هستیم. تغییر در دمای حمام انعقاد تغییر ناچیزی بر حجم کلی منافذ موجود می گذارد (جدول ۱). تغییرات مشابه در حجم کلی منافذ موجود زمانی اتفاق می افتد که الیاف حاوی نانوافزودنی نباشند (نمونه های p در جدول ۱)؛ میزان این پارامتر حدود ۰/۳-۰/۲ g/cm^۳ کمتر است. زمانی که الیاف تنها حاوی نانوافزودنی نقره می باشند، حجم کل حفره ها



جدول ۲. شرایط ریسندگی و خصوصیات الیاف حاصله: GH – نمونه های الیاف پلی اکریلونیتریل شامل هیدروکسی اپتایت و نقره ؛ p – نمونه الیاف پلی اکریلونیتریل بدون نانو-افزودنی.

نمونه	دمای حمام انعقاد °C	کل نرخ کشش %	مقاومت تا حد پارگی cN/tex	ازدیاد طول تا حد پارگی %	حجم کل نمونه ها cm ³ /g	حجم نمونه ها در محدوده ۱۰۰۰ - ۳ nm cm ³ /g	سطح داخلی m ² /g	کریستالیتته %	سایز کریستال ها D _{۱۱۰} , nm	فاصله بین صفحات d _{۱۱۰} , Å
GH۶	۳۰	۷۷۵/۴۱	۳۸/۱۵ ± ۱/۲۵	۱۱/۶۱ ± ۰/۸۸	۰/۳۳۴	۰/۱۷۳	۲۲/۵۹۹	۵۶	۴/۸	۵/۳
GH۵	۱۰	۸۴۸/۳۵	۳۹/۹۱ ± ۲/۸۹	۱۱/۸۸ ± ۰/۹۹	۰/۵۹۵	۰/۲۶۶	۱۸/۷۵۹	۵۳	۴/۸	۵/۳
GH۷	۰	۹۱۰/۶۷	۳۸/۲۲ ± ۲/۳۲	۱۲/۷۲ ± ۰/۷۴	۰/۷۵۰	۰/۴۵۸	۷۰/۳۶۷	-	-	-
GH۸	-۱۰	۸۰۰/۶۵	۴۲/۹۴ ± ۱/۷۵	۱۳/۴۸ ± ۰/۶۸	۰/۴۷۶	۰/۱۲۳	۱۴/۲۳۳	۵۸	۵	۵/۳
GH۹	-۴۰	۱۰۲۲/۳۶	۵۱/۳۷ ± ۲/۱۳	۱۴/۹۵ ± ۰/۶۹	۰/۲۹۰	۰/۱۰۹	۲۱/۵۶۴	۵۶	۵/۲	۵/۳
P۴	۳۰	۷۹۸/۴۵	۳۸/۳۲ ± ۲/۳۹	۱۰/۸۳ ± ۰/۴۱	۰/۵۰۸	۰/۲۲۰	۲۵/۱۴۵	۴۸	۴/۵	۵/۳
P۳	۱۰	۸۴۴/۳۲	۳۹/۱۲ ± ۲/۸۵	۱۱/۲۳ ± ۰/۵۳	۰/۳۱۶	۰/۱۷۲	۲۳/۳۶۹	۵۳	۴/۷	۵/۳
P۲	-۱۰	۹۰۸/۳۲	۴۶/۳۱ ± ۱/۵۲	۱۲/۷۲ ± ۰/۳۹	۰/۳۰۲	۰/۱۰۲	۵/۹۱۴	۴۹	۴/۵	۵/۳
P۱	-۴۰	۹۹۹/۵۹	۵۰/۱۷ ± ۱/۸۹	۱۴/۷۱ ± ۰/۵۱	۰/۴۹۳	۰/۳۶۰	۴۴/۹۷۰	۵۷	۴/۸	۵/۳

