

key words

Electrospinning

Nanofiber

poly vinyl alcohol/
graphite

conductivity

thermal stability

Synthesis and Characterizations of Polyvinyl alcohol-Graphite Electrospun Nanofibers

Hanieh Seddighin¹. Mohammad Hossein Enayati²

1. MSc, Department of Materials Engineering, Naghshejahan Esfahan Institute of Higher Education
2. Professor, Recherch Institute for Nanotechnology and Advanced Materials, Isfahan University of Technology, Isfahan 8415683111, Iran

Abstract

Research subject: Polymer nanofibers have attracted much industrial interest over the past decade. In general, these fibers are suitable for a variety of applications including medical applications, insulation, capacitors, advanced aerospace technologies, and so on. However, many of these polymer nanofibers suffer from low temperature degradation and low electrical conductivity, limiting their use in many potential applications. Graphite has unique properties such as high conductivity and high thermal stability. This exceptional material can be included as a nanoparticle in polymer nanofibers to modify electrical and thermal properties. The aim of this research was to investigate the effect of addition of graphite nanoparticle on thermal and electrical properties of polymer fibers.

Research approach: For this purpose, polyvinyl alcohol 72000 (PVA) as a non-conductive polymer and graphite nanoparticles were used. Polyvinyl alcohol-graphite nanofibers were synthesized by electrospinning technique under optimized parameters. The optimum conditions for the electrospinning process were: PVA concentration of 8%, applied voltage of 22 Kv, flow rate of 10 ml/h and tip/collector distance of 20 cm. The solution containing graphite nanoparticles was ultrasonically homogenized before electrospinning.

Main results: Scanning electron microscopy (SEM) studies showed that produced PVA fibers were smooth, continuous without any bead, with a diameter of about 350 nm. The PVA / graphite nanofibers were also smooth but much thinner (about 200 nm) than PVA fibers at the same processing parameters. Moreover, X-ray patterns of PVA/graphite nanofibers include peaks of graphite particles in the structure and also the suppression of crystallinity. According to the results of 4 point probe tests, by increasing weight percentage of graphite in the fibers, electrical conductivity increased up to 0.5 S/mm. The thermal behavior of PVA nanofibers after mixing with graphite was also investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA). It was demonstrated that PVA / graphite nanofibers are thermally stable up to 300 °C. This work shows the beneficial addition of graphite nanoparticles in PVA fibers in order to broaden the application of these fibers in the industries, where thermal stability and electrical conductivity is a prerequisite.

* corresponding author:
Hanieseddighin@yahoo.com

ساخت و مشخصه‌یابی نانوالیاف پلی‌وینیل‌الکل - گرافیت به روش الکتروریسی

حانیه صدیقین^۱، محمدحسین عنایتی^{۲*}

۱. موسسه آموزش عالی غیرانتفاعی نقش جهان اصفهان
۲. پژوهشگاه نانوفناوری و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

فرضیه: نانوالیاف پلیمری در یک دهه گذشته علاقه صنعتی زیادی را به خود جلب کرده است. به طور کلی، این الیاف برای کاربردهای مختلفی از جمله کاربردهای پزشکی، عایق‌بندی، خازن‌ها، فناوری‌های پیشرفته هوافضا و ... مناسب است. با این حال، بسیاری از این نانوالیاف پلیمری از نظر حرارتی ناپایدار و از نظر الکتریکی دارای رسانایی ضعیف هستند. به همین دلیل استفاده از آن‌ها در برخی از کاربردها، محدود است و نیاز به تقویت‌کننده مناسب دارد. گرافیت دارای خواص بی‌نظیری مانند رسانایی و پایداری حرارتی بالا است. این ماده استثنایی به‌منظور تقویت خواص الکتریکی و حرارتی می‌تواند در نانوالیاف پلیمری به‌عنوان نانوتقویت‌کننده استفاده شود. هدف از این پروژه، بررسی تأثیر افزودن نانوذرات گرافیت به الیاف پلیمری، بر خصوصیات حرارتی و الکتریکی حاصل از آن است.

روش‌ها: برای این منظور از پلی‌وینیل‌الکل (PVA) ۷۲۰۰۰، به‌عنوان یک پلیمر غیررسانا و نانوذرات گرافیت استفاده شد. سنتز با روش الکتروریسی تحت شرایط بهینه (غلظت محلول پلیمری ۸٪ W، ولتاژ ۲۲ kV، نرخ تغذیه ۱۰ ml/h و فاصله ریسندگی ۲۰ cm) انجام شد. قبل از الکتروریسی محلول حاوی نانوذرات گرافیت تحت عملیات همگن‌سازی فراصوت قرار گرفت.

یافته‌ها: بررسی‌های انجام گرفته با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، نشان داد الیاف PVA حاصل از این شرایط صاف، پیوسته، بدون هیچگونه دانه کروی یا دوکی شکل و با قطر حدوداً ۳۵۰ نانومتر بود. در حالی که نانوالیاف PVA / گرافیت با همین شرایط الکتروریسی، صاف و بسیار نازک‌تر، با قطر حدوداً ۲۰۰ nm تولید شد. همچنین با توجه به الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) از نانوالیاف پلی‌وینیل‌الکل/گرافیت، حضور ذرات کریستالی گرافیت در یک زمینه با ساختار آریخت، تایید شد. رفتار حرارتی نانوالیاف PVA پس از ترکیب با گرافیت، به‌وسیله آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و آنالیز توزین حرارتی (TGA) بررسی و پایداری حرارتی نمونه‌ها تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد به اثبات رسید. همچنین طبق نتایج دستگاه مقاومت‌سنج چهارنقطه‌ای، با افزایش درصد وزنی گرافیت در الیاف، افزایش رسانایی الکتریکی تا حداکثر ۰/۵ S/mm مشاهده شد.

این پژوهش، استفاده امیدوارکننده از گرافیت به‌عنوان نانوتقویت‌کننده برای الیاف PVA را نشان می‌دهد. به‌منظور گسترش کاربرد این الیاف در صنایع، که در آن پایداری و هدایت حرارتی، یک پیش‌نیاز است، می‌توان استفاده از نانوذرات گرافیت که آماده‌سازی آن به سهولت صورت می‌گیرد، به‌همراه این پلیمر را مد نظر داشت.

پژوهش‌های کاربردی مهندسی پلیمر - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال چهارم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۳۹۹، صفحه ۸۸-۷۷

کلمات کلیدی

الکتروریسی

نانو الیاف

پلی‌وینیل‌الکل/گرافیت

رسانایی

پایداری حرارتی

*مسئول مکاتبات:

Haniehsedighin@yahoo.com

۱-مقدمه

پلیمرها معمولاً به‌عنوان جزء اصلی در کاربردهای فنی و مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده گسترده از پلیمرها به ویژگی‌های برجسته آن‌ها مانند سهولت ساخت، سبکی، پردازش پذیری استثنایی، دوام (مقاومت و ماندگاری) و هزینه نسبتاً کم وابسته است. صرف‌نظر از ویژگی‌های منحصر به فرد، بعضی از پلیمرها به‌علت خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی ضعیف، کم‌تر در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. چنین خواصی را می‌توان از طریق افزودن فاز دوم اصلاح کرد [۲].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری نسبت به کامپوزیت‌های مبتنی بر پلیمر یا کامپوزیت‌های سنتی [۳] بهترین رفتار مواد را نشان می‌دهند. نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مواد آرایشی، الکترونیک، زیست‌داروها و دیگر صنایع به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴].

