

اصلاح سطحی الیاف ابریشم توسط نانو لوله‌های کربنی فعال شده

مهدی نوری^{۱*}، جواد مختاری^۱، ساناز اصلاح^۲، صدیقه قربان‌پور^۳

۱ دانشیار، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۳ دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران



در این پژوهش اصلاح سطحی پارچه ابریشمی با جذب سطحی نانولوله‌های کربنی چنددیواره روی آن انجام شد. بدین منظور از روش ساده غوطه‌ور کردن پارچه ابریشمی در محلول حاوی دیسپرسیون نانو لوله کربنی چند دیواره استفاده شد. برای افزایش میزان جذب نانو لوله کربنی چند دیواره فعال بر روی پارچه ابریشمی از اسیدسیتریک (عامل اتصال عرضی) در حضور سدیم هیپوفسفیات به عنوان کاتالیزور استفاده شد. نتایج رسانی سنجی نشان داد افزایش غلظت نانو لوله کربنی در محلول حاوی آن، موجب افزایش رسانی پارچه ابریشمی می‌گردد. ثبات شستشویی نمونه‌ها قبل و بعد از شستشو توسط اسپکتروفوتومتر انعکاسی بررسی شد. بعد از شستشو، میزان روشنایی برای کلیه نمونه‌ها افزایش یافت که نشانگر جدا شدن بخشی از نانولوله کربنی از سطح ابریشم می‌باشد. با بررسی مورفولوژی سطحی پارچه‌های ابریشمی اصلاح شده با میکروسکوپی SEM، نتایج نشان داد تجمع نانو لوله کربنی تک دیواره برای نمونه‌های در حضور اسید سیتریک بیشتر از نمونه‌های فاقد اسید سیتریک در غلظت‌های مشابه است.

تاریخ دریافت:

۹۷/۰۳/۱۷

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۵/۲۹

نانولوله‌های کربنی چند دیواره، ابریشم، جذب سطحی،
اسیدسیتریک

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

اصطلاح "منسوجات رسانا" برای محدوده وسیعی از تولیدات با رسانایی ویژه متفاوت، به کار می‌رود. یکی از روش‌های رسانا کردن منسوجات، اصلاح پارچه از طریق پوشش دهی با ترکیبات رسانا، و یا ریسندگی آن‌ها با استفاده از پلیمرهای رسانا که در سال‌های اخیر جهت ارسال سیگنال به کار می‌رود که این گروه از منسوجات در اصطلاح منسوج هوشمند نامیده می‌شوند [۱]. توجه ویژه به منسوجات هوشمند به دلیل ارائه ویژگی‌های برجسته‌ای از قبیل توزیع بارهای ساکن، رسانایی الکتریکی، محافظت در برابر تشعشعات الکترومغناطیسی، اتلاف انرژی ماکروویو، تولید گرما و غیره است. الیاف هوشمند در محدوده وسیعی از زمینه‌های کاربردی مختلف مانند لباس کار و پوشاک ورزشی، منسوجات خانگی (فرش، پرده) و صنعتی (فیلتر، خودرو، ساختمان) تا کاربردهای بیوپزشکی و الکترونیک مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای تولید منسوجات رسانا، انتخاب مواد اصلی و روش ساخت از عوامل کلیدی می‌باشد [۲]. از ویژگی‌هایی مورد نیاز منسوجات رسانای الکتریسیته عبارت است از: قابلیت پوشش، قابلیت تولید و انعطاف‌پذیری به همراه رسانایی الکتریکی. مجموعه این ویژگی‌ها باعث تغییرات بزرگی در تکنولوژی و تولید پوشاک پیشرفته برای مشاغل پرخطر و نظارت پزشکی شد [۳].