می رود، افزایش میزان دفرمه شدن مواد تشکیل دهنده الیاف در مرحله کشش از ۷۷۵ به ۱۰۲۲٪ میل می کند (جدول ۲). این تغییرات در قابلیت دفرمه شدن، مطابق با قوانین کلی الیاف ریسیده شده به روش تریسی است. مقادیر مربوط به الیافی که حاوی نانوافزودنی نیستند در محدوده کوچک ۹۹۹-۷۹۸٪ قرار دارد، در حالیکه در مورد الیافی که تنها حاوی یک نانوافزودنی نقره هستند در محدوده ۱۰۹۳-۶۹۸٪ قرار دارد. تغییرات در قابلیت دفرمه شدن در مرحله کشش با افزایش مقاومت تا حد پارگی الیاف از ۳۸/۱۵ تا ۵۱/۳۷ cN/tex همراه است، این مقادیر به طور متوسط، تقریباً ۵ cN/tex بیشتر از الیافی است که تنها حاوی نانوافزودنی نقره هستند و در شرایط مشابه تولید شده اند. این مقادیر مشابه مقادیر به دست آمده برای مقاومت الیافی است که حاوی هیچ نانوافزودنی نیستند. این پدیده، احتمالاً به علت تغییرات در ساختار کریستالی در الیاف است که به علت حضور هیدروکسی اپتایت در مواد اولیه می باشد. چنانچه با توجه به توضیحات بالا اشاره شد، وجود این نانوافزودنی در مواد اولیه الیاف پلی اکریلونیتریل باعث ایجاد تغییر در ساختار فوق مولکولی الیاف، از یک ساختار نیمه کریستالی به یک ساختار کریستالی منسجم می شود. تأثیری مشابه تأثیر حضور این نانوافزودنی هم چنین در الیافی که حاوی ترکیبی از دو نانوافزودنی مونتموریونیت و هیدروکسی اپتایت هستند مشاهده می شود. به علاوه، حضور هیدروکسی اپتایت در مواد اولیه الیاف، منجر به افزایش مقاومت الیافی از این نوع در مقایسه با الیافی که تنها حاوی مانتموریل اونیت به عنوان یک افزودنی می باشند، می شود.

بررسی تأثیر نرخ کشش نخ نوریس بر روی ساختار متخلخل الیاف حاصله نشان می دهد حجم کلی منافذ برای الیافی که با نرخ کشش برابر با ۰/۷۵ cm³/g تولید شده اند به بالاترین میزان خود یعنی ۰/۷۵ cm³/g می رسد. تغییرات مشابه، برای الیافی که اندازه منافذ آنان در محدوده بالای ۱۰۰۰ نانومتر قرار دارد رخ می دهد. هنگامی که الیاف با مقادیر مثبت یا

با کاهش دمای حمام انعقاد افزایش می یابد. دلیل تأثیر متغیر دمای حمام انعقاد بر حجم کل منافذ موجود در الیاف حاوی دو نانوافزودنی در مقایسه با الیافی که تنها حاوی نانوافزودنی نقره هستند؛ می تواند حضور نانوافزودنی های سرامیکی هیدروکسی اپتایت در جریان انعقاد و تأثیر مشخص آن بر ماتریس پلیمری باشد. این تأثیر به تبدیل بخش های شبه کریستالی مواد تشکیل دهنده الیاف پلی اکریلونیتریل به یک کریستال واحد محکم مربوط می شود.

منحنی های توزیع منافذ به عنوان تابعی از شعاع آن ها برای هر دو لیف که حاوی ترکیبات نانو هستند یا نیستند با طی یک مسیر مشابه مشخص می شود (شکل ۳). بیشترین اختلاف در مسیر منحنی ها در محدوده منافذی با قطر بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر وجود دارد. در مورد الیاف حاوی ترکیبات نانو، افزایش در سهم منافذ با بزرگترین قطرها، در مقایسه با الیافی که حاوی نانوافزودنی نیستند، مشاهده می شود. البته منافذ بزرگتر از ۱۰۰۰ نانومتر دال بر خلل و فرج دار بودن مواد فیبریلی هستند که نشان دهنده ی نقش فضاهای بین الیاف مانند شکاف ها و رخنه ها در سطح الیاف می باشند (شکل ۴)، در مقطع عرضی الیاف منافذی با قطر بیشتر از ۱۰۰۰ نانومتر مشاهده نمی شوند.

با تحلیل شکل سطح مقطع الیافی که در درجه حرارت های مختلف حمام انعقاد تشکیل شده اند، دریافتیم که در مورد تمام الیاف، سطوح مقطع نزدیک به دایره ای است. این موضوع نشان می دهد طی فرایند تولید الیاف، اندازه جریان حلال (JS) کمتر از جریان غیر حلال است (JN). نمونه سطح مقطع الیاف در شکل ۴ نشان داده شده است.