به تازگی، تلفیق پلیمر و پرکننده‌های رسانا از جمله پودر فلزی، کربن سیاه و گرافیت طبیعی توجه زیادی به خود جلب کرده است [۵]. گرافیت جامدی لایه‌ای است که به‌طور طبیعی فراوان یافت می‌شود و در فناوری نانو بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۶]. گرافیت هادی مقرون به صرفه‌ای است که دارای هدایت الکتریکی 10^4 S/cm در محیط است. مواد گرافیتی ویژگی‌های منحصر به فرد مانند هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، ضریب انبساط حرارتی کم، مقاومت حرارتی بیش‌تر، مقاومت در برابر شوک حرارتی بالا را ارائه می‌دهد. گرافیت می‌تواند در محدوده دما از صفر مطلق تا 3500°C درجه سانتی‌گراد تحت محیط بی‌اثر (خلا) عمل کند [۷]. به‌علت فراوانی گرافیت طبیعی موجود [۸]، این ماده مولفه تقویت‌کننده ایده‌آل برای تغییر خواص پلیمرها از جمله هدایت الکتریکی و همچنین ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی آن شناخته می‌شود.

در حال حاضر تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری/گرافیت باعث ایجاد منافع شگرفی شده است. گرافیت به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان پرکننده الکترومغناطیسی و رسانا برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمر رسانا مورد استفاده قرار گرفته است [۹].

سامانه‌های کامپوزیتی گرافیتی مبتنی بر پلیمر، نقش مهمی در محافظت در برابر تداخل الکترومغناطیسی (EMI) تجهیزات الکترونیکی، کامپیوترها، چسب‌های رسانا، مواد الکترونی، لحیم کاری سرد، مواد تخلیه بارهای ثابت، سلول‌های سوختی، پوشش مقاوم در برابر رادار و مقاوم در برابر خوردگی، هوا فضا، کالاهای ورزشی و غیره دارند [۱۰]. نانوساختارهای پلیمر-گرافیت به‌علت

شبکه رسانا و خواص حرارتی مطلوب بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در گرافیت هر اتم کربن در لایه ظرفیت خود دارای چهار اوربیتال تک الکترونی است. در هر لایه، یک اتم کربن با سه پیوند یگانه به سه اتم کربن دیگر متصل است و اوربیتال تک الکترونی چهارم که عمود بر صفحه است با اوربیتال تک الکترونی چهارم کربن مجاور همپوشانی می‌کند. عامل اصلی رسانایی الکتریکی گرافیت همین اوربیتال‌های چهارم تک الکترونی هستند. زیرا با وارد شدن یک الکترون به گرافیت، الکترون از سمت دیگر خارج می‌شود. تقویت نانوکامپوزیت به وسیله آلوتروپ‌های کربن شش ضلعی، از طریق حلقه‌های ایجاد شده از اوربیتال‌های غیرمستقر π که در هر لایه حضور دارند، صورت می‌گیرد. این اوربیتال π غیر مستقر در گرافیت، اساس و بنیاد خواص الکتریکی را حاصل می‌کند. به‌طور معمول، الکترون‌ها توسط یک اوربیتال π حاصل از یک سامانه π با نوار ظرفیت پر؛ در پلیمر جذب می‌شوند. از این رو اضافه کردن گرافیت به پلیمر، باعث افزایش حمل‌کننده‌های بار و متعاقباً افزایش رسانایی می‌شود. با افزایش حمل‌کننده‌های بار الکتریکی در نمونه پلیمری، فونون نوسانات بین‌ذره‌ای را بهبود می‌بخشد؛ همان‌طور که طبیعت آریخت نیز منجر به افزایش دامنه نوسان می‌شود. هرچه غلظت حمل‌کننده‌ها بیش‌تر باشد، گاف انرژی (Eg) بین نوار هدایت خالی و نوار ظرفیت پر، بهبود می‌یابد. به همین ترتیب، حضور گرافیت منجر به پایین آوردن سطح انرژی می‌شود. چرا که حرکت الکترون از نوار ظرفیت پلیمر به نوار هدایت گرافیت، حفره ایجاد می‌کند. حرکت این حفره ایجاد شده، باعث هدایت الکتریکی در پلیمر می‌شود [۱۱]. رسانایی حرارتی از دیگر خواص مهم مواد مهندسی است. افزایش غلظت ذرات پرکننده، انتقال حرارت از طریق فونون را افزایش و متعاقباً هدایت حرارتی را بهبود می‌بخشد. جنبش دوقطبی‌ها در پلیمر، دخالت ناچیزی در هدایت حرارتی دارد، اما می‌تواند تاثیر قابل توجهی بر روی انتقال حرارتی کامپوزیت‌ها به‌علت تعامل بین پلیمر و الکترون غیرمستقر گرافیت، بگذارد. چگالی گرافیت، نقش قابل توجهی در رفتار حرارتی پلیمر دارد. الکترون‌های آزاد گرافیت می‌توانند دو قطبیت ساختار را بهبود بخشند، بنابراین به‌طور قابل توجهی موجب تحرک الکترون در رفتار هدایت می‌شود. ساختار شش ضلعی گرافیت می‌تواند به افزایش تراکم پلیمری کمک کند که منجر به افزایش هدایت گرما از طریق انتقال حرارت بین‌اتمی یا حرکت موجی (فونون) می‌شود. علاوه بر این، پلیمرها به‌صورت آریخت و بی‌شکل در طبیعت یافت می‌شوند. در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافیت، زنجیرهای پلیمری به دلیل پیوند هیدروژنی با مواد گرافیتی بی حرکت می‌شوند. محدودیت حرکت

۲-تجربی:**۲-۱ مواد اولیه و دستگاه‌ها:**

ذرات پلیمر پلی‌وینیل‌الکل با فرمول مولکولی $(C_4H_8O)_n$ و جرم مولکولی 72000 g/mol از شرکت مرک آلمان (PVA, Hydrolyzed, Merck, 99%, 72000) M_w و نانوذرات گرافیت با ضخامت ذرات 20-5 nm از شرکت نانوپیشگامان مشهد خریداری شد. پس از ساخت محلول‌های پلیمری و توزیع ذرات گرافیت در آن‌ها به وسیله دستگاه فراصوت حمامی و میله‌ای انجام شد و بعد از آن از دستگاه الکتروریسی، TERUMO و STC-527 Japan با منبع ولتاژ بالا 220 V و Emerson جمع‌کننده فویل آلومینیوم، برای تولید ایاف استفاده شده است.

۲-۲ مراحل سنتز

برای ساخت محلول پلیمری ۸٪ و ۱۰٪ پلی‌وینیل‌الکل، به ترتیب ۰/۴ گرم و ۰/۵ گرم از پودر پلی‌وینیل‌الکل به ۵ cc آب مقطر اضافه شد و روی دستگاه هم‌زن مغناطیسی با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس برای اینکه محلول همگن حاصل شود، در بازه زمانی ۱۸ تا ۲۴ ساعت در دمای محیط، روی هم‌زن قرار گرفت.