نانو لوله‌های کربنی مولکول‌های سیلندری شکل کربنی هستند که به دلیل خصوصیات فیزیکی و شیمیایی عالی برای کاربردهای مکانیکی و الکترونیکی بسیاری مناسب می‌باشند. نانو لوله‌های کربنی انواع مختلفی دارند: نانو لوله کربنی چند دیواره (MWCNTs) که لوله‌های کوچک پیچ خورده‌ای مشابه صفحه گرافیت بوده و نانو لوله‌های کربنی تک دیواره (SWCNTs) که تنها از یک صفحه گرافیتی پیچیده شده به صورت یکپارچه تشکیل شده‌اند و قطری در حدود ۱/۴ نانومتر دارد [۴]. نانو لوله‌های کربنی تک دیواره مشابه سیم‌های تک بعدی رفتار کرده و الکترون‌ها در طول محور لوله محبوس شده‌اند. خواص الکترونیکی نانو لوله‌ها معمولاً توسط دو پارامتر کنترل می‌گردد: قطر نانو لوله کربنی و فرم مارپیچ آن، که با نحوه پیچش لایه گرافیتی تعیین می‌گردد. نانو لوله‌های کربنی چند دیواره رفتاری مشابه الیاف کربن نشان می‌دهد. در دماهای بالا رسانایی الکتریکی آن‌ها مشابه مدل‌های نیمه کلاسیک بوده، در حالی که در دماهای پایین، خواص انتقالی دو بعدی نشان می‌دهند [۵]. روش‌های مختلفی برای تولید نانو لوله‌های کربنی شامل فرسایش لیزری، تخلیه قوس الکتریکی و رسوب بخار شیمیایی (CVD) وجود دارد [۶]. از مهم‌ترین کاربردهای نانو لوله‌های کربنی می‌توان به کاربرد در حسگرهای بیولوژیکی، کروماتوگرافی، حسگرهای گازی و ... اشاره کرد [۷]. ابریشم نه تنها به عنوان یک ماده اولیه در صنعت نساجی دارای

اهمیت است بلکه بیوپلیمری با ویژگی‌های عالی است. الیاف ابریشم قابلیت خوبی برای عامل‌دار شدن داشته و همچنین به دلیل ساختار و مورفولوژی خاص، تطبیق‌پذیری خوبی در زمینه‌های کاربردی مختلف نشان می‌دهند. خواص بیولوژیکی، ساختمانی، مکانیکی و شیمیایی ویژه الیاف ابریشم موجب شده در سال‌های اخیر به این پلیمر پروتئینی برای کاربردهای جدید به ویژه در حوزه تجهیزات زیست پزشکی و مهندسی بافت توجه زیادی شود [۲].

جهت بدست آوردن منسوجاتی با خواص مورد نظر، سطح الیاف قبل از استفاده معمولاً با لایه‌های پلیمری آلی، غیر آلی و یا هیبریدهای آلی و یا غیرآلی اصلاح می‌گردد. در سال‌های اخیر تقاضا برای منسوجات و الیاف رسانای الکتریکی به دلیل استفاده از آن‌ها در کالاهای آنتی استاتیک، حسگرها، مواد محافظ الکترومغناطیس و کاربردهای بیوپزشکی افزایش یافته است. از این رو استفاده از یک روش ایده‌آل جهت اصلاح پایدار آن‌ها موجب تولید الیاف رسانای الکتریکی با ثبات خواهد شد. روش‌های موجود به منظور دستیابی به این هدف عبارتند از: پر کردن پلیمرهای ریسندگی با پرکننده‌های رسانا، ریسندگی پلیمرهای رسانا، روکش دار کردن الیاف پلیمری با فلز، پوشش دادن الیاف پلیمری با پلیمرهای رسانا [۷]. از بین این روش‌ها رسوب پلیمرهای رسانا بر روی پارچه که نسبتاً ساده بوده و مانند پرکننده‌های رسانا باعث تغییر ویسکوزیته و کاهش خواص مکانیکی نمی‌شود، روش رایج‌تری می‌باشد. این روش در عین حال روشی آسان، سریع و کم هزینه می‌باشد. در سال‌های اخیر منسوجات پوشش داده شده توسط نانو لوله‌های کربنی برای کاربردهای مختلفی از جمله حسگر گزارش شده است [۸]. در این روش از یک فرآیند ساده جهت ترکیب نانو لوله کربنی روی بستر پلیمری از طریق جذب سطحی استفاده می‌شود. در این روش الیاف در حمام حاوی دیسپرسیون نانو لوله‌های کربنی غوطه‌ور می‌شود. دیسپرسیون نانو لوله‌های کربنی به کمک حمام فراصوت نانو لوله کربنی در حلال آلی و یا آبی حاوی سطح فعال، تهیه می‌شود [۹]. همچنین برای ساخت تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی انعطاف‌پذیر و قابل پوشش نیز از پوشش‌دهی منسوجاتی مانند پنبه و پلی‌استر با کربن متخلخل به روش چاپ صفحه‌ای استفاده شده است [۱۵].

