



نانو تکنولوژی

عامل دار کربن منسوجات با نانو لوله‌های کربن چنددیواره بوسیله پیه فرآیند جدید شبیه به رنگرزی

مترجم: عباس حاجی پور

چکیده

نانو لوله‌های کربن چند دیواره (MWCNTs) با گروه‌های سطحی حاوی اکسیژن عامل دار شدند و سپس به پارچه‌های پنبه و پلی استر بوسیله یک فرآیند که شبیه فرآیند رنگرزی متداول صنعتی است، متصل شد. ثبات شستشویی، آب گریزی و ضد آتش منسوجات عامل دار ارزیابی شد. شیمی سطح MWCNTs بوسیله سه روش مختلف (i) اکسیداسیون فاز مایع با اسید نیتریک به منظور معرفی گروه‌های اسیدی حاوی اکسیژن، (ii) تکمیل حرارتی نمونه اکسید شده به منظور حذف کربوکسیلیک و عاملیت‌ها، (iii) اکسیداسیون فاز گاز با ۵٪ اکسیژن در نیتروژن برای ترکیب گروه‌های اصلی و خنثی، تغییر کرد: تمام نمونه‌ها توسط دفع حرارت برنامه ریزی شده، pH در نقطه بار صفر و ایزوترم‌های جذب-دفع N_2 در $196^\circ C$ - توصیف شدند. تاثیر قدرت اسیدی/ بازی MWCNTs و نوع بستر در بازدهی اختلاط تک ماده‌ها و در عملکرد نهایی مواد نهایی نساجی سنجیده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و مقدار درجه سفیدی منسوجات عامل دار قبل و بعد از شستشو نشان داد که بازدهی اختلاط برای منسوجات حاوی MWCNTs بیشتر اسیدی، بخصوص برای منسوجات پلی استر بالاتر بود. عدم انتقال MWCNTs کمتر اسیدی در پلی استر خواص آب گریزی به سطح پارچه‌ها افزود، مخصوصا در نمونه‌های پلی استر عامل دار شده با MWCNTs تغییر نکرده O_2 اکسید شده، یک رفتار تقریبا ابر آب گریز ارائه داد. در حالت نمونه‌های بر پایه پنبه، رفتار آب گریزی بدست آورده نشد. در نهایت، خواص ضد آتش هر دو بستر عدم انتقال MWCNTs را بهبود دادند.

مقدمه

شیمیایی بالا، رسانایی حرارتی بالا، سختی و پایداری در مقابل تغییر شکل، ارائه می‌دهند. عامل دار کردن CNTs اجازه میزان سازی خواص آنها را می‌دهد که پتانسیل آنها را برای انبوهی از کاربردها، یعنی وسایل انتقال حرارت، منسوجات هوشمند، وسایل الکترونیکی، ذخیره انرژی، رسانایی دارو، نانو رباتیک‌ها، باتری‌های لیتیوم-یون و حمایت کننده‌های کاتالیست‌ها، افزایش می‌دهد. چندین روش برای عامل دار کردن CNTs با گروه‌های آلی وجود دارد که شامل پیوند کووالانسی، برهمکنش‌های غیر کووالانسی و کپسوله شدن درون وجهی می‌باشد. روش‌های بسیار متداول برای معرفی گروه‌های عاملی بر روی سطح آنها تکمیل‌های اکسایشی با اسیدها، از قبیل اسید

در دهه قبل، طراحی منسوجات هوشمند و عامل دار از آنجا که مصرف کنندگان دائما برای منسوجات با کارایی بالای جدید تقاضا دارند، یک موضوع تحقیقاتی شدید بود. فناوری نانو در حال حاضر بر روی منسوجات برای اضافه کردن عاملیت‌های جدید از قبیل خود تمییز شونده، محافظت در برابر UV، دفع آب، روغن و کثیفی، ضد آتش، هدایت الکترونیکی بکار برده میشود. بهبود پایداری مکانیکی و شیمیایی پارچه‌ها و همچنین مقاومت حرارتی آنها از دیگر هدفهای اصلی می‌باشد. در میان نانومواد بسیار نوید بخش برای کاربردهای نساجی، نانو لوله‌های کربن (CNTs) خواص چشم‌گیری مانند پایداری حرارتی و



شستشو تعیین شد. از آنجایی که رنگریزی متداول منسوجات در تمام صنایع رنگریزی نساجی بکار می‌رود، روش شبیه رنگریزی انتخاب شد، و بنابراین انتقال تکنولوژی به سطح صنعتی می‌تواند هم اکنون حاصل گردد. منسوجات CNT عامل دار شده (مخصوصاً حاوی CNTs تک دیواره) با هدایت و توان الکتریکی چشم گیر بوسیله این رویکرد تهیه می‌گردد. هیچ مطالعه‌ای در رابطه با آماده سازی منسوجات آب گریز و یا ضد آتش مبتنی بر CNT بوسیله این روش گزارش نشده است.

مواد و روش‌ها

مواد، واکنشگر، حلال‌ها

نمونه تجاری MWCNTs Nanocyl 3100، تهیه شده از anocyl به عنوان ماده اولیه (نمونه NT 1) استفاده شد. بر طبق تهیه کننده، این MWCNTs قطر متوسط ۹/nm5، طول متوسط ۱/۵ μm و خلوصی کربن بالاتر از ۹۵٪ دارند. اسید نیتریک (۶۵٪) استفاده شده در عامل دار کردن، از Sigma-Aldrich خریداری شد، در حالیکه کلرید سدیم (۹۹/۵٪) استفاده شده در توصیف بوسیله pH در نقطه بار صفر (pHPZC) از Panreac تهیه شده است.

منسوج پنبه‌ای بوسیله Arcotex (پرتغال) با مشخصات ۱۰۰٪ پنبه آماده شده برای رنگریزی (تار: ۳۷۲۶ نخ، پود: ۵۲ نخ)، قبلاً آهارگیری شده و سفید شده، تهیه شد. منسوج پلی استری پلی استر ۱۰۰٪ آماده شده برای رنگریزی (تار ۱۰۲ نخ، پود: ۵۵ نخ) می‌باشد و از CITEVE تهیه شده بود. هر دو منسوج همانطور که دریافت شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. برای وارد کردن مواد در بستری نساجی واکنشگرهای، اسید استیک (۹۹/۸٪) خریداری شده از Sigma-Aldrich، و کربنات سدیم و هیدروکسید سدیم و Levegal RL تهیه شده از Lanxess، استفاده شدند.

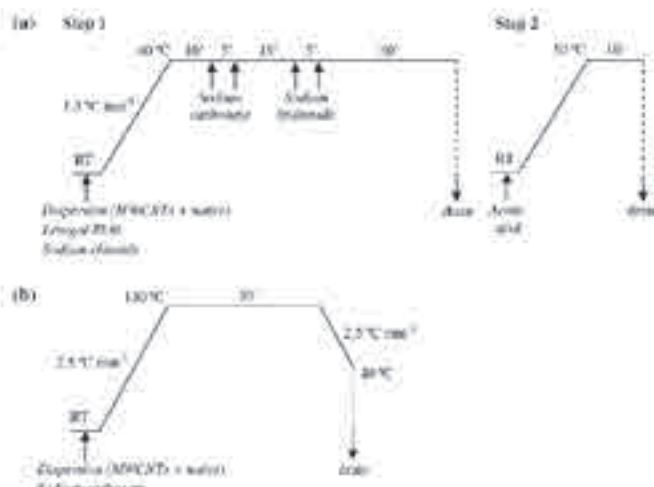
عامل دار کردن MWCNTs

به منظور تولید MWCNTs با خصوصیت اسیدی قوی و مقدار زیادی گروه‌های سطحی بر پایه اکسیژن، ۴ گرم ماده اولیه NT1 با ۳۰۰ cm³

نیتریک یا دیگر اکسید کننده‌های شیمیایی می‌باشد. در این تکمیل‌ها، چندین نوع از گروه‌های اکسیژن در زاویه‌های باز CNTs و نقص‌های دیواره پهلویی ایجاد می‌شود.