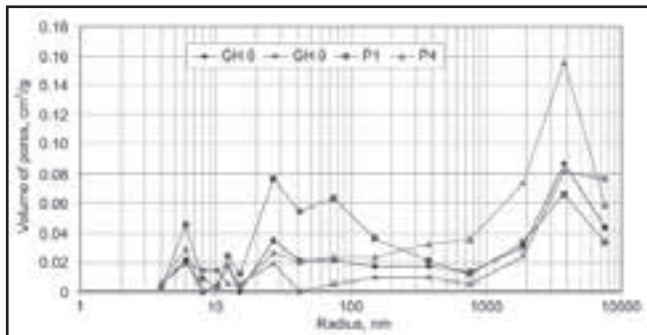
تحلیل تأثیر نرخ کشش نخ نوریس بر روی ساختار و خصوصیات الیاف

بررسی تأثیر نرخ کشش نخ نوریس روی ساختار و خصوصیات الیاف حاوی ترکیبات نانو که شامل دو نانوافزودنی هستند، نشان می دهد زمانی که نرخ کشش نخ نوریس از مقادیر مثبت به سمت مقادیر منفی



جریان غیر حلال بزرگتر از جریان حلال باشد.

برای مثال در الیاف GH^۱، که مشخصه آن ها بیشترین مقاومت تا حد پارگی است، فرایند کربونیزاسیون صورت گرفت. الیاف کربن حاصل دارای مقاومت تا حد پارگی ۴۶۹MPa در مقایسه با ۴۱۹MPa الیاف پیش ماده هستند. میزان مدول یانگ الیاف کربنی برابر با ۸۹GPa در مقایسه با ۸/۲ برای الیاف پیش ماده است. مقادیر بسیار کم مقاومت تا حد پارگی و مدول یانگ ناشی از این واقعیت می شود که فرایند کربونیزاسیون در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد انجام شده است. این خصوصیات الیاف کربنی به اندازه کافی برای مصارف دارویی مناسب است.



شکل ۵. رابطه‌ی بین نسبت حجم منافذ بر اساس شعاع آن ها

تاثیر شرایط تشکیل الیاف بر ساختار فوق مولکولی آن ها

منحنی های پراش الیاف مورد بررسی توسط برنامه ی کامپیوتری WAXFIT مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله ی اول بر اساس میزان شدت در زوایای کوچک و بزرگ یک پیش زمینه ی خطی مشخص شد و از منحنی پراش کسر گردید. سپس منحنی های تمام نمونه ها بر اساس مقدار مشابه شدت انتگرال که توسط نمونه ها پراکنده می شود، نرمالیزه می شوند. پس از آن پیک های کریستالی و نقاط آمورف در منحنی تعیین می شود. برای این منظور یک منحنی تئوری که از توابع مربوط به پیک های کریستالی و حلقه های آمورف تشکیل شده بود، ترسیم شد. منحنی تئوری با استفاده از مراحل بهینه سازی چند مقیاسی و یک سیستم هیبریدی که الگوریتم ژنتیک را با روش کلاسیک پاول ترکیب می کند مطابقت داده شد. پیک های کریستالی و نواحی آمورف در دو نقطه ی ماکزیمم که در ۲۴°~۲۰° و ۴۱°~۲۰° به هم نزدیک می شوند. نمودار تئوری با خوش بینی در فلسفه ضوابط رویدادهای به وقوع پیوسته و یک سیستم دوگانه که یک الگوریتم وراثتی را با متد کلاسیک پاول (Powell) ترکیب می کند مطابق با نوع تجربی آن است. قله های کریستالی و نواحی آمورف به وسیله ترکیب خطی پروفایل های گاس (Gauss) و لورنتز (Lorentz) نمایش داده شد. اجزاء آمورف تقریباً از دو بیشینه عریض که در ۲۴°~۲۰° و ۲۰°~۲۰° جای گرفته اند استفاده می کنند.

محاسبات صورت گرفته که ابعاد پلی اکریلونیتریل را نشان می دهد به وسیله استفانی ارائه شده است. به گفته ی استفانی سلول واحد پلی اکریلونیتریل، دارای سطح مقطع لوزی شکل با ابعاد $a = 10.2 \text{ \AA}$ و $b = 6.1 \text{ \AA}$ است. درجه کریستالی به صورت نسبت $C = 5/1$

منفی نرخ کشش نخ نوریس تولید می شوند، میزان حجم کلی منافذ و حجم منافذی با قطر بالای ۱۰۰۰ نانومتر به ترتیب تا حدود $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ و $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ کاهش می یابد. علاوه بر این، هنگامی که نرخ کشش نخ نوریس از ۱۰٪ در جهت مثبت یا منفی حرکت کند، تغییری در ساختار متخلخل الیاف خواهیم داشت. الیافی که نرخ کشش صفر به آنان اعمال شده است، به وسیله میزان زیاد منافذ بزرگ و کوچکشان مشخص می شوند (شکل ۵). در الیافی که نرخ کشش ۱۰٪+ یا ۱۰٪- به نخ نوریس آنان اعمال شده است، محدوده ی ماکزیمی که پیش از این در رابطه با توزیع اندازه ی منافذ مطرح شده بود ناپدید می شود.