پوشش دهی ذرات کربن سیاه بر روی پنبه [۱۴ و ۱۳]، پوشش دهی نانو لوله کربنی بر روی الیاف پشم [۱۰ و ۲]، پوشش دهی نانو لوله‌های کربنی چند دیواره بر روی غشاء تهیه شده از نانو الیاف الکترورسی شده نایلون ۶ [۹]، اصلاح الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از نانو لوله‌های کربنی چند دیواره که بر روی غشاء نانو الیاف نایلون ۶ جذب شده [۱۱]، پوشش‌دهی پارچه پلی‌استری با نانو لوله‌های کربنی به عنوان الکتروود شمارنده منعطف به منظور ساخت سل خورشیدی [۱۶]

کربنی چند دیواره در آب دی یونیزه با نسبت $R.L = 50:1$ تهیه شد. قبل از وارد کردن پارچه ابریشمی در داخل حمام، pH حمام بر روی مقادیر ۳-۲، ۴-۳، ۵-۴، ۶-۵، ۷-۶ توسط اسید تنظیم شده و سپس عملیات در دمای جوش به مدت ۴۰ دقیقه بر روی الیاف انجام شد. سری ۳: محلول های حاوی ۳٪، ۴٪، ۶٪، ۷٪ نانو لوله کربنی چند دیواره در حمامی حاوی ۱۳٪ وزنی سدیم هیپو فسفیت و ۲۰٪ وزنی اسید سیتریک با $R.L = 50:1$ بمدت ۵ دقیقه تحت حمام فراصوت (دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، توان خروجی دستگاه در ۲۰ وات و فرکانس ۵۵ کیلوهرتز) قرار گرفت تا دیسپرسیونی یکنواخت تهیه شود و سپس عملیات پوشش دهی بر روی پارچه ابریشمی بمدت ۴۰ دقیقه در دمای جوش انجام شد. سپس کلیه نمونه های فوق تحت شست و شو قرار گرفتند و سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شدند.

برای اندازه گیری رسانایی محلول از دستگاه سارتریوس مدل pp-20 استفاده شد. رسانایی محلول قبل و رسانایی پساب بعد از عملیات پوشش دهی در دمای ثابت $16^{\circ}C$ اندازه گیری شده و اختلاف این دو مقدار به عنوان درصد رقیق شدن نانو لوله کربنی بر روی پارچه در نظر گرفته شد. رسانایی محلول حاوی نانو لوله کربنی نیز در دماهای مختلف تعیین گشت. نمودار رسانایی بر حسب غلظت نانو لوله کربنی را رسم کرده و از روی آن میزان جذب نانو لوله های کربنی بدست آمد. تغییرات رنگی کالای پوشش داده شده با کمک اسپکتروفوتومتر انعکاسی X-rite مدل color-Eye7000A بررسی شد. برای اندازه گیری مقاومت الکتریکی پارچه از سیستم اندازه گیری مقاومت two probe استفاده گردید. در این تحقیق از میکروسکوپ الکترونی روبشی ذکر شده در بخش تجربی برای بررسی مورفولوژی سطحی پارچه های پوشش داده شده استفاده شد.