پس از آن اضافه کردن نانو پودر گرافیت به محلول‌ها انجام شد. ۱۳ نمونه با درصد‌های وزنی مختلف از گرافیت ساخته شد؛ به طوری که در نمونه ۷ تا ۱۳، غلظت نانوذرات گرافیت نسبت به ۶ نمونه اول افزایش داده شده است. همچنین برای تثبیت پراکندگی ذرات گرافیت و عدم ته‌نشینی آن‌ها در محلول پلیمری، از فراصوت حمامی باتوان ۴۰ وات؛ به مدت ۱۵ دقیقه برای ۱۲ نمونه اول استفاده شد و نمونه شماره ۱۳ تحت فراصوت میله‌ای با توان ۴۰۰ وات، برای پراکندگی بهتر ذرات گرافیت قرار گرفت. در جدول ۱ و ۲، مشخصات نمونه‌های ساخته‌شده ارائه شده است.

پس از همگن‌سازی فراصوتی، نمونه‌ها برای عدم ته‌نشینی نانوذرات گرافیت، سریعاً تحت الکتروریسی قرار گرفتند. فرایند الکتروریسی با شرایط غلظت محلول پلیمری ۸-۱۰٪، ولتاژ ۲۲ Kv، نرخ تغذیه ۱۰ ml/h و فاصله ریسندگی ۲۰ cm انجام گرفته است.

۲-۳ روش‌های مشخصه‌یابی**۲-۳-۱ آزمون پراش پرتوی ایکس**

آزمون فازی نمونه‌ها توسط دستگاه پراش‌سنج پرتوی ایکس (XRD, PHILIPS X'PERT MPD, Holland)

زنجیره‌های پلیمر، می‌تواند حضور حوزه‌های بلوری را در ساختارهای غیرآهنی افزایش دهد. در نتیجه، افزایش بلوری شدن را در سامانه‌های پلیمر/گرافیت مشاهده می‌کنیم که به پایداری حرارتی بهتر منجر می‌شود [۱۲]. در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/گرافیت اتصال مستقیم مواد گرافیتی در مولکول‌های آلی به‌علت انرژی بیشتر شبکه‌های بلوری و عدم حضور گروه‌های واکنشی بر روی سطح ورق‌های گرافیت دشوار است. بنابراین، افزایش سازگاری بین پلیمر و گرافیت ضروری است [۱۳]. همچنین بایستی روش مناسب ترکیب برای توزیع نانوذرات گرافیتی در سرتاسر زمینه پلیمری انتخاب شود.

راهکارهای اصلی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری/گرافیت با عنوان‌های بسپارش در جا، روش مخلوط کردن مذاب، محلول‌سازی و نانوالیاف حاوی ریزذرات دسته‌بندی شده است [۱۴]. روش‌های تولید نانوالیاف را می‌توان به دو دسته عمده ریسندگی‌های متداول و ریسندگی‌های جدید تقسیم کرد [۱۵]. طی چند دهه اخیر روش‌های متعددی برای تولید نانوالیاف از مواد مختلف ارائه شد که به‌طور کلی تحت عنوان ریسندگی‌های جدید خوانده می‌شوند که مناسب‌ترین آن‌ها الکتروریسی است [۱۶].

در این پژوهش، هدف اصلی، ساخت نانوالیاف کامپوزیتی دوجزئی شامل زمینه پلیمری حاوی ذرات گرافیت با استفاده از مواد و روشی مقرون‌به‌صرفه است. با توجه به خواص الکتریکی و حرارتی، این نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند موارد استفاده بسیار زیادی از جمله حسگرها، دارورسانی به بدن و ... داشته باشند. از آنجا که ذرات گرافیت رسانای قوی الکتریسیته و حرارت هستند، می‌توانند حضور بسیار موثری در زمینه نانوالیاف داشته باشند و نقش رسانا کردن زمینه را به عهده گیرند. از طریق ذرات گرافیت، می‌توان نانوالیاف را هوشمند کرد؛ به طوری که به الکتریسیته و حرارت حساس باشند و توسط امواج الکترومغناطیس، واکنش نشان دهند.

در تحقیقات گذشته بالاترین میزان رسانایی، مربوط به ترکیب پلی‌وینیل‌الکل با نانولوله کربنی چنددیواره، گزارش شده است [۱۷]. همچنین در بررسی‌های انجام‌شده بالاترین دمای شروع تجزیه مربوط به ایاف پلی‌وینیل‌الکل/گرافن اکساید ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد بوده است. این در حالی است که در پژوهش حاضر مقادیر بالاتری با استفاده از نانوذرات گرافیت به دست آمد. استفاده از مواد کربنی ارزان‌تر مانند گرافیت می‌تواند با پایین آوردن هزینه، کاربرد مهندسی این نوع کامپوزیت را گسترش دهد.

جدول ۱: مشخصات نمونه‌های سری A ($W \leq 10\%$ درصد وزنی گرافیت)
Table 1: Specifications of A Samples (Weight percent of graphite $\leq 10\%$)

	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Graphite amount (gr)	0.04gr	0.001gr	0.04gr	0.01gr	0	0
Graphite Weight Percent (%w)	10 %W	0.25 %W	10 %W	2.5 %W	0	0
polymer solution concentration	%8	%8	%10	%8	%8	%10

جدول ۲: مشخصات نمونه‌های سری B ($W > 10\%$ درصد وزنی گرافیت)
Table 2: Specifications of B Samples (Weight percent of graphite $> 10\%$)

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Graphite amount (gr)	0.375	0.25	0.05	0.1	0.5	0.5
Graphite Weight Percent (%w)	93.75 %W	62.5 %W	12.5 %W	25 %W	125 %W	125 %W
polymer solution concentration	%8	%8	%8	%8	%8	%10

Sample13: 0.4 gr Graphite in PVA %8 solution

مقاومت و رسانایی الکتریکی الیاف به‌وسیله دستگاه مقاومت (Keithley 2400 Source meter Tekronix, USA) با دقت ۱pA، مرسوم به روش چهارنقطه‌ای اندازه‌گیری شد. چهار الکتروود طراحی شده به‌گونه‌ای بر روی الیاف رسیده‌شده قرار می‌گیرد که هیچگونه تماسی با فویل آلومینیوم نداشته و مقاومت سطحی را مورد ارزیابی قرار می‌دهد. این دستگاه چهارنقطه‌ای ابتدا ولتاژ (V) در مقابل جریان (I) را اندازه‌گیری کرده، سپس از طریق فرمول ۱، رسانایی الکتریکی سطحی (σ) محاسبه می‌شود [۱۸]:

$$\sigma = \frac{\ln(2)}{\pi t} \left(\frac{I}{V} \right) \quad (1)$$

نمونه‌ها بسیار نازک و کوچک‌تر از ۰/۰۱ سانتی‌متر هستند ولی برای قابل قیاس بودن با نتایج پژوهش‌های قبلی، ضخامت ۱ mm در نظر گرفته شده است. مقادیر را در فرمول قرار داده و رسانایی سطحی

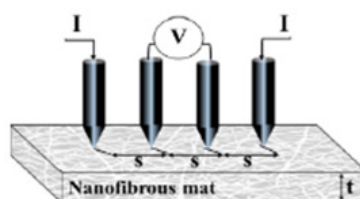
با استفاده از پرتونگاری با طول موج معین ۰/۱۵۴۰۶ مربوط به $Cu-K\alpha$ ، به‌منظور تشخیص ساختارهای مختلف، استفاده شد.