تاثیر نرخ کشش نخ نوریس بر روی ساختار متخلخل الیاف فاقد نانو افزودنی می تواند نشان دهد که بیشترین میزان حجم کلی منافذ و حجم منافذی با قطر بالای ۱۰۰۰ نانومتر، از $0.102 \text{ cm}^3/\text{g}$ در الیافی که با نرخ ۱۰٪- کشیده شده اند به $0.36 \text{ cm}^3/\text{g}$ می رسد. تغییراتی که در میزان حجم منافذ به آن ها اشاره شد، همراه با دگرگونی در طبیعت ساختار متخلخل هستند. هنگامی که نرخ کشش نخ نوریس از مقادیر منفی به سمت مقادیر مثبت می رود، در تعداد منافذی که دارای سایز مشخصی هستند تغییر رخ می دهد (شکل ۵).



شکل ۴. سطح مقطع الیاف دارای ترکیبات نانو که در درجات

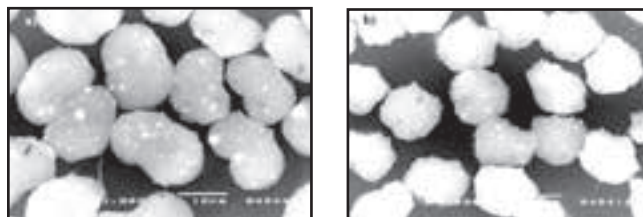
حرارت مختلفی از حمام انعقاد رسیده شده است.
۱۵°C-GH۴ (c) ۲۵°C-GH۵ (b) ۳۵°C-GH۱ (a)

در الیافی که نرخ کشش نخ نوریس ۴۰٪- بر آنان اعمال شده است، میزان منافذ کوچک و متوسط به بالاترین میزان در سری های آزمایشگاهی رسیده است. وقتی نرخ کشش نخ نوریس در جهت مثبت حرکت می کند، شاهد افتی در سهم روزه های کوچک و متوسط همراه با تغییر در نقطه مربوط به روزه هایی با سایز بزرگتر در نمودار خواهیم بود. نمودار مربوط به الیافی است که در نرخ کشش نخ نوریس ۳۰٪+، به بالاترین میزان در این محدوده می رسند که هم چنین منطبق با بالاترین حجم روزه ها در این الیاف در کلیه سری ها می باشد. این نوع از تغییر در ساختار متخلخل با توجه به نرخ کشش نخ نوریس، نوعاً در الیاف پلی اکریلونیتریلی که تحت شرایط نسبتاً معتدل منعقد شده اند رخ می دهد.

با مشاهده سطح مقطع الیاف به دست آمده، متوجه می شویم که هنگامی که نرخ کشش نخ نوریس از مقادیر منفی به سمت مقادیر مثبت حرکت می کند، شکل سطح مقطع الیاف از دایره ای به سمت لوبیایی شکل تغییر خواهد کرد (شکل ۶)، که این تغییری در نرخ جریان حلال (JS) نسبت به جریان غیر حلال نشان می دهد (JN). شکل سطح مقطع لوبیایی زمانی به وجود می آید که $JN/JN > 1$ ، این نشان می دهد که طی یک تبادل جرمی دوسویه، جریان (JS) غالب است. در ضمن، سطح مقطع دایره ای وقتی به وجود می آید که $JN/JN \leq 1$ در صورتی که

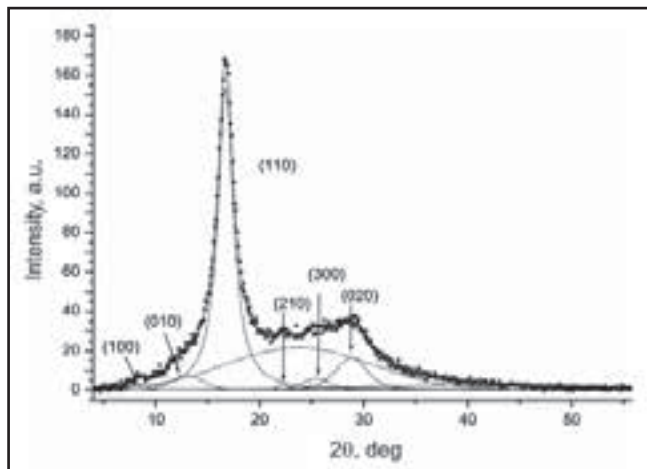


شدت انتگرال کلی تشکیل شده در پیک های کریستالی به شدت انتگرال کلی که توسط نمونه و پس از کسر پیش زمینه تعیین شد محاسبه گشت.