CNTs معمولاً به منسوجات برای اضافه کردن خواص خود تمییز شونده، ابر آب گریزی، احساس و دریافت، رسانایی و ضد آتش متصل می‌شوند. آنها می‌توانند در داخل پارچه در مراحل مختلف تولید از قبیل مرحله ریسندگی الیاف، در طول شکل گیری نخ/پارچه یا در مرحله تکمی اضافه شوند. آنها ممکن است همچنین برای توسعه الیاف کامپوزیت از طریق فرآیند شکل گیری کف یا به عنوان پرکننده‌های در مقیاس نانو استفاده شوند و ممکن است به عنوان تکمیل برای منسوجات بکار روند. با این وجود، در مقالات روش‌های کمی برای تولید منسوجات عامل دار با خواص دافع آب و یا ضد آتش از طریق شرکت دادن نانو لوله‌های کربن چند دیواره (MWCNTs) پیشنهاد شده است. پارچه‌های پنبه با MWCNTs عامل دار شده با پلی (بوتیل اکریلات)، بوسیله یک روش تکمیل dip-dry-cure برای تولید یک اثر برگ لوتوس مصنوعی بادوام بر روی الیاف پنبه، روکش داده می‌شود. منسوجات حاصل ابر آب گریزی، خود تمییز شونده و ضد آتش بودن و همچنین مقاومت مکانیکی بهبود یافته و محافظت UV نشان می‌دهند. همان نویسندگان همچنین MWCNTs اصلاح نشده را روی پنبه بوسیله تابش دهی مافوق صوت و سپس غوطه ور کردن رسوب دادند؛ اما با این حال، در این حالت اگرچه CNTs مقداری آب گریزی به پارچه اضافه می‌کند، اما این خاصیت با دوام نیست. در رویکردی مشخص، برای دادن خاصیت ابر آب گریزی به پارچه، MWCNTs قبلاً اکسید شده و به ترتیب عامل دار شده با گروه‌های معلق دی هیدروکسی فنیل و پرفلئوروال کوكسی سیلان به پنبه آغشته می‌شود. بتازگی، پنبه ابر آب گریز بوسیله روکش دهی غوطه وری با کامپوزیت MWCNT-پلی (۴-آزیدو فنیل متاکریلات - کو- متیل اکریلات) و سپس تابش دهی UV ساخته شد. در مطالعه دیگر، MWCNTs به صورت غیر کووالانس با یک هیبرید آلی- غیر آلی ترکیب شده از سیلیکا و یک کوپلیمر آمفیفیلک استاتین و آندرید مالئیک عامل دار شد و سپس با تترا ایتل ارتو سیلیکات و فلئورو آلکوکسی سیلان روکش شد؛ پارچه‌های پنبه که با این کامپوزیت روکش داده شده اند، ابر آب گریزی و رسانایی بهبود یافته ارائه می‌دهند. در این زمینه، توسعه مقیاس پذیری راحت، مقرون به صرفه بودن و روش‌های کمتر زمان بر برای طراحی منسوجات با دافعیات آب و ضد آتش بودن، هنوز هم یک چالش اصلی برای صنایع نساجی است. علاوه بر این، روکش دهی منسوجات با MWCNTs عامل دار شده با انواع و مقادیر مختلف گروه‌های عامل دار و بدون نیاز به پلیمرهای اضافی یا بخش آلی به عنوان ارتباط دهنده بین لیف و CNTs، هنوز گزارش نشده است.

در این پژوهش، MWCNTs اکسید شده بوسیله ۳ روش مختلف (HNO₃، O₂ یا تکمیل حرارتی در ۴۰۰ °C بعد از مرحله اکسیداسیون فاز فاز مایع) در دو بستر منسوج مختلف پنبه (بستر طبیعی) و پلی استر (بستر مصنوعی)، بوسیله روش شبیه رنگریزی تثبیت شدند. آبگریزی و ضد آتش بودن منسوجات جدید عامل دار شده و مقاومت روکش MWCNTs به



شکل ۱. روش اتصال MWCNTs در بستر پنبه و بستر پلی استر



جدول ۱. نوع، عملکرد و غلظت مواد کمکی استفاده شده در فرآیند شبیه به رنگرزی بسترها

Auxiliary products	Textile substrate	Function	Concentration (g L ⁻¹)
Acetic acid	Cotton	Acidifier	0.4
	Polyester	Acidifier	Some drops
Levagal RL [®]	Cotton	Cotton equalizer	0.5
Sodium chloride	Cotton	Electrolyte	50
Sodium carbonate	Cotton	Alkaline agent	5.0
	Polyester	Buffer	1.0

بکار می‌رود، با جایگزینی رنگرها بوسیله دیسپرسیون‌های MWCNTs متصل شد. اتصال بوسیله روش رمق کشی، که بستری‌های نساجی در دیسپرسیون MWCNTs فرو برده شدند و در حال حرکت برای مدت مشخص از زمان و دما نگه داشته شدند، انجام شد. فوراً قبل از آزمایشات شبیه رنگرزی، نمونه‌های MWCNTs در آب برای مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه التراسونیک دیسپرس شدند. سپس، آنها به بستری‌های پنبه و پلی استر بر طبق روش‌های خلاصه شده در شکل ۱ متصل شدند. شرایط آزمایش قبلاً با استفاده از نمونه NT1 تجاری و بعضی پارامترهای مختلف از قبیل درصد وزنی MWCNTs در دیسپرسیون اولیه و اضافه کردن مواد کمکی بهینه شد.

در این آزمایشات، ۲/۵ گرم از پارچه پنبه و ۱/۵ گرم از پارچه پلی استر، هر دو با ۱۰ × ۲۰ cm² استفاده شدند. این بسترها در دیسپرسیون اولیه حاوی MWCNTs و عوامل کمکی رنگرزی با استفاده از نسبت ۳۲۰ cm از دیسپرسیون در گرم بستر وارد شدند. درصد وزنی MWCNTs اضافه شده به دیسپرسیون ۱ wt% بود (تعیین شده در تابعی از وزن بستر نساجی). نوع، عامل و غلظت مواد کمکی در جدول ۱ لیست شده‌اند. انتظار می‌رفت که مواد کمکی رنگرزی نقش مشابهی با پارچه‌های تهیه شده با مشتقات MWCNTs آنچنانکه در فرآیند متداول رنگرزی با استفاده از رنگرها به جای MWCNTs بازی می‌کنند، داشته باشند. به منظور ارزیابی تاثیر شرایط استفاده شده برای اتصال MWCNTs در خواص منسوج، آزمایشات در نبود MWCNTs نیز انجام شد (نمونه‌های شاهد (کنترل)). جدول ۲ تمام آزمایشات انجام شده و همچنین نقش منسوجات عامل دار حاصل را خلاصه کرده است. تاثیر بارگذاری MWC-NTs بر روی خواص آب‌گریزی برای بستری‌های پلی استر عامل دار شده با NT1 و NT4 بوسیله افزایش درصد وزنی NT1 و NT4 در دیسپرسیون اولیه رنگرزی از ۱ تا ۲ wt% و ۴ wt% ارزیابی گردید.