۳ نتایج و بحث

۳(۱) بررسی تأثیر عوامل موثر در جذب نانو لوله های کربنی

بر روی ابریشم

۳(۱) تأثیر دما بر میزان جذب نانو لوله کربنی و رسانایی پارچه پوشش داده شده

برای بررسی تأثیر دما بر میزان پوشش دهی، پارچه های ابریشمی توسط محلول هایی با ۱ تا ۷ درصد وزنی در دماهای $50^{\circ}C$ ، $70^{\circ}C$ و جوش تحت عملیات قرار گرفته و رسانایی الکتریکی این نمونه ها اندازه گیری شد. تصاویر SEM حاصل از نمونه های پارچه ابریشمی با مقدار ۴٪ وزنی MWCNT-COOH که در سه دمای ۵۰، ۷۰ و جوش تحت آزمایش قرار گرفته اند در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشاهده می شود، در هر سه دما امکان پوشش دهی سطح الیاف ابریشم با نانو لوله های کربنی فراهم شده است اما به نظر می رسد که در دمای جوش سطح الیاف دارای پوشش دهی شده یکنواخت تری بوده اما از طرف دیگر میزان نانو لوله

نیز با استفاده از این تکنیک صورت پذیرفته است.

از آنجاییکه ساختارهایی به شکل الیاف و منسوج برای به کارگیری در تجهیزات الکترونیکی قابل پوشش و همچنین گیرنده های لیفی شکل، به دلیل وزن کم، انعطاف پذیری و راحتی پوشش و دوام بالا مطلوب هستند، هدف از این پژوهش اصلاح سطحی و افزودن خاصیت رسانایی به الیاف ابریشم، از طریق جذب نانو لوله های کربنی رسانا روی سطح این الیاف می باشد.

۲) بخش تجربی

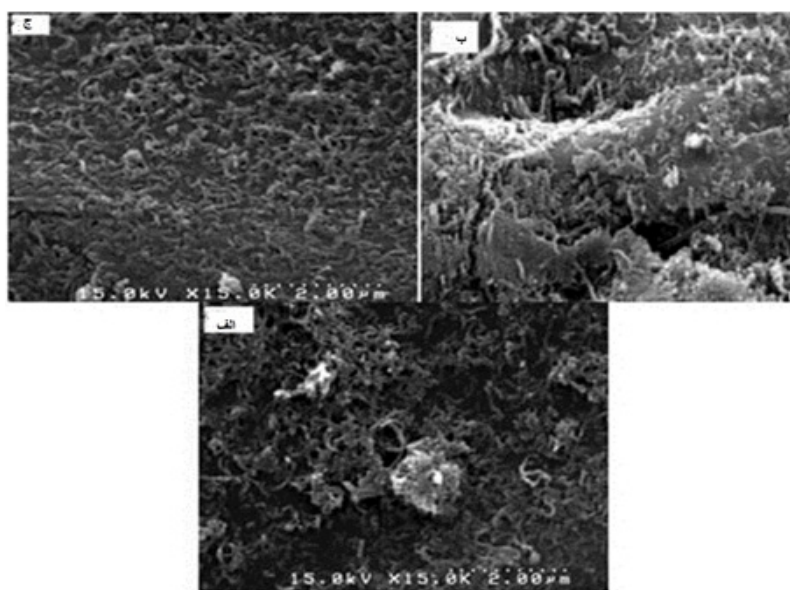
۱(۲) مواد و تجهیزات

نانو لوله کربنی چند دیواره کربوکسیل دار (MWCNT-COOH) با قطر ۲۰-۱۰ نانومتر، طول ۱۵-۵ میکرومتر، خلوص بالای ۹۵٪، حاوی ۲/۳۱٪ وزنی گروه کربوکسیلیک از شرکت نترینو و اسید سیتریک مونو هیدراته ($CA.H_2O$) با خلوص بالای ۹۵٪ از شرکت فیشر خریداری شد. پارچه ابریشمی با وزن $90 g/m^2$ از کارخانجات محلی تهیه گردید. از سدیم هیپو فسفیت (SHP) با خلوص بالای ۹۹/۵٪ و کربنات سدیم محصول شرکت مرک استفاده گردید و دترجنت آبیونی با خلوص ۹۹/۵٪ از شرکت هنکل خریداری شد. از دستگاه های رسانایی سنج محلول سارتریوس مدل pp-20، طیف سنج انعکاسی X-Rite مدل color-Eye7000A، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل S4160، دستگاه اندازه گیری مقاومت نمونه مدل two probe استفاده شد.