شکل ۶. سطح مقطع الیاف دارای نانو افزودنی که مقادیر مختلفی از نرخ کشش نخ نورسیده بر آن ها اعمال شده است.

(a) GH۹ - ۴۰٪، (b) GH۶ - ۳۰٪



شکل ۸. نمودار WAXS الیاف PAN حاوی دو نانوافزودنی نمونه GH۱ جای گرفته در قله های کریستالی و نواحی آمورف

در اولویت دوم می توانیم قله (۳۰۱) را که در محدوده $2\theta \approx 31.9^\circ$ جای گرفته است بینیم. این نقطه در نمودار مربوط به الیافی که از پلی اکریلونیتریل خالص ساخته شده اند وجود ندارد. این تاثیر در جدیدترین مطالعات ما روی تاثیر نانوهیدروکسی اپتایت بر ساختار پلی اکریلونیتریل توصیف شده است. این پیک نشان دهنده ی تبدیل مناطق شبه کریستالی پلی اکریلونیتریل به مناطق آرایش یافته تر و کریستالی است. وجود هیدروکسی اپتایت باعث می شود زنجیرهای فوق مولکولی پلی اکریلونیتریل نه تنها در جهت محور عمودی، بلکه در جهت محور افقی آرایش یافته شوند.

به همین دلیل، شاخص سوم میلر برای پیک های انکسار در الیاف حاوی هیدروکسی اپتایت غیر صفر است. آرایش یافتگی به دلیل رشد همبافته کریستالیت های پلی اکریلونیتریل بر روی دانه های هیدروکسی اپتایت اتفاق می افتد.

نتایج تحقیقات و محاسبات انکسار اشعه X در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، پیدا کردن رابطه واضحی بین مقادیر کریستالیت الیاف حاوی نانو افزودنی ها و کریستالیت الیاف تشکیل شده از پلی اکریلونیتریل خالص مشکل است. در خصوص اندازه کریستال ها تنها می توان اظهار داشت که اندازه آن ها قدری از الیاف بدون نانوافزودنی بزرگتر است. هیچ تغییری در متوسط فاصله بین صفحات d_{100} مشاهده نشده است. این موضوع نشان می دهد که حضور نانوافزودنی ها تاثیری بر دانسیته و بی نقص بودن فاز کریستالی ندارد.

نتایج مشاهده شده می تواند به این وسیله توضیح داده شود که هر یک از دو نانوافزودنی به طور جداگانه بر ساختار کریستالی الیاف PAN تاثیر می گذارند. آخرین تحقیقات ما در خصوص الیاف پلی اکریلونیتریل که تنها حاوی هیدروکسی اپتایت هستند نشان داد که این نانوافزودنی، تاثیر ناچیزی بر ساختار کریستالی پلی اکریلونیتریل مانند اندازه و بی نقص بودن آن می گذارد. از طرف دیگر، در الیاف PAN که تنها حاوی نانونقره هستند، شاهد کاهش در میزان کریستالی بودن هستیم و نه اندازه کریستال ها.

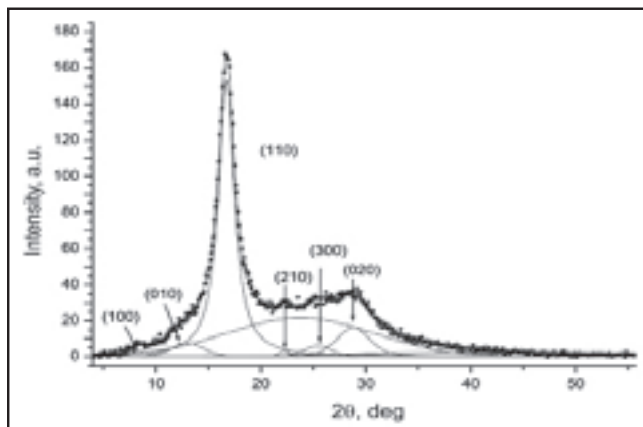
می توان از روی ابعاد سلول واحد پلی اکریلونیتریل فاصله ی بین صفحه های dh_{kl} را برای لاتیس های مختلف محاسبه کرد. سپس با استفاده از قانون براگ موقعیت زاویه ای 2θ در بازتاب های کریستالی مربوط به لاتیس ها محاسبه می شود. با این روش شاخص میلر پیک های کریستالی مشاهده شده در WAXS تعیین می شود.