فازشناسی الگوهای پراش‌سنجی پرتوی ایکس با استفاده از نرم افزار X'Pert HighScore انجام شد.

۲-۳-۲ آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی

به‌منظور تهیه تصاویر از نانوالیاف، همچنین ریخت‌شناسی، ارزیابی تغییرات ساختاری و اندازه‌گیری ضخامت الیاف از میکروسکوپ الکترونی پویشی (Philips XL ۳۰, Holland) استفاده شد. پوشش‌دهی طلا قبل از آزمون، نیز به مدت ۵ دقیقه به‌وسیله دستگاه لایه‌نشانی انجام شد.

۲-۳-۲ آزمون رسانایی الکتریکی



شکل ۱: طرح‌واره دستگاه چهار کاند نقطه‌ای برای اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی [۱۸]

Fig 1. The schematic of 4-point probe set up for the measurement of the electrical conductivity

جدول ۳: مشخصات نمونه‌های انتخابی برای آزمون DSC
Table3: Specifications of selected samples for DSC tests

	B1	C1	A5
Graphite Weight Percent	0.375gr	0.4gr	0
polymer solution concentration	%8	%8	%8
Condition before test	Ultrasonic cleaning	probe Ultrasonic	-

محاسبه شده است. برای نتایج این دستگاه، مقادیر منفی نشان‌دهنده نارسانایی است.

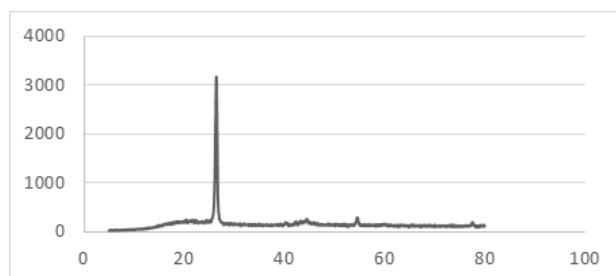
۳-نتایج

۳-۱ نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس

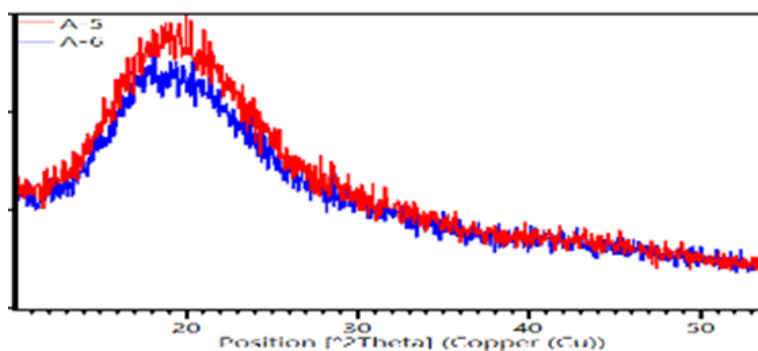
مطالعات پیشین نشان می‌دهد ساختار پودر PVA متشکل از زمینه آریخت است که در آن فازهای بلوری کمی نیز مشاهده می‌شود. با توجه به پژوهش‌های انجام‌شده، به‌وضوح ثابت شده است که بلورهای کوچک تشکیل شده در فرایند انجماد، نقطه اتصالی برای ایجاد زنجیره‌های عرضی می‌شوند. بازتاب بلوری قوی در $2\theta = 19/88^\circ$ و $2\theta = 20/118^\circ$ مشخصه PVA است که بازتاب‌های مربوط به صفحات (۱۰۱) و (۱۰۱) از سلول واحد مونوکلینیک هستند [۲۰]. شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات گرافیت خالص را نشان می‌دهد. پودر گرافیت ساختار کاملاً بلوری را نشان

۳-۲-۴ آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی و توزین حرارتی:

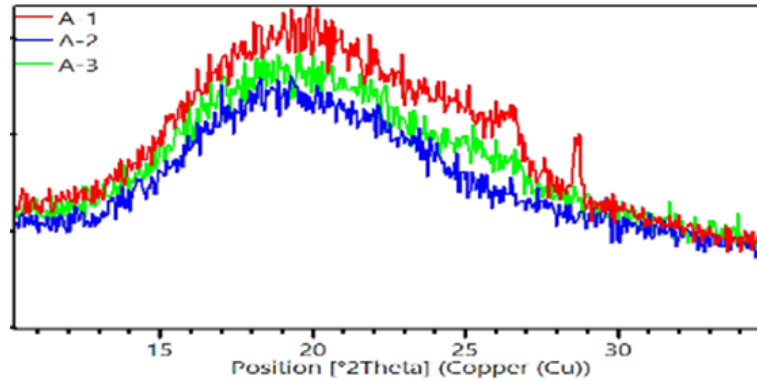
گرماسنجی پویشی تفاضلی، روشی بر مبنای کالریمتری است که چگونگی تغییر ظرفیت حرارتی در فشار ثابت را با دما پایش می‌کند. به‌منظور تعیین رفتار حرارتی و خصوصیات تجزیه نمونه‌ها از دستگاه گرماسنج پویشی و توزین حرارتی (NETZSCH, STA 449 F3) با سرعت گرمایش $10 \text{ min}/^\circ\text{C}$ در بازه دمایی 30 تا 320 درجه سانتی‌گراد در شهرک علمی تحقیقاتی دانشگاه صنعتی اصفهان، استفاده شد. سه نمونه از بین سیزده نمونه با شرایط ذکر شده در جدول ۳ انتخاب و تحت آزمون



شکل ۲: الگوی پراش پرتوی ایکس از نانوذرات گرافیت
Fig 2: XRD pattern of graphite nanoparticles



شکل ۳: نتایج XRD از الیاف پلی‌وینیل‌الکل خالص (A5: PVA 8% ، A6: PVA 10%)
Fig 3: XRD patterns of PVA fiber (A5: PVA %8 . A6: PVA %10)



شکل ۴: نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس از سه نمونه A1 و A2 و A3
Fig 4: XRD patterns of A1, A2, A3 samples

مشاهده می‌شود موقعیت قله دوپل کمی به زوایای پایین‌تر منتقل می‌شود و این رفتار می‌تواند ناشی از اثر متقابل پیوندهای شکسته سطحی گرافیت با گروه‌های عاملی PVA باشد. سرکوب تبلور را می‌توان به تغییر ساختاری از ساختار لایه‌ای به ساختار ریزلیف مرتبط با شکاف چند لایه، توسط تنش کششی قوی حین الکتروریسی؛ نسبت داد. از مقایسه نتایج پراش پرتوی ایکس بین نمونه‌های خالص و نمونه‌های دارای گرافیت، می‌توان به این نتیجه رسید که درصد وزنی گرافیت در نمونه‌ها بسیار ناچیز بوده است.