روش‌های توصیف کردن

مشخصات بافتی مواد کربنی، یعنی مساحت‌های سطح (SBET) Brunauer–Emmett–Teller (BET)، مبتنی بر ایزوترم‌های جذب-دفع N₂ بودند، در دمای ۱۹۶ °C- با دستگاه Quantachrome NOVA 4200e ارزیابی گردید. شیمی سطح این مواد بوسیله تعیین مقادیر pHPZC به منظور کمی کردن نقش اسید ابتدائی و بوسیله دفع حرارتی برنامه ریزی شده (TPD)، برای تعیین و کمی کردن مقدار گروه‌های اکسیژن دار، همانطور که در جاهای دیگر شرح داده شد، توصیف گردید. پروفایل‌های TPD در یک دستگاه (Altamira Instrument) AMI-200 بدست آورده شد. نرخ نهایی جریان گاز حامل هلیوم (۲۵ cm³ min⁻¹) و برنامه دما از دمای اتاق تا ۱۱۰۰ °C با نرخ حرارت ۵ °C min⁻¹ با تجهیزات مناسب کنترل شد. مقدار CO₂ و CO آزاد شده از نمونه‌های MWCNT (۱۰۰ میلی گرم) بوسیله اسپکترومتر وزنی (Dymaxion (Ametek Process Instruments) نشان داده شد. جرم‌های نشان داده شده برای تمام نمونه‌ها ۱۶(O)، ۱۸ (H₂O)، ۲۸ (CO) و ۴۴ (CO₂) بودند. تعیین pHPZC بدین ترتیب انجام شد: ۳۲۰ cm از محلول NaCl (M) ۰/۰۱ در یک ارلن مایر بسته شده قرار داده شد؛ pH در مقادیر بین ۲ و

از HNO₃ ۷ مولار در دمای ۱۳۰ °C برای مدت ۳ ساعت اکسید شدند (نمونه NT2). نمونه NT2 (۳ گرم) به عنوان ماده اولیه برای تکمیل حرارتی تحت جریان N₂ در ۴۰۰ °C (نمونه NT۳) به منظور حذف انتخابی بعضی بخش‌های اسیدی استفاده شد. بنابراین، نمونه NT۲ تا ۴۰۰ °C با نرخ ۵ °C min⁻¹ تحت جریان N₂ (۱۰۰ cm³ min⁻¹) گرم‌داشته شد و رد آن دما برای مدت ۱ ساعت نگه داشته شد. نمونه سپس تا دمای اتاق تحت همان اتمسفر سرد گردید.

با هدف معرفی گروه‌های اصلی و طبیعی اکسیژن‌دار بر روی سطح MWCNTs، حدود ۳ گرم از NT1 به یک واکنش اکسایش در فاز گاز با ۵٪ O₂ در جریان N₂ در دمای ۵۰۰ °C برای مدت ۳ ساعت (نمونه NT4) با نرخ حرارت‌دهی ۱۰ °C min⁻¹ فرستاده شد.

این تکمیل‌ها به صورت جزئی در مرجع [۲۶] شرح داده شده است، که بجز دیگر نمونه تجاری مشابه MWCNTs عامل دار و توصیف شده است.

اتصال MWCNTs به بستری‌های نساجی

مواد آماده شده NT3، NT2، NT1 و NT4 به پنبه و پلی استر بوسیله فرآیند متداول که معمولاً برای رنگرزی این نوع از بستری‌های نساجی

جدول ۲. نمونه‌های نساجی تهیه شده در این مطالعه با انواع مختلف بسترها و MWCNTs

Sample	Textile substrate	MWCNTs	
		Type	Loading (wt%)
C	Cotton	Untreated cotton	
C@woNT	Cotton	-	-
C@NT1	Cotton	NT1	1
C@NT2	Cotton	NT2	1
C@NT3	Cotton	NT3	1
C@NT4	Cotton	NT4	1
P	Polyester	Untreated polyester	
P@woNT	Polyester	-	-
P@NT1	Polyester	NT1	1
P@NT2	Polyester	NT2	1
P@NT3	Polyester	NT3	1
P@NT4	Polyester	NT4	1
P@NT1_2 %	Polyester	NT1	2
P@NT4_2 %	Polyester	NT4	2
P@NT1_4 %	Polyester	NT1	4
P@NT4_4 %	Polyester	NT4	4



جدول ۳. مشخصات شیمیایی و بافت مواد MWCNTs

Sample	CO ₂ (μmol g ⁻¹) (± 10)	CO ^a (μmol g ⁻¹) (± 10)	CO/CO ₂ (± 0.6)	%m _O ^b (± 0.1)	pH _{PZC} (± 0.2)	S _{BET} (m ² g ⁻¹) (± 5)
NT1	25	478	19.1	0.9	7.0	379
NT2	1004	2214	2.2	6.8	3.0	439
NT3	232	2154	9.3	4.2	3.8	458
NT4	91	1339	14.7	2.5	5.2	520

a مقدار CO و CO₂ آزاد شده، بدست آمده بوسیله انتگرال سطح زیر منحنی‌های TPD در صد وزنی اکسیژن بر روی سطح ماده، بدست آمده از اطلاعات TPD با فرض اینکه تمام اکسژن سطح به صورت CO و/یا CO₂ آزاد شود

(NTs) بر طبق استاندارد ISO ۱۹۸۹:۳۷۹۵ ارزیابی گردید. برای هر بستر نساجی، آنالیز در نمونه با یکنواختترین دیسپرسیون و کمترین مقدار WB انجام شد. به منظور مقایسه، آزمایشات در نمونه‌های کنترل و تکمیل نشده نیز انجام شد.

نتایج و بحث

پنبه در بین بسترهای طبیعی به دلیل آنکه رایج‌ترین ماده استفاده شده برای منسوجات و لباس می‌باشد، انتخاب شد. از آنجایی که پلی استر منسوج مصنوعی رایج استفاده شده است، انتخاب گردید. انتخاب این دو نوع منسوج (طبیعی و مصنوعی) همچنین می‌تواند آگاهی درباره مکانیزم‌های عامل دار کردن MWCNTs نیز فراهم کند. تاثیر ترکیب شیمیایی الیاف و نوع MWCNTs بر روی بازدهی اتصال نانو مواد، خواص چسبندگی و عملکرد منسوج ارزیابی گردید.

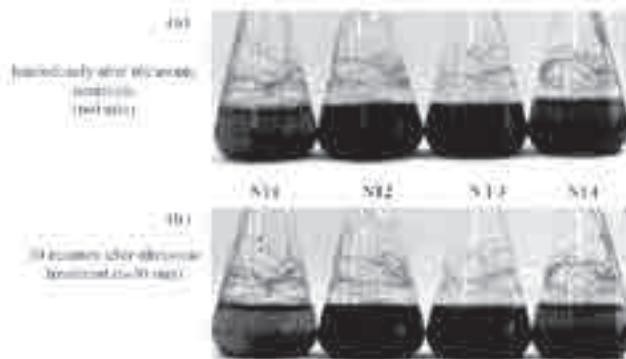
توصیف MWCNTs عامل دار

ترکیب شیمیایی سطح مواد کربنی، به خصوص طبیعی و مقدار گروه‌های حاوی اکسیژن سطحی، بوسیله TPD توصیف شد. مقدار CO و CO₂ آزاد شده، بوسیله انتگرال گیری سطح زیر طیف TPD بدست آورده شد، نسبت‌های CO/CO₂ و درصد وزنی اکسیژن (%mO) بر روی سطح مواد در جدول ۳ خلاصه شده است. فرض بر این است که تجزیه حرارتی گروه‌های حاوی اکسیژن سطحی، فقط CO و CO₂ را آزاد می‌کند، که از آنجایی که طیف H₂O (نشان داده نشده) نشان می‌دهد که عملاً هیچ آبی رها نشده است، کاملاً قابل قبول است؛ علاوه بر این، گروه‌های