اندازه ی کریستال ها از روی عرض آن ها در نیمه ی بلندترین پیک (۱۱۰) موجود در منحنی پراش الیاف و با استفاده از فرمول شرر تعیین شد: (برای اندازه گیری کریستال ها که از عرض آن ها و از روی نیمه بالایی بلند ترین قله (۱۱۰) در نمودارهای انکسار الیاف محاسبه شده است، از قانون شرر (Scherrer) استفاده شده):

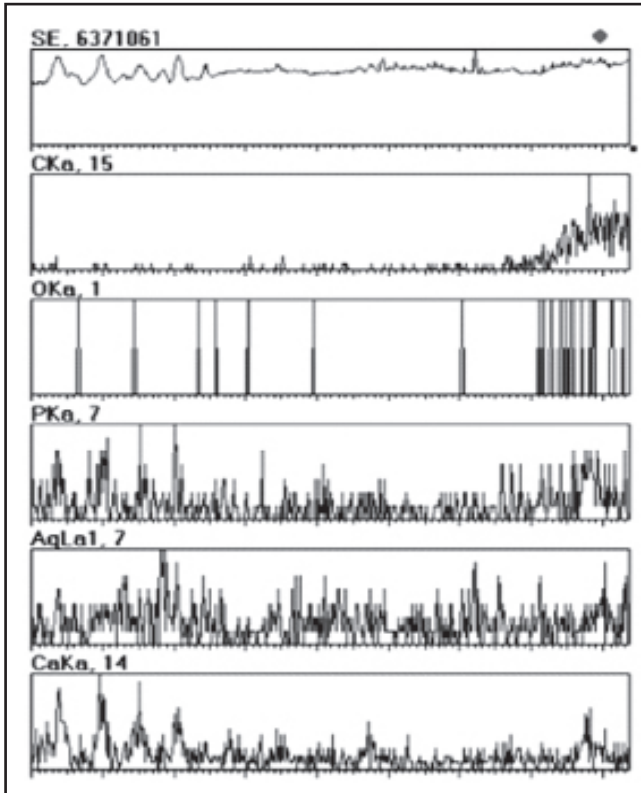
$$D_{110} = \frac{\lambda}{w \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

در این فرمول w ، عرض در نیمه بالایی قله مربوط به صفحات مشبک (۱۱۰) است. λ ، طول موج اشعه X و 2θ زاویه انکسار است.

مثال هایی برای منحنی های انکسار الیاف پلی اکریلونیتریل که در قله های کریستالی و نواحی آمورف جای گرفته است در شکل ۷ و ۸ نشان داده شده است. شکل ۷ مربوط به الیاف بدون نانوافزودنی است (نمونه P۱)، در صورتی که شکل ۸ مربوط به الیاف حاوی نقره و هیدروکسی اپتایت است (نمونه GH۱).



شکل ۷. نمودار WAXS الیاف PAN فاقد نانوافزودنی. نمونه P۱، جای گرفته در قله های کریستالی و نواحی آمورف جای گرفته در قله های کریستالی و نواحی آمورف.



شکل ۱۰. آنالیز خطی EDX الیاف ۹ GH

بر اساس تحلیل خطی EDX از این الیاف می توان گفت که نانوافزودنی ها دارای توزیع یکنواختی بر روی سطح الیاف هستند که در شکل ۱۰ نیز این امر مشهود است. پایه تحلیل خطی EDX تصویر الیاف نشان داده شده در شکل ۹، می توان اظهار داشت که نانوافزودنی ها بر سطح الیاف به میزان کافی توزیع شده اند.

چنانچه از شدت اشعه X منتشره از عوامل موجود در یک نقطه کوچک مورد مطالعه که الکترون ها در امتداد آن حرکت می کنند نیز می توان به این موضوع پی برد. (شکل ۱۰)

البته نقاط روشن و مریبی بر روی سطح الیاف (شکل ۹) و مقطع عرضی آن ها (شکل ۶) به چشم می خورد که نشان دهنده ی غلظت بالای کلسیم و فسفات در الیاف است. این دو عنصر از عناصر اصلی تشکیل دهنده ی هیدروکسی اپتایت می باشند و نشان دهنده ی حضور تجمعات هیدروکسی اپتایت هستند.