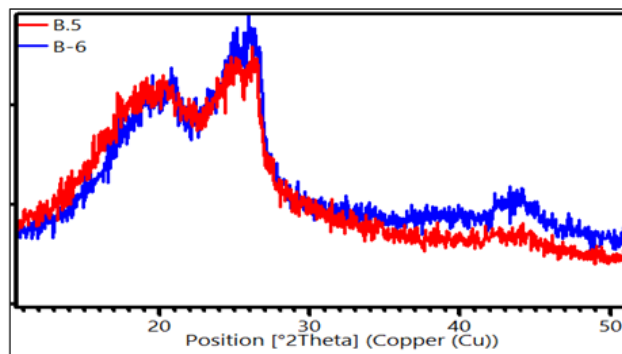
در نمونه‌های B1 تا B6، درصد گرافیت افزایش یافته است. همان‌گونه که در الگوی XRD نمونه‌های B5 و B6 مشاهده می‌شود، با به‌وجود آمدن قله دوم در $2\theta = 25^\circ$ و 44° حضور ذرات گرافیت به وضوح مشخص است و همچنین قله مربوط به PVA در نانوکامپوزیت پلی‌وینیل‌الکل / گرافیت کاهش پیدا کرده است. در نمونه B6 به‌علت غلظت بالای محلول به همراه مقدار زیاد گرافیت، نمونه‌ای بسیار غلیظ تحت الکتروریسی قرار گرفت که به‌علت رسانا بودن ذرات گرافیت، گرافیت‌ها خیلی سریع‌تر از الیاف پلیمر بر روی سطح جمع‌کننده نشست و نتایج را تحت تاثیر قرار داد.

از مقایسه الگوهای پراش پرتوی ایکس از نمونه‌ها

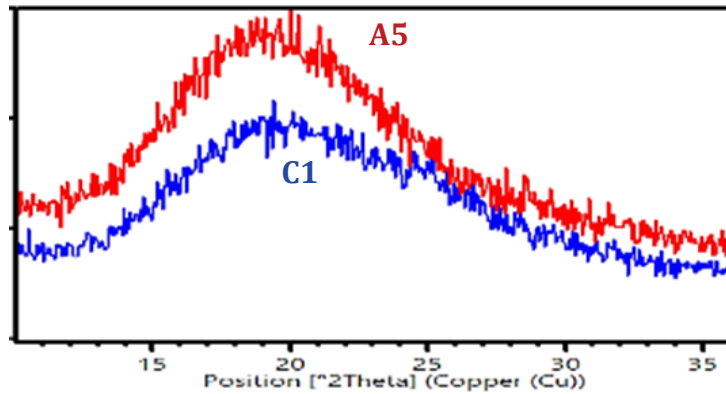
می‌دهد. نانوالیاف PVA خالص، (نمونه‌های ۵ و ۶) تحت آزمون پراش پرتوی ایکس قرار گرفتند و نتایج در شکل ۳ ارائه شده است. گستردگی قله‌ها در $2\theta = 19/5^\circ$ نشان‌دهنده سرکوب بلورینگی الیاف PVA و ایجاد ساختار آریخت در حین ریسندگی PVA است و این اتفاق، پیشامد عمومی است.

فرایند الکتروریسی با تنش برشی بالا و تشکیل ساختار بسیار سریع مواد پلیمری همراه است، بنابراین این روش قابلیت کم‌تری برای شکل‌گیری بلورهای مناسب دارد. شکل ۴ نتایج آزمون پراش پرتوی ایکس از نمونه A1 تا A3 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در الگوی XRD این سه نمونه مشاهده می‌شود، همه این نمونه‌ها ساختار کاملاً آریخت دارند.

از مقایسه شکل ۴ و ۳، تاثیر درصد وزنی بسیار پایین نانوذرات گرافیت و غالب بودن پلی‌وینیل‌الکل در نانوالیاف کاملاً مشهود است. تنها در نمونه اول که دارای غلظت محلول پلیمری کم‌تر و بیش‌ترین درصد وزنی گرافیت بوده است، دو قله بلوری در زوایای حدوداً 26° و $28/5^\circ$ مشخص شده است. با مقایسه شکل ۲ و ۴، می‌توان منشأ این قله‌ها در نمونه اول را به حضور گرافیت در نانوالیاف نسبت داد. پس از ادغام نانوذرات گرافیت در PVA، همان‌طور که در شکل ۴



شکل ۵: نتایج پراش پرتوی ایکس از دو نمونه ۰/۵ گرم گرافیت (B5: ۸٪ و B6: ۱۰٪)
Fig 5: XRD patterns of two samples containing 0.5 g graphite (B5: 8% , B6:10%)



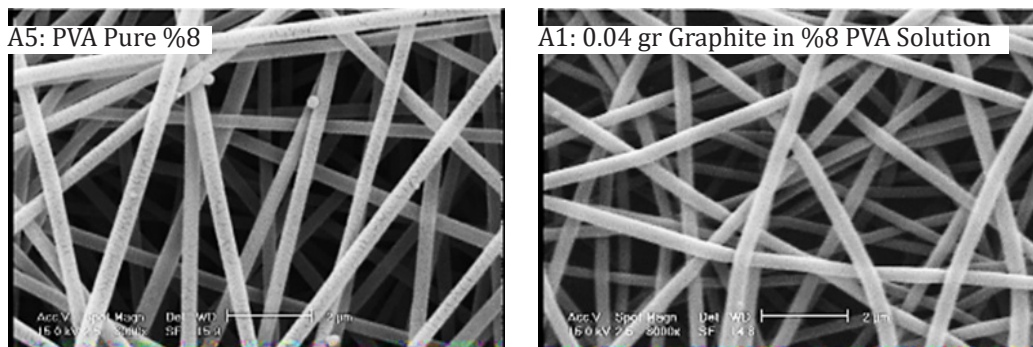
شکل ۶: مقایسه نتایج پراش پرتوی ایکس از نانوالیاف C1: PVA/0.4gr G تحت فراصوت میله‌ای و A5: PVA
Fig 6: Comparison of XRD patterns of nanofiber C1: PVA/0.4gr graphite treated by ultrasonic probe and A5: PVA

نمونه ۱۳ تحت فرایند فراصوت میله‌ای همگن‌سازی شد. به‌علت توزیع و پراکندگی بسیار بالا، قله واضح مبنی بر حضور گرافیت در نانوالیاف به وجود نیامده است. برای بررسی بهتر، الگوی پراش پرتوی ایکس این نمونه و نمونه PVA خالص در شکل ۶ مقایسه شده است. ذرات گرافیت در نمونه حاوی گرافیت، منجر به کاهش شدت قله آریخت PVA شده است.