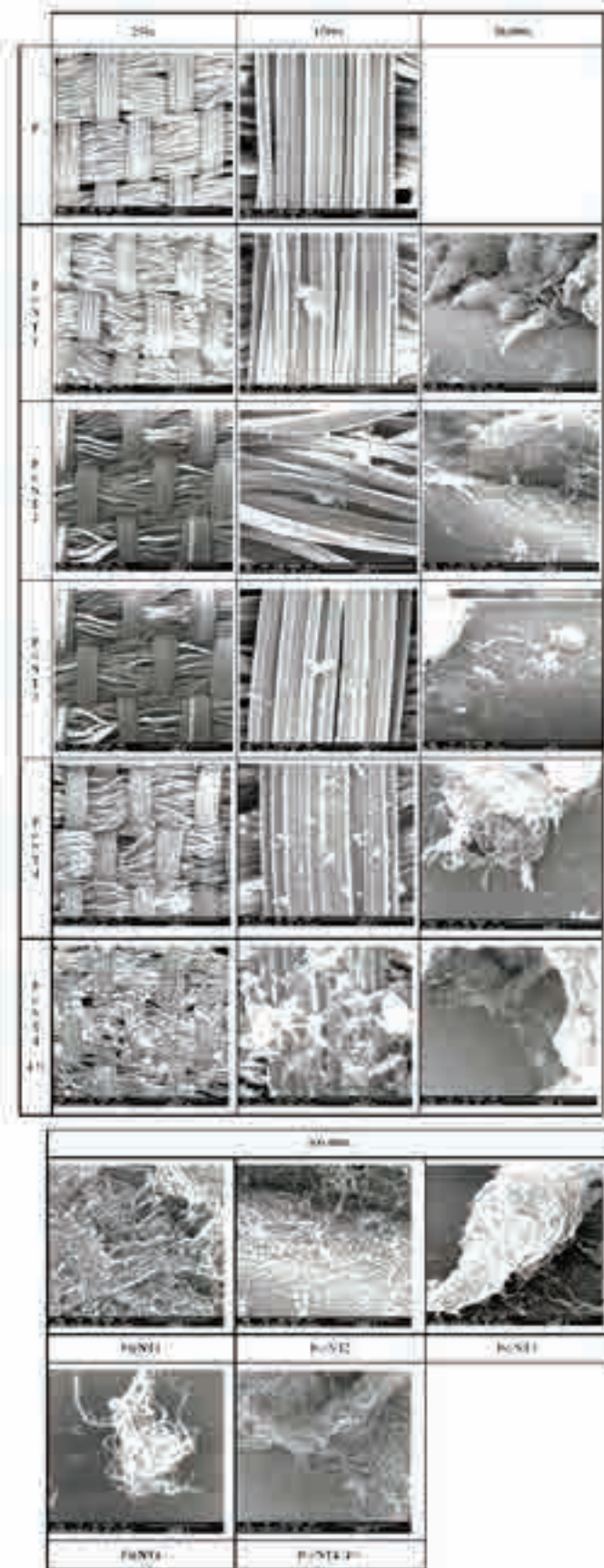
۱۲ بوسیله HCl یا NaOH (۰/۱ M) تنظیم شد؛ سپس ۰/۰۵۰ گرم از هر نمونه MWCNTs اضافه شد و pH نهایی بعد از ۲۴ ساعت تحت هم‌زدن در دمای اتاق اندازه‌گیری شد. آزمایش خالی (بدون ماده کربنی) برای کاهش تغییر pH ناشی از تاثیر CO₂ موجود در فضای فوقانی انجام شد. pH_{PZC} نقطه است که منحنی pH_{final} بر حسب pH_{initial} از خط pH_{PZC}= pH_{final} عبور می‌کند. درجه سفیدی (WB) منسوج عامل دار در انعکاسی از اسپکتروفوتومتر Spectraflash SF 450 (Datacolor Inter-national) با استفاده از منبع نور D65، ۱۰۰ اندازه‌گیری شد. مقادیر WB بوسیله رابطه Berger با استفاده از نرم افزار Color Tools محاسبه گردید. هر یک از نمونه‌های پارچه، ۸ لایه تا شد (سه بار) و در ۵ نقطه مختلف اندازه‌گیری شد. در هر نقطه WB، ۸ بار برای بدست آوردن متوسط مقدار اندازه‌گیری شد. ثبات شستشویی بر طبق Portuguese Standard EN ISO 105-C06 با اندازه‌گیری مقادیر WB قبل و بعد از تست‌های شستشویی، ارزیابی گردید. مورفولوژی‌های نمونه‌های منسوج بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شده در Centro de Ma-teriais da Universidade do Porto (CEMUP, Porto, Portugal) بوسیله میکروسکوپ FEI QUANTA 400 FEG ESEM بررسی گردید. در این آزمایشات نوار کربنی برای ثابت کردن نمونه‌ها برای حمایت، استفاده شد. به منظور بهبود کیفیت تصاویر بدست آمده، تمام نمونه‌ها قبلاً با استفاده از فیلم نازک طلا بوسیله دستگاه JEOL JFC ۱۱۰۰ روکش داده شدند. تصویر SEM با ۴ بزرگنمایی مختلف ۲۵۰X، ۱۵۰۰X، ۵۰۰۰X و ۱۰۰۰۰X جمع آوری شدند.

به منظور ارزیابی آب‌گریزی منسوجات عامل دار شده، زاویه‌های تماس ساکن آب بوسیله روش قطه سسیل با استفاده از Angle System Oca (DataPhysics Instruments) اندازه‌گیری شدند. بستر نساجی بر روی سکوی متحرک در جلوی دوربین CCD (دوربین سرعت بالا HS₃، رزولوشن ۵۷۶x۷۶۸ پیکسل) قرار گرفت. یک قطره (۲ μL) بر روی بستر با استفاده از یک سرنگ عمودی با قطر داخلی ۰/۲۶ mm قرار داده شد. تصاویر قطره‌ها با دوربین CCD ثبت شد و با استفاده از نرم افزار SCA20 دیده شد. این روش ۶ بار برای هر نمونه نساجی در مکان‌ها مختلف از بستر برای بدست آوردن مقدار متوسط تکرار گردید. زمان انتشار قطره آب در همان لحظه که قطره بر روی سطح بستر قرار داده شد تا جذب کامل آن، تعیین گردید.

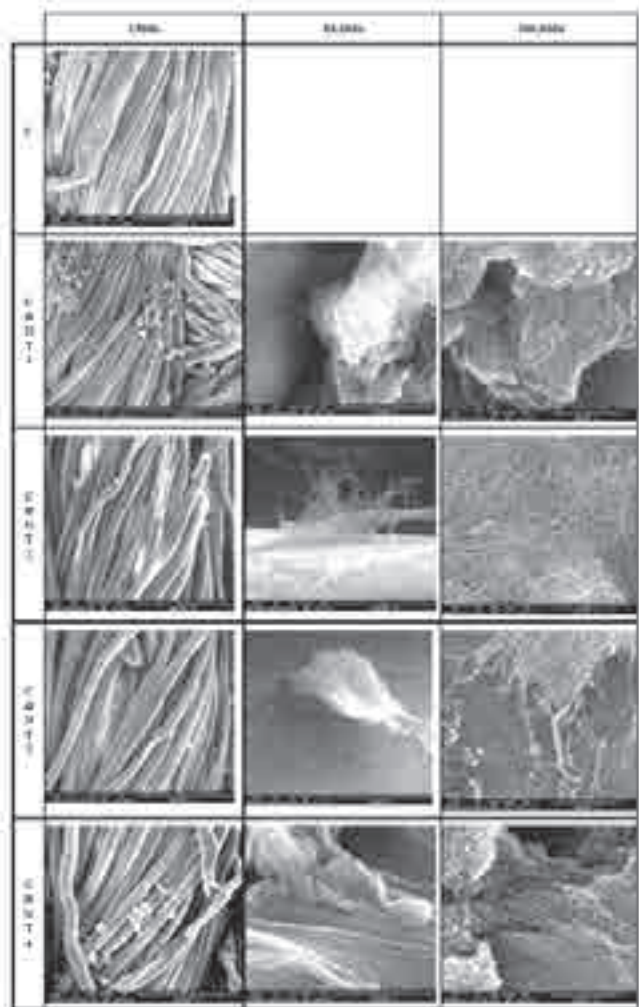
قابلیت اشتعال ۴ نمونه نساجی با اندازه ۱۱x۱۰ cm² (دو نمونه پنبه و دو نمونه پلی استر، هم تغییر نکرده و هم عامل دار شده با MWC-