تجزیه و تحلیل EDX از الیاف کربونیزه شده نشان داد که توزیع عوامل مشخص در سطح مقطع و سطح الیاف یکنواخت است. این الیاف مشابه الیاف متخلخل، دارای تجمعات هیدروکسی اپتایت هستند.

شکل ۱۲ تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی است که گستره عریضی از الیاف کربونیزه شده را نشان می دهد.

شکل ۱۳ یک تصویر SEM است که سطح مقطع الیاف کربن شده را نشان می دهد. در شکل ۱۴، یک تحلیل خطی EDX از این الیاف نمایش داده شده است.

تحلیل تاثیر دمای حمام انعقاد بر ساختار کریستالی الیاف، نشان می دهد در الیافی که شامل نانوافزودنی ها هستند هر دو عامل کریستالی بودن و اندازه کریستال ها، به نحو مشهودی با افزایش دمای حمام انعقاد کاهش می یابد.

این رفتار ممکن است به دلیل بالا رفتن میزان فرایندهای تبادل جرمی میان حجم الیاف و حمام در دماهای بالاتر باشد. در مورد الیاف فاقد نانوافزودنی، تغییر در پارامترهای ساختمانی کوچک هستند و از محدوده خطاهای آزمایشگاهی تجاوز نمی کنند. ظاهراً، در این الیاف شدت فرایند تبادل جرمی خیلی زیاد نیست و تاثیر قابل توجهی بر روی کریستالی شدن پلیمر نمی گذارد.

با اندیشیدن درباره تاثیر نرخ کشش نخ نورس بر ساختار کریستالی الیاف مورد مطالعه، می توان درک کرد که در هر دو نوع الیاف که حاوی یا فاقد نانوافزودنی هستند، افزایش جزئی در اندازه کریستال ها وقتی نرخ کشش نخ نورس از منفی به مثبت حرکت می کند رخ می دهد که احتمالاً به این دلیل است که افزایش نرخ کشش نخ نورس با افزایش آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری و قابلیت آن ها برای کریستالی شدن است.

به هر حال بخش کریستالی تغییر کلی نمی کند به این دلیل که در حین کشش، کریستال های کوچک تر و ناقص از بین می روند و فقط کریستال های بزرگتر هستند که در این فرایند رشد می کنند.



شکل ۹. تصویر طولی الیاف SG ۹. (شکل ۱۰ را هم ببینید.)

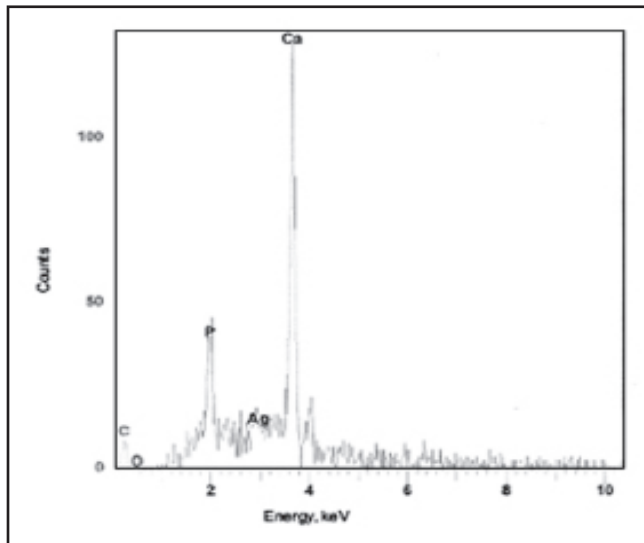
بررسی الیاف حاوی ترکیبات نانو توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی

بر روی الیاف ۹ GH که دارای بیشترین میزان استحکام مخصوص هستند عملیات کربونیزاسیون را انجام دادیم. با توجه به الیاف پیش ماده و الیاف کربن حاصل از آن ها بررسی هایی را بر روی توزیع نانوافزودنی های نقره بر روی سطح الیاف و یک بخش مشخص از آن انجام دادیم.