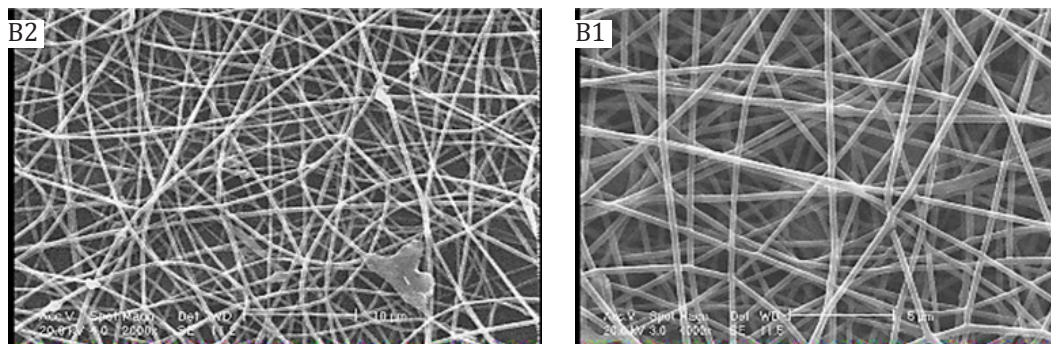
۳-۲ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پوشی

قطر متوسط الیاف، خلل و فرج سطح لیف و لایه‌های نانوالیاف وابسته به ریخت‌شناسی آن‌ها است.

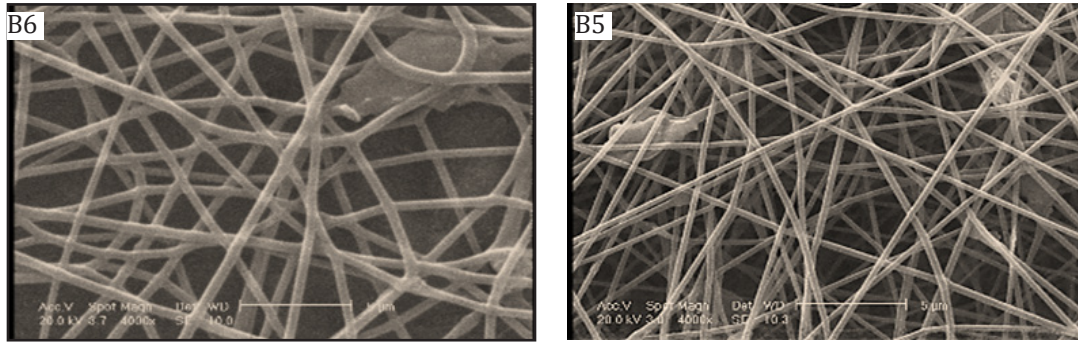
نتیجه‌گیری می‌شود که در درصد وزنی‌های بیش‌تر از ۲۵٪ از نانوذرات گرافیت، گرافیت به‌طور واضح حضور خود را در نانوالیاف نشان می‌دهد. همچنین حضور گرافیت تاثیر قابل‌مشاهده‌ای بر میزان آریخت‌شدگی PVA حین الکترورسی ندارد. بلورینگی کم بعد از الکترورسی را می‌توان به کشیده شدن زنجیره‌های پلیمری و هم‌زمان تبخیر حلال در زمان محدود وابسته دانست. به‌طوری‌که در پی تبخیر حلال کاهش دمای سریع اتفاق می‌افتد. زنجیره‌ها خود را موظف به هم‌ترازی موازی با جهت الیاف تحت میدان الکترواستاتیک می‌دانند ولی زمان بسیار کمی برای این عمل داشته و مولکول‌های موجود در الیاف، نظم کم‌تری دارند.



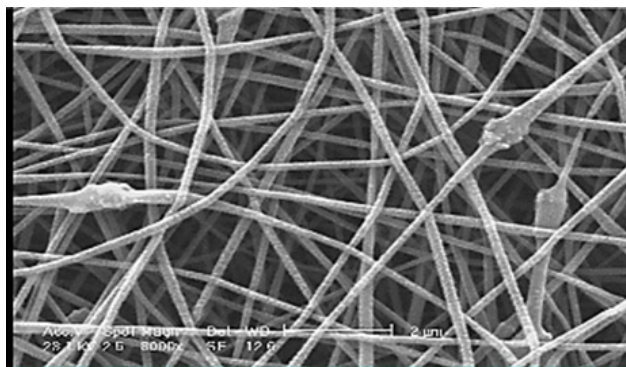
شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی الیاف الکترورسی شده
Fig 7: SEM images of A1, A5 electrospun fibers



شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی از نمونه‌های B1, B2
Fig 8: SEM images of B1, B2 samples



شکل ۹: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نمونه‌شماره B۵ و B۶
Fig 9: SEM images of B5, B6 samples



شکل ۱۰: تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی الیاف الکترونیسی شده C۱ (تحت فراصوت میله‌ای)
Fig 10: SEM image of electrospun fiber of C1 (treated by ultrasonic probe)

کارآمد بوده است [۲۲]. غلظت، نقش مهمی در تثبیت ساختار لیف دارد و نرخ لیفی شدن جت به شدت، تحت تاثیر غلظت قرار دارد. طبق نتایج به دست آمده، برای داشتن الیاف مطلوب از PVA خالص بهتر است از PVA ۱۰ W% استفاده شود اما برای سنتز نمونه‌هایی با درصد وزنی بالا از نانوذرات گرافیت، غلظت زیاد محلول در روند الکترونیسی، اختلال به وجود می‌آورد. بنابراین نمونه‌های سری B در محلول پلیمری ۸ W% PVA، ساخته و بررسی شدند.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی از نانوالیاف الکترونیسی شده با درصد گرافیت بالاتر، در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

از نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پوششی می‌توان نتیجه گرفت حضور گرافیت بالاتر (با درصد وزنی

ریخت‌شناسی نانوالیاف الکترونیسی شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی پوششی SEM مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با استفاده از آب به عنوان حلال و اعمال شرایط بهینه برای الکترونیسی، متوسط قطر الیاف تقریباً ۳۵۰ nm بدون هیچگونه نشانه‌ای از تشکیل دانه‌های گرد یا دوکی شکل بود. ساختار الیاف الکترونیسی شده از نانوکامپوزیت PVA/Gr با مقادیر بسیار کم از گرافیت، بسیار مشابه با PVA خالص است که نشان می‌دهد نانوذرات گرافیت به خوبی در الیاف قرار گرفته‌اند.

مطالعه لیونز (Lyons) و همکارانش در الکترونیسی پلی‌پروپیلن مذاب نشان داد تغییر جرم مولکولی، منجر به تغییر قطر الیاف به صورت نمایی خواهد شد [۲۱] و طبق تحقیقات گذشته، انتخاب غلظت ۸٪ و ۱۰٪ پلی‌وینیل‌الکل برای ریختار مطلوب الیاف،

جدول ۴: مقاومت و رسانایی سطحی ۵ نمونه انتخابی
Table 4: surface electrical conductivity and resistance for 5 selected samples

	B4:1 0.1 gr G	B1:2 0.375 gr G	B5:3 0.5 gr G	C1:4 0.4 gr G	:5 pure PVA
surface Resistace	0.458	0.57	0.5 gr G	0.465	-8.79
surface Conductivity	0.481 S/Cm	38.0 S/Cm	0.5 S/Cm	0.47 S/Cm	nonconductor

با بیش‌ترین میزان گرافیت، بالاترین رسانایی الکتریکی را دارد.

در نمونه ۴، ذرات گرافیت به‌وسیله فراصوت میله‌ای در محلول پلیمری پراکنده شده است و توزیع ذرات نسبت به ۳ نمونه اول، مشخصاً بیش‌تر بوده است. بنابراین به‌دلیل تاثیر درصد حجمی ذرات گرافیت در الیاف تولیدی، رسانایی الکتریکی این نمونه نسبت به نمونه ۱، کاهش یافته است.