شکل ۲. دیسپرسیون نمونه‌های MWCNTs در آب: a فوراً ۳۰ دقیقه بعد از عمل التراسونیک



شکل ۴. تصاویر SEM بدست آمده برای نمونه‌های پلی استر

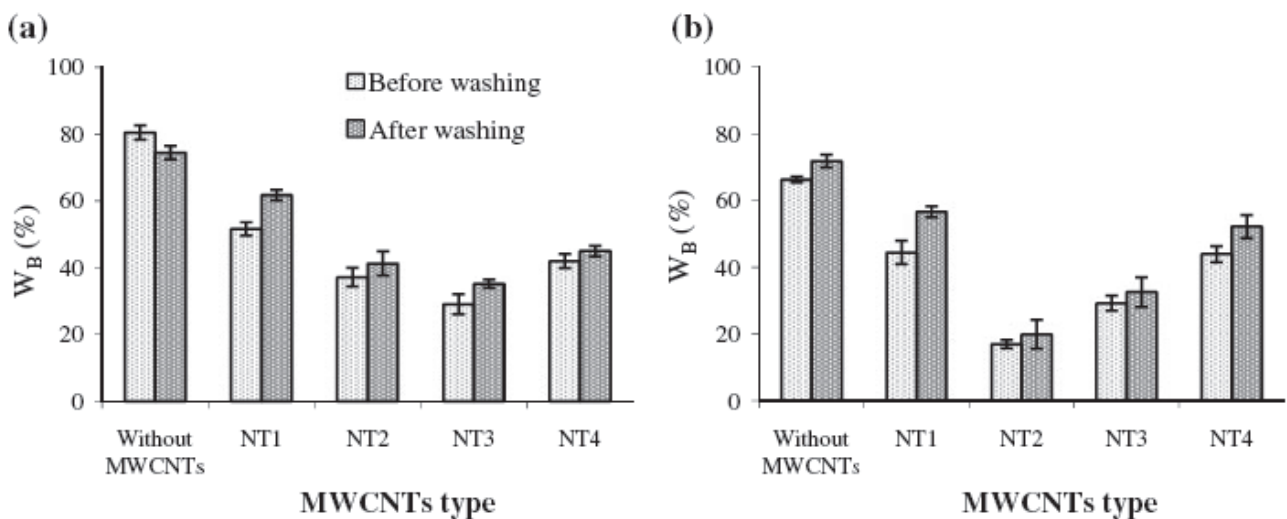


شکل ۳. تصاویر SEM بدست آمده برای نمونه‌های پنبه

تجزیه شده در دمای بالای 1100°C می‌تواند نادیده گرفته شود. جدول ۳ مقادیر pHPZC نانو مواد را نیز نشان می‌دهد.

پروفایل‌های TPD و مقادیر pHPZC بسیار شبیه به آنهایی است که قبلا بدست آورده شده‌اند. در میان تمام نمونه‌ها، نمونه اکسید شده با HNO_3 (نمونه NT2) دارای بیشترین مقدار اسیدی است (کمترین pHPZC). علاوه بر این، این نمونه حاوی بالاترین مقدار گروه‌های سطحی حاوی اکسیژن، خصوصا گروه‌های کربوکسیلیک اسید و همچنین مقدار زیاد فنول و کربونیل، و مقدار کمتر آنیدرید کربوکسیلیک و کربونیل می‌باشد. پس از تکمیل حرارتی در 400°C (نمونه NT3)، تقریبا تمام اسید کربوکسیلیک‌ها حذف شدند و نقش اسیدی نمونه کم می‌شود. از طرف دیگر اکسیداسیون در فاز گاز (نمونه NT4)، عاملیت‌های کمتر اسیدی سطحی، شامل مقادیر زیاد فنول و کربونیل / کینون‌ها و مقداری لاکتون بر طبق مرجع [۲۶]، ایجاد می‌کند. % mO نیز کمتر از نمونه‌های NT2 و NT3 می‌باشد. ماده NT1 تغییر نکرده، تقریبا هیچ گروه اکسیژن دار سطحی و کمترین خواص اسیدی را ارائه داد.

نمونه‌های MWCNTs همچنین توسط ایزوترم‌های جذب- دفع N2 در دمای 196°C - توصیف شدند و مساحت سطح مخصوص متناظر



شکل ۵. تغییرات WB با نوع MWCNTs اتصال یافته در بستریهای a پنبه و b پلی استر، قبل و بعد از شستشو

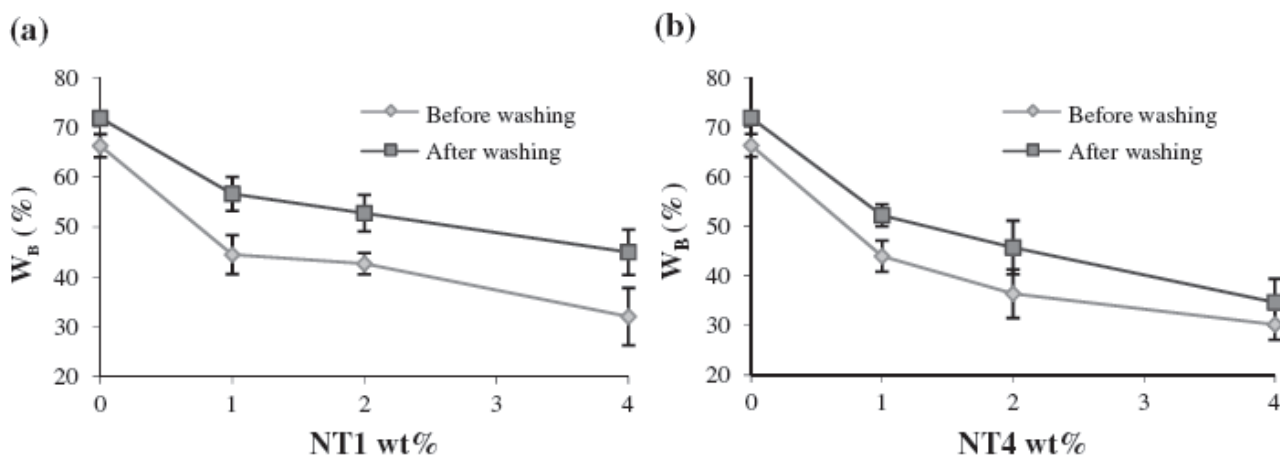
افزایش می‌دهد و در نتیجه آنها تمایل به آب دارند، می‌باشد و بنابراین درجه دیسپرسیون بهبود می‌یابد. بنابراین، پایداری دیسپرسیون MWCNTs در آب به طور واضح به شیمی سطح نمونه‌ها بستگی دارد.

تهیه و توصیف منسوجات عامل‌دار

بازده اتصال و تست‌های شستشویی

بستریهای پنبه و پلی استر با مواد کربنی NT1 و NT4 قبلاً دیسپرس شده در آب (بوسیله عمل کردن با التراسونیک) بوسیله فرآیند شبیه رنگرزی متداول صنعتی عامل دار شدند. رنگ و یکنواختی منسوجات هیبرید تهیه شده بوسیله آزمایش بصری ارزیابی شدند. در میان تمام نمونه‌ها C@NT3 و P@NT2 تاریخک ترین و یکنواخت ترین رنگ را ارائه دادند، که نشان دهنده بارگیری بالاتر و دیسپرسیون یکنواخت تر MWCNTs در این بستریها می‌باشد. برای آنالیز تفاوت‌ها در بارگیری و توزیع MWCNTs در سرتاسر منسوج، نمونه‌های پنبه و پلی استر هیبرید بوسیله SEM توصیف شدند. تصاویر بدست آمده برای نمونه‌ها پنبه ای با بزرگنمایی ۱۵۰۰X، نشان داده شده در شکل ۳، نشان می‌دهد که نمونه‌های C@NT3 و C@NT2 یک توزیع یکنواخت تر از MWCNTs بر روی سطحشان نسبت به نمونه‌های C@NT4 و C@NT1 (بخش بیشتری از MWCNTs تجمع یافته) دارند. که این احتمالاً به علت دیسپرسیون بالاتر NT2 و NT3 در مخلوط‌های رنگرزی اولیه، و تولید کسر کمتری از تجمعات در طول اتصال آنها در سطح الیاف، می‌باشد. شکل ۴ تصاویر بدست آمده برای نمونه‌های پلی استر را ارائه می‌دهد. تصاویر با بزرگنمایی ۱۵۰۰X نشان می‌دهد که نمونه P@NT2 کمترین درجه تجمع MWCNTs را ارائه می‌دهد. نمونه P@NT3 با وجود درجه نسبتاً بالاتر تجمع، ویژگی‌های توپولوژیکی مشابه نشان می‌دهد. از تصاویر با بزرگنمایی ۵۰۰۰X، می‌توان مشاهده کرد که نانولوله‌های دیسپرس شده در الیاف به نظر از داخلشان رشد کرده‌اند. این نشان می‌دهد که MWCNTs در منافذ الیاف پلی استر به دام افتاده‌اند.