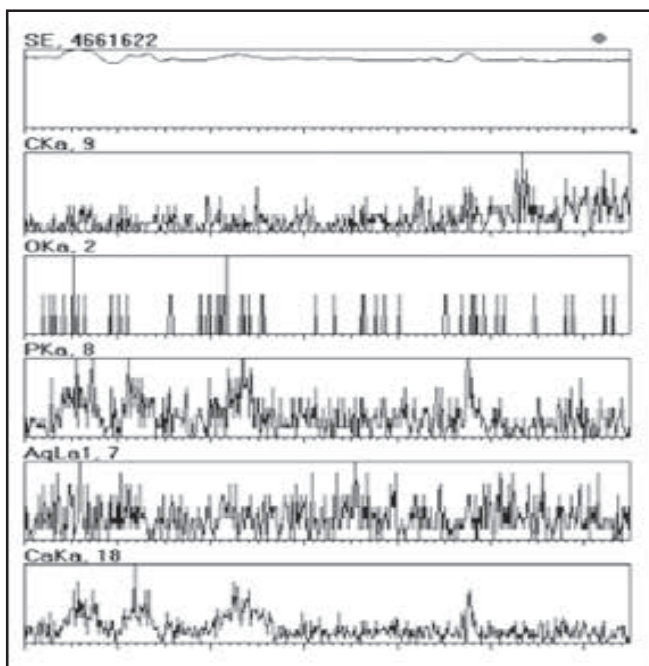
در شکل ۹ تصویر طولی الیاف مورد بررسی که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی به دست آمده نشان داده شده است.



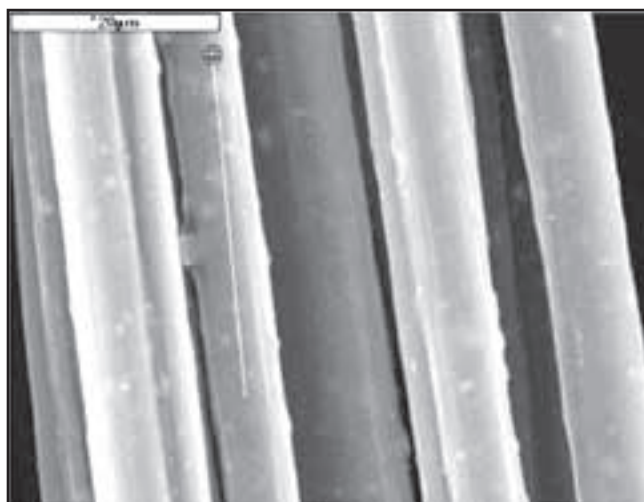
شکل ۱۳. سطح مقطع الیاف کربنیزه شده GH ۹.



شکل ۱۱. آنالیز نقطه ای EDX الیاف GH ۹



شکل ۱۴. تحلیل خطی EDX الیاف کربنیزه شده GH ۹.



شکل ۱۲. تصویر طولی الیاف کربنیزه شده GH ۹ (شکل ۱۴ را هم ببینید).

نتیجه گیری

۱. بر اساس تحقیقات انجام شده بر روی تاثیر شرایط شکل گیری بر روی خصوصیات الیاف PAN که حاوی ترکیبی از دو نانو افزودنی هستند نتایج زیر به دست می آیند:

• تغییر دمای حمام انعقاد خارج از محدوده ۱۵ تا ۳۵ درجه سانتی گراد منجر به تغییر در ساختار حاصله در مرحله انجماد و دفرمه شدن آن در مرحله کشش می گردد.

کاهش درصد کریستالی و سایز کریستال ها با افزایش دمای حمام انعقاد مرتبط است. انجام فرایند انعقاد در حمام ملایم با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، قابلیت دفرمه شدن زیادی را در مرحله کشش به دست می دهد که این منجر به تولید الیافی با مقاومت تا حد پارگی 40 cN/tex می شود.

• هنگامی که نرخ کشش نخ نوریس از مقادیر مثبت به سمت مقادیر منفی حرکت می کند، افزایش مشهودی را در مقاومت تا حد پارگی الیاف ($13/22 \text{ cN/tex}$)، همراه با تغییر در منافذ و سایز کریستال ها خواهیم داشت.

۲. وجود ترکیبی از دو نانو افزودنی در مواد اولیه الیاف پلی اکریلو نیتریل باعث افزایش مقاومت در مقایسه با الیافی که تنها حاوی نانو افزودنی نقره هستند می شود.

مقاومت الیاف حاوی ترکیبی از دو نانو افزودنی شبیه الیاف فاقد نانو افزودنی می باشد.

۳. بر اساس تحلیل های SEM و EDX یافت می شود که هر دو نانو افزودنی تماماً بر سطح الیاف پیش ماده و الیاف کربن حاصل توزیع شده اند.

پی نوشت:

* کارشناس مهندسی شیمی نساجی موسسه آموزش عالی کار واحد قزوین