۳-۴ نتایج آزمون گرماسنجی پویشی

نتایج آزمون DSC از سه نمونه با سرعت گرمایش $10\text{ min}/^\circ\text{C}$ در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود. در نمونه‌های A5 و C1 قله گرماگیر در حدود دمای 60°C درجه دیده می‌شود که طبق پژوهش‌های گذشته، به از دست دادن آب موجود در زنجیره‌های الیاف نسبت داده می‌شود. در نمونه B1 این قله نامشهود است. این موضوع می‌تواند به‌علت فاصله زمانی زیاد بین تولید نانوالیاف الکتروریسی شده و تحت آزمون DSC قرار گرفتن، باشد.

قله دوم نشانگر واکنش گرمای تبلور است؛ چرا که وقتی پلیمرها در آرایشی بلورین قرار می‌گیرند، گرما تولید می‌کنند. شدت این قله در نمونه PVA خالص شدیدتر است و گرافیت، تبلور نانوالیاف را حین گرمایش تحت تاثیر قرار می‌دهد؛ به‌طوری‌که درصد فاز آریخت در نمونه‌های حاوی گرافیت بیش‌تر است. این کاهش تبلور بعد از اضافه کردن گرافیت در الیاف الکتروریسی شده، نشانگر این است که بین پلیمر و

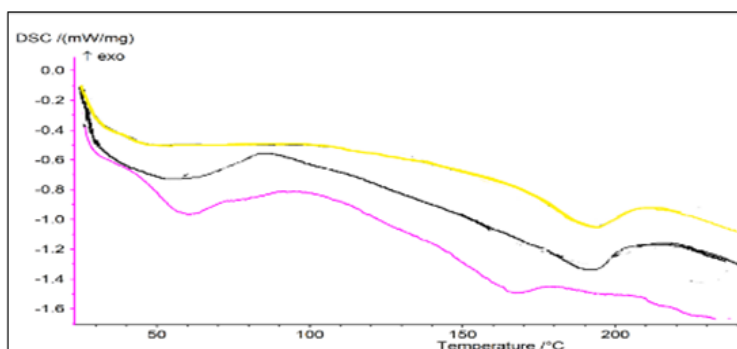
بیش از ۲۵٪) باعث می‌شود این ذرات نتوانند همگی در نانوالیاف جای گیرند و بعضاً به‌صورت ذرات مجزا در لابلای الیاف باقی می‌مانند و همچنان الیاف الکتروریسی شده بدون دانه و گره و پایدار هستند. در هنگام فرایند الکتروریسی، ذرات رسانای گرافیت به‌دلیل تجمع و غلظت زیاد، با شتاب فراوان از نازل خارج و به سمت جمع‌کننده پاشیده شده و همین امر باعث تشکیل میکروذرات گرافیت بر روی الیاف شده است. باوجود مطلوب بودن نتایج XRD نمونه‌های سری B (با درصد گرافیت بالا)، نامناسب بودن ریختار الیاف حاصل از این نمونه‌ها، باعث سنتز نمونه‌ای دیگر (۴ gr/۰٫۴ گرافیت در محلول پلیمری ۸٪) با همگن‌سازی بهتر به‌وسیله فراصوت میله‌ای شد.

در این نمونه طبق شکل ۱۰، با توجه به شرایط بهینه الکتروریسی و استفاده از همگن‌ساز میله‌ای که توزیع ذرات گرافیت را به‌خوبی انجام داده است، ضخامت نانوالیاف به حدود 150 nm بدون هیچگونه عیب دانه‌دار یا دوکی شدن الیاف، رسیده است. همچنین ورود ذرات گرافیت به درون الیاف مشاهده می‌شود.

۳-۳ نتایج آزمون رسانایی الکتریکی

جدول ۴، نتایج آزمون رسانایی الکتریکی نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد.

همان‌طور که انتظار می‌رود و نیز در جدول ۴ مشاهده می‌شود، نمونه الیاف پلیمری خالص نارسانا است. از آنجایی که ساختار گرافیت sp^2 هیبریدی است و

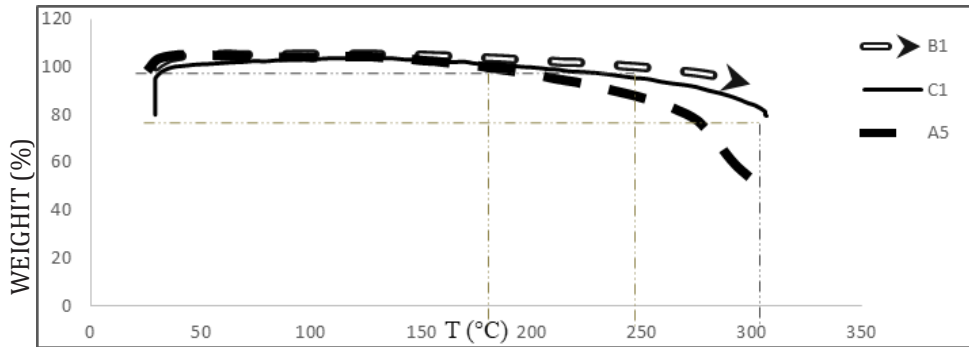


شکل ۱۱: مقایسه بین نتایج DSC از سه نمونه. به‌ترتیب از پایین به بالا: A5، C1 و B1

Fig 11: Comparison of DSC traces of three samples. From bottom to top, respectively: A5, C1 and B1

گرافیت، اندرکنش وجود دارد. به‌طوری‌که پیوندهای هیدروژنی می‌توانند پیکربندی زنجیره‌ها را در اطراف مناطق سطحی نانوذرات گرافیت تغییر دهد. قله گرماگیر دوم (قله سوم) در نمونه‌های مختلف در سه دمای نسبتاً نزدیک به هم رخ می‌دهد و مربوط به دمای ذوب است. دمای ذوب نمونه اول $191/5^\circ\text{C}$ ، نمونه دوم $190/2^\circ\text{C}$ و نمونه سوم در دمای حدوداً 170°C درجه سانتی‌گراد که این موضوع نشانگر استحکام پیوند بین

سه الکترون از چهار الکترون ظرفیت اتم‌های کربن با آرایش شش‌ضلعی، متصل به الکترون‌های ظرفیت اتم کربن مجاور آن توسط پیوند σ هستند، الکترون چهارم (π -الکترون) آزادانه در لایه‌های ساختار گرافیت واکنش می‌دهد. بنابراین رسانایی هر ۴ نمونه دارای گرافیت، نسبتاً بالا است. اما چون دستگاه مقاومت‌سنج، مقاومت سطحی را اندازه‌گیری می‌کند، اختلاف زیادی در میزان رسانایی بین ۴ نمونه مشاهده نشده است. نمونه سوم



شکل ۱۲: الگوی TGA از الیاف نمونه های A5, B1, C1
Fig 12: TGA traces of C1, B1 and A1 fibers

فرایند الکتروریسی شد. ضخامت الیاف در حدود ۳۲۰ نانومتر بود. درحالی‌که با استفاده از فراصوت میله‌ای برای ساخت محلولی از PVA ۸٪ + W ۵۰٪ گرافیت و انتخاب شرایط بهینه برای فرایند الکتروریسی، ضخامت الیاف تولیدی بدون هرگونه عیب دانه‌دار یا دوکی شکل به ۱۵۰ nm، کاهش یافت و با توجه به نتایج آنالیز SEM، ورود ذرات گرافیت به درون الیاف، تایید شد.