در جدول ۳ گزارش شده است. تمام نمونه‌ها ایزوترم‌های جذب N2 نوع II را نشان می‌دهند که مربوط به مواد غیر متخلخل می‌باشد. تکمیل اکسیداسیون با HNO₃ و O₂، به ترتیب نمونه‌های NT2 و NT4، منجر به افزایش مساحت سطح مخصوص می‌شود. این بدین دلیل اتفاق می‌افتد که این فرآیندهای اکسایشی انتهای MWCNTs را باز می‌کند و دهانه‌های دیواره کناری همانطور که قبلاً گزارش شده است، ایجاد می‌کند. تکمیل حرارتی NT2 در ۴۰۰ °C به دلیل حذف تقریباً تمامی اسیدهای کربوکسیلیک ایجاد شده در طول اکسیداسیون HNO₃، همانطور که توسط TPD و pHPZC تأیید شده است، اندکی مساحت سطح مخصوص (نمونه NT3) افزایش می‌دهد. از آنجایی که نمونه‌های مبتنی بر CNT در منسوجات متصل خواهند شد، یک دیسپرسیون خوب و پایدار از این مواد در آب برای رسیدن به توزیع یکنواخت در سرتاسر پارچه‌ها، لازم است. برای این منظور، تمام نمونه‌های MWCNTs در آب تحت عمل التراسونیک فوراً قبل از اضافه کردن به فرآیند شبیه رنگرزی دیسپرس شدند و پایداری دیسپرسیون‌های حاصل ارزیابی گردید. که تأیید شد که مواد کربنی، درجات دیسپرسیون مختلف، همانطور که در شکل ۲ نشان داده است، را ارائه می‌دهند. نمونه تجاری NT1، یک دیسپرسیون کم در آب شکل داد، زیرا فوراً بعد از عمل التراسونیک دو فاز (مایع و جامد) تشخیص داده شد. این مشاهدات می‌تواند به مقدار کاهش یافته گروه‌های اکسیژن دار بر روی سطح NT1 و در نتیجه، برهمکنش‌های بین مولکولی ضعیف تر (از قبیل پیوندهای هیدروژنی) بین MWCNTs تغییر نکرده و آب، نسبت داده شود. ته نشینی MWCNTs حتی ۳۰ دقیقه بعد از عمل اولتراسونیک مشخص تر می‌باشد. نمونه NT4 اکسید شده با اکسیژن، از آنجایی که حاوی ۱۰٪ mO نیز مقداری ته نشین شد. در مقابل، نمونه‌های اکسید شده با اسید نیتریک (NT2) و تکمیل شده حرارتی (NT3)، در آب حتی ۳۰ دقیقه بعد از عمل التراسونیک کاملاً دیسپرس شده بودند. این احتمالاً به علت وجود مقادیر زیادی از گروه‌های اکسیژن دار بر روی سطح این نمونه‌ها که قطبیت آنها را



شکل ۶. تغییرات WB با wt% نانولوله‌های کربن چند دیواره، برای بستر پلی استری عامل دار شده با NT1 a و NT4 b

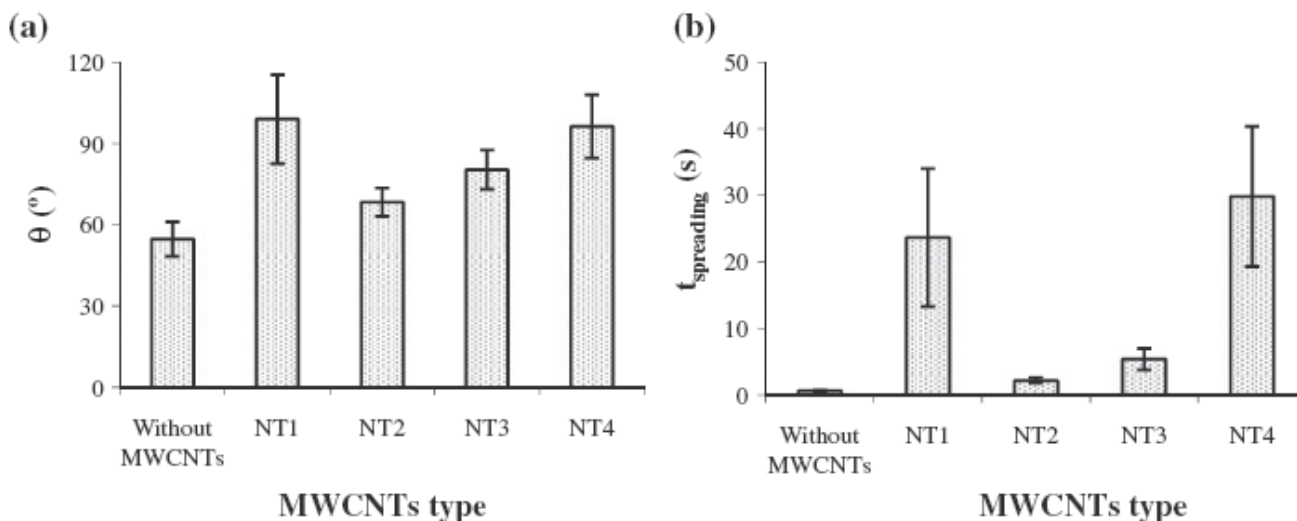
MWCNTs بر روی سطح منسوجات به ازای واحد سطح می‌شود. بازدهی اتصال MWCNTs به بسترهای نساجی بوسیله درجه سفیدی، قبل و بعد از شستشو ارزیابی شد و نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است.

در حالت نمونه‌های پنبه‌ای، شکل a5، مقادیر WB برای پارچه‌های عامل دار شده با اسیدی ترین MWCNTs که C@NT3 و C@NT2 می‌باشد، کمتر می‌باشند، که نشانه‌ای از بارگیری‌های بالاتر MWCNTs می‌باشد. این احتمالاً به مقدار بالاتر گروه‌های اکسیژن دار سطحی در NT2 و NT3 مربوط می‌باشد که دیسپرسیون آنها در آب را بهبود می‌دهد و برهمکنش آنها با گروه‌های هیدروکسیل سلولز را افزایش می‌دهد (برهمکنش‌های واندروالس) و منجر به درجه بالاتر اتصال می‌شود. در واقع، عاملیت‌های کربوکسیلیک بر روی سطح NT2 می‌توانند پیوندهای هیدروژنی قوی با گروه‌های هیدروکسیل الیاف پنبه تشکیل دهند. این نتایج، یافته‌های SEM را تایید می‌کنند.

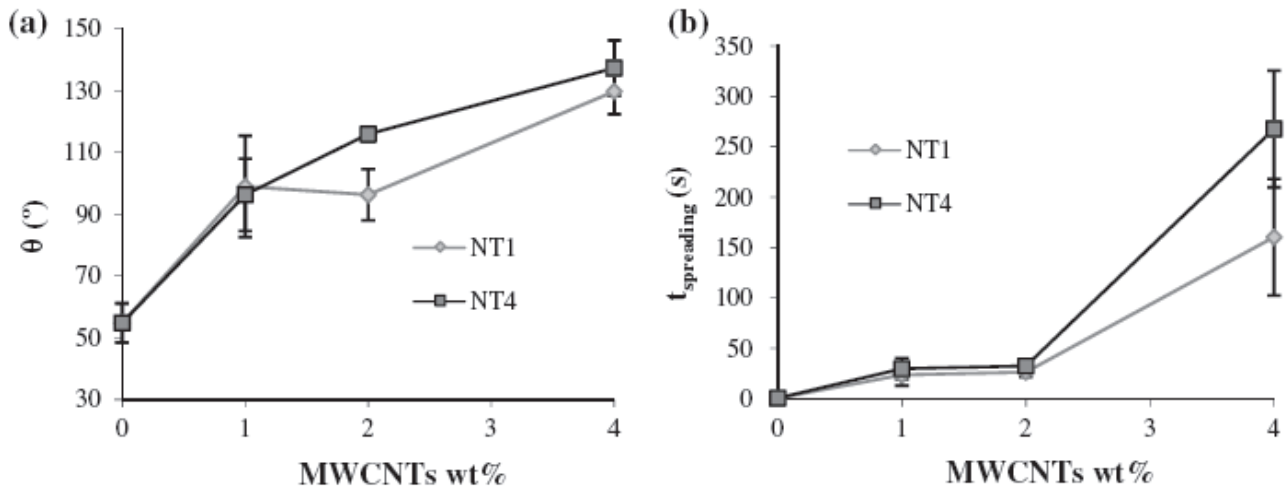
پارچه‌های P@NT1 و P@NT4، تعداد بیشتری از تجمعات MWCNTs، عموماً بر روی سطح بستر، مشابه نمونه پنبه‌ای، که می‌تواند توسط دیسپرسیون کمتر نانو مواد NT1 و NT4 در آب نیز توضیح داده شود، دیده می‌شود.

تأثیر wt% نانولوله‌های کربن چند دیواره (از ۱ تا ۴٪) اضافه شده به دیسپرسیون حمام اولیه توسط SEM برای عامل دار کردن پلی استر با NT4 ارزیابی شد (مقایسه بین نمونه‌های P@NT4_4 و P@NT4). اگرچه MWCNTs در P@NT2 و P@NT3 بهتر دیسپرس شد، اما تأثیر wt% نانولوله‌های کربن چند دیواره در نمونه‌های P@NT1 و P@NT4 به دلیل خاصیت‌های آب‌گریزی بالاترشان، مطالعه شد (آب‌گریزی مشاهده شود).

تصاویر SEM به‌طور واضح نشان می‌دهد که افزایش wt% نانولوله‌های کربن چند دیواره در دیسپرسیون اولیه حمام از آنجایی که برای تجمع بین CNTs مطلوب است، منجر به کسر بزرگتر تجمعات



شکل ۷. تغییرات آب: a زاویه تماس و b زمان پخش شدن با نوع MWCNTs در پارچه‌های بستر پلی استری



شکل ۸. تغییرات آب: a زاویه تماس و b زمان پخش شدن با درصد وزنی MWCNTs اضافه شده به دیسپرسیون اولیه، برای پارچه‌های پلی استری عامل دار شده با NT1 و NT4

نانو لوله‌های کربن چند دیواره NT2 و NT3 در ماتریس پلی استر که قبلاً بحث شد، باشد. این نظریه توسط تصاویر SEM، P@ و NT2 در NT3 بزرگمائی بالا تقویت می‌گردد.

تاثیر wt% نانو لوله‌های کربن چند دیواره اضافه شده به دیسپرسیون اولیه رنگرزی بر روی درجه سفیدی، برای منسوجات پلی استر عامل دار شده با NT1 و NT4 (شکل ۶)، که این بیشترین آبریزی را داشتند، ارزیابی گردید (مقدار آب گریزی را مشاهده کنید).

وقتی که wt% نانو لوله‌های NT1 و NT4 اضافه شده با دیسپرسیون اولیه از ۲ تا ۴ درصد افزایش می‌یابد (P@NT1_2%، P@NT4_2%، P@NT1_4% و P@NT4_4%) کاهش درجه سفیدی، همانطور که در شکل ۶ نشان داده شده است، مشاهده گردید، در همین راستا مقدار زیادی از تجمعات MWCNTs بر روی سطح این بسترها بوسیله SEM مشاهده گردید. بخش بزرگتر تجمعات برای میله‌های خطا زیاد که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد، شرکت کردند.

پس از شستشو، مقدار قابل توجهی از NT1، از نمونه‌های P@NT1، P@NT1_2% و P@NT1_4% حذف گردید. از طرف دیگر، در پارچه‌های عامل دار شده با NT4 (P@NT4، P@NT4_2%، P@NT4_4%)، اختلاف بین مقادیر WB قبل و بعد از شستشو کوچکتر است که نشان می‌دهد که شستشو NT4 کمتر است. این نشان می‌دهد که برهمکنش بین MWCNTs و پلی استر در پارچه‌های هیبرید NT4 قویتر است.

آب گریزی

خواص آب گریزی منسوجات عامل دار شده بوسیله زاویه تماس ایستا و زمان پخش قطره آب روی سطح آنها ارزیابی گردید. در حالت پارچه‌های عامل دار نشده، تایید شد که بستر پلی استر کمتر از بستر پنبه‌ای آب دوست می‌باشد. که این بدلیل طبیعت ذاتی شیمیایی و ساختار الیاف پلی استر که فشرده تر است، می‌باشد. خواص دافع آب نمونه‌های

پس از شستشو، مقادیر WB منسوجات اندکی افزایش یافته است، اما روند بررسی شده قبل از شستشو حفظ شده است. پارچه C@NT1 که حاوی MWCNTs تغییر نکرده است، بیشترین افزایش WB را نشان می‌دهد. این می‌تواند توسط دیسپرسیون ناچیز MWCNTs در آب و کمتر آن، ایجاد تجمعات بیشتر بر روی سطح بستر و برهمکنش ضعیف‌تر با پنبه توضیح داده شود. در این حالت، MWCNTs احتمالاً تنها بر روی سطح پنبه جذب شده بود و در نتیجه شستشو بیشتر MWCNTs مشاهده گردید.

در نمونه‌های پلی استری؛ شکل 5b، پارچه P@NT2 کمترین مقدار WB را نشان داد و پس از آن P@NT3 بود. این نتایج با تصاویر SEM و رنگ تیره‌تر این نمونه‌ها همخوانی داشت. در مقابل، نمونه‌های P@NT1 و P@NT4 بالاترین مقادیر WB را ارائه دادند. در این نوع پارچه، اتصال MWCNTs انتظار می‌رود بوسیله حبس نانو لوله‌ها بعد از تورم زنجیره‌های پلی استر در دماهای بالا مشابه با رنگرزی با رنگزاهای دیسپرس اتفاق بیفتد. در نتیجه، بازدهی اتصال MWCNTs با افزایش دیسپرسیون آنها در آب افزایش می‌افتد. در واقع، NT2 و NT3 دیسپرسیون یکنواختی در آب تشکیل می‌دهند و برای مدت زمان طولانی معلق باقی می‌مانند که برای سطح بالایی از اتصال در الیاف پلی استر شرکت می‌کند. از طرف دیگر، اگرچه نمونه‌های NT1 و NT4 آفینیتیه بیشتری به پلی استر نسبت به بقیه دارند، اما به دلیل ماهیت بیشتر غیر قطبی آنها یک دیسپرسیون خوب در آب بدست نمی‌آید و در نتیجه بخش بیشتری از MWCNTs در محلول تجمع می‌کند و درجه اتصال کاهش می‌یابد.