- رسانایی الکتریکی نانوالیاف PVA/Graphite با افزایش مقادیر گرافیت در نمونه‌ها، افزایش یافت. همچنین میزان هدایت الکتریکی در مقایسه با نمونه‌های دارای گرافیت با نتایج پژوهش‌های قبلی که از نانولوله‌های کربن استفاده شده بود، افزایش چشمگیری داشت.

- افزایش دمای ذوب و پایداری حرارتی نانوالیاف پس از اضافه کردن نانوذرات گرافیت به آن، بسیار مطلوب و واضح بود. همچنین نمونه‌ای که به‌وسیله فراصوت میله‌ای همگن‌سازی شد، دارای بیش‌ترین پایداری حرارتی نسبت به دو نمونه دیگر، تا حدود ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد بود.

قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند از کمک‌های بی‌دریغ جناب آقای دکتر توانایی، خانم دکتر فاطمه اجل‌لوئیان و سرکار خانم مهندس جوادی در پژوهشگاه نانوفناوری و مواد پیشرفته دانشگاه صنعتی اصفهان سپاسگزاری کنند.

۴ نتیجه‌گیری

طی این پژوهش، نانوذرات گرافیت با درصد وزنی‌های مختلف، به محلول پلیمری PVA اضافه شد و به دو روش، تحت عملیات همگن‌سازی قرار گرفت. پس از آن فرایند الکتروریسی با شرایط بهینه، بر روی نمونه‌های همگن اعمال شد.

- اضافه کردن مقادیر زیادی از گرافیت به محلول پلیمری غلیظ، روند الکتروریسی را با مشکل مواجه کرد. به همین دلیل نمونه‌ها در محلول PVA ۸٪ ساخته شدند.

- در نمونه‌های اولیه که تحت فراصوت حمامی قرار گرفت، همگن‌سازی ذرات در محلول پلیمری نامطلوب بوده و باعث تشکیل میکروذرات بر روی نانوالیاف حین

مراجع

- [1] Kausar.A, Ullah-Shah .M, M., An Investigation on Novel Poly(Thioureaamide)Based Nanocomposites Reinforced with Silica Nanotubes, *Polym.-Plast. Technol. Eng*, 53, pp. 223-228, 2014.
- [2] Gao,J. Shen,K. Bao,F. Yin,J. Wang,D. Zhang,X., Preparation and Characterization of a Graphene Oxide Film Modified by the Covalent Attachment of Polysiloxane, *Polym. Plast. Tech. Eng*, pp. 553-557, 2013.
- [3] Kausar.A, Ashraf.R., Polymer-Nanodiamond Composites in Li-ion Batteries: A Review, *Polym.-Plast Technol. Eng*, 53, pp. 1-14, 2014.
- [4] Kausar,A. S. Hussain,S., Novel Hybrids Derived from Poly(Thiourea-Amide)- Epoxy and Carbon Nanotubes, *Polym.-Plast. Technol. Eng*, 52, pp. 1169-1174, 2013.
- [5] Naz,A .Kausar,A., Fabrication and Properties of Novel Polyaniline/Poly(Styrene-Co-Maleic anhydride) Cumene Terminated/4, 4-Oxydianiline/ Graphite-Based Nanocomposites via Layered Polymerization, *Polym.-Plast. Technol. Eng*, DOI: 10.1080, 2014.
- [6] Krupa,I., Cecen,V., Mechanical Properties and Morphology of Composites Based on the EVA Copolymer Filled With Expanded Graphite, *Polym. Plast. Tech. Eng*, 51, pp. 1388-1393, 2012.
- [7] Amara,N. Ayesha,K ., Polymer/Graphite Nanocomposites: Physical Features, Fabrication and Current Relevance, *Polym. Plast. Tech. Eng* , 51, pp. 3-14, 2015.
- [8] Montagna.L, Fim.F, Galland.G , Basso.N., Synthesis of Poly(propylene)/ Graphite Nanocomposites by in Situ Polymerization, *Macromolecular Symposia*, pp. 48-56. 299-300, 2011.
- [9] Chen,G. Wu,C . Weng, W., Preparation of Polystyrene/Graphite Nanosheet Composite, *Polymer*, 44, pp. 1781-1784, 2003.
- [10] Krupa,I. I. Novák, I. Chodák., Electrically and Thermally Conductive Polyethylene/ Graphite Composites and Their Mechanical Properties, *Synth. Metals* , 145, pp. 245-252, 2004.
- [11] Uleanya, K., Eboatu, A.N., Comparative Studies of the Effects of Doping on the Electrical and Thermal Conductivities of Polystyrene, *Pacif. J. Sci. Technol.* 15,pp. 200-205, 2014.
- [12] Tantis, I., Psarras.G., Functionalized Graphene-Poly(vinyl alcohol) Nanocomposites: Physical and Dielectric Properties, *Exp. Polym. Lett.*, 6, 283-292, 2012.
- [13] Wang ,W., Preparation and Characterization of Polystyrene/Graphite Composite Prepared by Cationic Grafting Polymerization, *Polymer*, 45, 3987-3995, 2004.
- [14] Galpaya.D., M. Liu., Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites , *Graphene* , 1, pp. 30-49, 2012.
- [15] Joachim,T. C. Drawing a Single Nanofiber over Hundreds of Microns, *Europhysic Letters*, Vol.42, pp.215-220.1998.
- [16] Gharehaghaji.A ,A.R , Principles and Technologies of Nanofibrous Structures Production(presian), *Jahad daneshgahi- Isfahan*, 2010.
- [17] Koysuren.O., Preparation and Characterization of Polyvinyl Alcohol/Carbon Nanotube (PVA/CNT) Conductive Nanofibers, *Polymer Eng; 32: PP.407-413*, 2012.
- [18] Frank.K. Ko, Y. Wan., *Introduction to Nanofiber Materials*, Cambridge University Press, 2014.
- [19] Uhlir,A., The Potentials of Infinite Systems of Sources and Numerical Solutions of Problems in Semiconductor Engineering, *Bell Syst. Tech. J.* 34 (1955) 105-128.
- [20] Gupta,S,A,A,T, Composition Dependent Structural Modulations in Transparent Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, *ISIJ, Biointerfaces* 74, pp. 186-190, 2009.
- [21] Haider, A. K., A Comprehensive Review Summarizing the Effect of Electrospinning Parameters and Potential Applications of Nanofibers in Biomedical and Biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry* 11, no. 8, pp. 1165-118, 2018.
- [22] Tao,J, Shivkumar,S., Molecular Weight Dependent Structure Regimes During the Electrospinning of PVA, *Materials Letters*, Vol 61, pp 2325-2328, 2007.
- [23] Park.Y, Myungil.Y., Thermal Conductivity Enhancement in Electrospun Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol)/Cellulose Nanocrystal Composite Nanofibers, *Scientific Reports*, 2019.