پس از آزمایشات شستشویی، درجه سفیدی نمونه‌های اتصال یافته در محیط کمتر اسیدی MWCNTs (P@NT1 و P@NT4) افزایش می‌یابد، در حالیکه در پارچه عمل شده با نمونه‌های بیشتر اسیدی (P@NT2 و P@NT3) تغییر چشمگیری در مقادیر WB اندازه‌گیری شده قبل و بعد از شستشو مشاهده نشد. این نتایج ممکن است به دلیل حبس قوی‌تر



می‌تواند در سطح صنعت اجرا شود.

ضد آتش بودن

بررسی‌های ضد آتش برای نمونه عامل دار شده هر یک از انواع بستر انجام شد. نمونه‌های پنبه و پلی استر عامل دار ارائه دهنده بیشترین بارگذاری MWCNTs (وقتی ۱ wt% از MWCNTs در دیسپرسیون اولیه استفاده می‌شود) و یکنواخت‌ترین توزیع بر روی سطح منسوجات، آنالیز شد. بنابراین، بستر پنبه مشتق شده با NT3 (C@NT3) و بستر پلی استر عامل دار شده با NT2 (P@NT2) انتخاب شدند. همچنین این آزمایشات در نمونه‌های کنترل برای بررسی تاثیر فرآیند اتصال MWC-NTs در خواص ضد آتش منسوجات حاصل، انجام شد.

نتایج جدول ۴ نشان می‌دهد که اتصال NT3 در بستر پنبه (C@NT3)، اندکی سرعت سوختن را در مقایسه با نمونه کنترل (C@woNT) کاهش می‌دهد. از طرف دیگر، عامل دار کردن بستر پلی استر با NT2 (P@NT2) سرعت سوختن را نصف کرد و زمان سوختن نیز در مقایسه با مقادیر بدست آمده برای نمونه کنترل تکرار شد. که این ممکن است به بارگذاری بیشتر MWCNTs در P@NT2 نسبت به C@NT3 (تعریف شده بوسیله مقادیر WB) و بیشتر روکش دادن مربوط باشد، که احتمالاً نتیجه برهمکنش قویتر MWCNTs-پلی استر است. در این زمینه، عامل دار کردن منسوجات، بخصوص پلی استر، با MWCNTs اکسید شده، به نظر می‌رسد برای دستیابی به خواص ضد آتش مفید باشد.

نتیجه گیری

MWCNTs به طور موفقی به بسترهای پنبه و پلی استر بوسیله فرآیند شبیه رنگرزی که در صنعت بسیار استفاده می‌شود، متصل شدند. برای هر دو بستر، بازده اتصال MWCNTs، از لحاظ کیفی بوسیله SEM ارزیابی شد و بوسیله درجه سفیدی کمی شد که برای منسوجات عامل دار شده با اسیدی‌ترین MWCNTs، بالاتر بود. همچنین این نمونه‌ها، یکنواخت‌ترین توزیع نانو مواد را در سرتاسر سطح الیاف ارائه دادند که به عاملیت‌های سطحی شیمیایی MWCNTs مربوط بود (دیسپرسیون اسیدی‌ترین MWCNTs در آب). بعلاوه، درجه سفیدی بعد از تست‌های شستشویی اندکی افزایش یافت. این نتایج نشان داد که MWCNTs در منافذ الیاف پلی استر حبس می‌شود، در حالیکه در الیاف پنبه جذب می‌شوند یا پیوند هیدروژنی می‌دهند.

نمونه‌های پلی استر عامل‌دار شده با MWCNTs تجاری و اکسید شده با O₂، آب گریز بودند. بویژه زمانیکه پارچه با MWCNTs اکسید شده با O₂ بوسیله اضافه کردن ۴ wt% نانو مواد به محلول اولیه رنگرزی عامل‌دار شد، تقریباً رفتار ابر آب گریز بدست آورده شد. در حالت نمونه‌های پنبه عامل‌دار شده با MWCNTs، زاویه‌های تماس آب به مقادیر آب گریز نرسیدند.

سرانجام، افزایش خواص ضد آتش بودن منسوجات در نمونه‌های روکش شده با اسیدی‌ترین MWCNTs، بخصوص برای بستر پلی استر مشاهده شد.

پنبه‌ای اتصال داده شده با MWCNTs از آنجایی که قطره آب فوراً در سطح نمونه پخش شد، بدست آورده نشد و امکان اندازه‌گیری زاویه تماس وجود نداشت.

نتایج بدست آمده در رابطه با زاویه تماس و زمان پخش شدن برای نمونه‌ها پلی استری به صورت گرافیکی در شکل ۷ نشان داده شده است.

در تمام حالات، اتصال MWCNTs (NT1 تا NT4) منجر به افزایش زاویه تماس آب و زمان پخش شدگی گردید. وقتی تاثیر نوع MWCNTs آنالیز می‌شود، نمونه‌های عامل دار شده با MWCNTs کمتر اسیدی (P@NT1 و P@NT4) آب گریز تر از P@NT2 و P@NT3، هستند و زاویه تماس بیشتر از ۱۰۰ درجه و زمان پخش شدن بالاتر می‌باشد. این می‌تواند به قطبیت کمتر نانو لوله‌های کربن چند دیواره NT1 و NT4 متصل شده در P@NT1 و P@NT4 مربوط باشد، زیرا آنها مقدار کمتری گروه‌های سطحی حاوی اکسیژن ارائه دادند که برهمکنش آنها را با آب کم می‌کند. بعلاوه در این پارچه‌ها، MWCNTs علی‌رغم مقدار کمتر متصل شده، بیشتر تجمع کردند که ممکن است زبری سطح افزایش یابد و نقش آب گریزی بیشتری در واحد سطح به منسوجات ارائه دهند. در مقابل، پارچه‌های عامل دار شده با MWCNTs بیشتر آب دوست (P@NT2 و P@NT3) نقش آب گریزی کمتری نشان دادند.

به علت افزایش آب گریزی پلی استر متصل شده با NT1 و NT4، این نوع منسوج با بارگذاری بیشتر این نمونه‌ها بوسیله افزایش ۱ wt% نانو لوله‌های کربن چند دیواره در دیسپرسیون اولیه (از ۱ تا ۲ و ۴ wt%) عامل دار شد. هدف اصلی بررسی این است که آیا بهبود بیشتر آب گریزی الیاف پلی استر ممکن است یا خیر.

متوسط زاویه تماس آب و زمان پخش شدگی پارچه‌ها با افزایش ۱ wt% نانو لوله‌های کربن چند دیواره ارائه شده در دیسپرسیون اولیه، همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌گردد، افزایش یافته است. افزایش آب گریزی این نمونه‌ها، احتمالاً به فاکتورهای از قبیل بارگذاری بیشتر MWCNTs کمتر قطبی بر روی سطح منسوجات (ترکیب شیمیایی سطح) و تجمع بالاتر MWCNTs (زبری سطح) مربوط می‌باشد. در عمل، نمونه پلی استر بدست آمده از ۴ wt% از NT4 تقریباً رفتار ابر آب گریزی نشان می‌دهد (زاویه تماس آب تقریباً به ۱۵۰ درجه می‌رسد).

از اینرو، عامل دار کردن بسترهای پلی استر با MWCNTs قطبی از طریق فرآیند شبیه رنگرزی، یک روش امیدوارکننده برای طراحی منسوجات پلی استر آب گریز جدید از طریق یک روش پاک‌تر و پایدارتر است که

جدول ۴. ضد آتش بودن برای نمونه‌های انتخاب شده

نمونه	زمان سوختن (دقیقه)	ضریب سوختن (g/min)
Control (C@woNT)	~1.5	~0.5
NT1 (C@NT1)	~2.0	~0.4
NT2 (C@NT2)	~3.0	~0.3
NT3 (C@NT3)	~4.0	~0.2
NT4 (C@NT4)	~5.0	~0.1
Control (P@woNT)	~1.5	~0.5
NT1 (P@NT1)	~2.0	~0.4
NT2 (P@NT2)	~3.0	~0.3
NT3 (P@NT3)	~4.0	~0.2
NT4 (P@NT4)	~5.0	~0.1