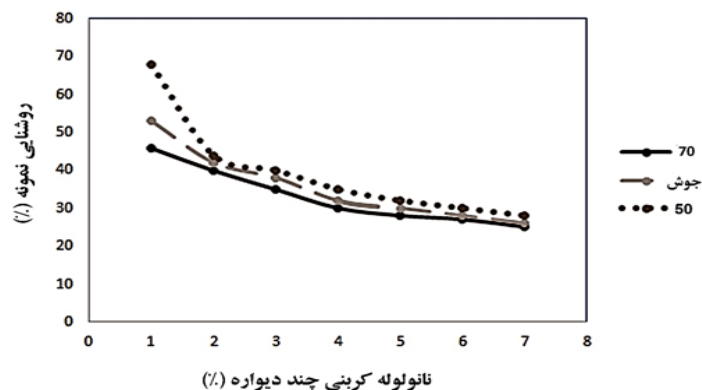
۲(۲) روش کار

برای صمغ گیری پارچه ابریشمی، نسبت حمام به وزن کالا (L:R) ۴۰:۱ بود. از حمام حاوی آب مقطر، $2 g/L$ کربنات سدیم و $10 g/L$ دترجنت آبیونی استفاده شد. عملیات صمغ گیری در دمای جوش به مدت ۴۵ دقیقه انجام شد. سپس نمونه ها با آب مقطر در دمای جوش آبکشی شده و در انتها درون آون در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شدند. وزن پارچه ابریشمی بعد از صمغ گیری $50 g/m^2$ بدست آمد. پس از صمغ گیری پارچه ابریشمی، سه سری محلول برای پوشش دهی آن و بررسی اثرات دمای پوشش دهی، pH و حلال تهیه گردید: سری ۱: محلول هایی با غلظت های (w/w) ۱٪ تا ۷٪ نانو لوله کربنی چند دیواره در آب دی یونیزه با نسبت $R.L = 50:1$ تهیه شد. برای انجام آزمایش ابتدا نانو لوله کربنی در داخل آب دی یونیزه بمدت ۵ دقیقه تحت حمام فراصوت (دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، توان خروجی دستگاه در ۲۰ وات و فرکانس ۵۵ کیلوهرتز) قرار گرفت تا دیسپرسیونی یکنواخت از آن تهیه شود و سپس عملیات پوشش دهی در سه دمای جوش، ۷۰ و ۵۰ درجه سانتی گراد بمدت ۴۰ دقیقه بر روی پارچه ابریشمی انجام شد.

سری ۲: محلول هایی با غلظت های (w/w) ۳٪، ۶٪، ۹٪ نانو لوله



شکل ۱: تصاویر SEM برای نمونه ای که در محلول ۴٪ وزنی تحت عملیات قرار گرفته الف) دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، ب) ۷۰ درجه سانتی گراد، ج) جوش



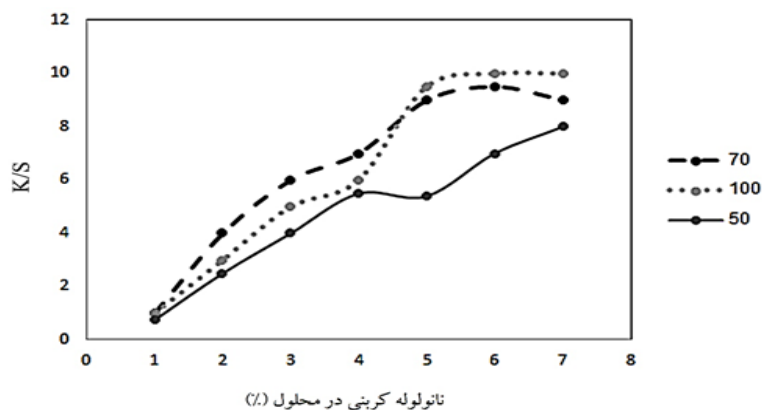
شکل ۲: مقدار روشنایی منسوج ابریشمی پوشش داده شده در محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف MWCNT-COOH در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، ۷۰ درجه سانتی گراد و جوش

ابریشم، رنگ آن را به خاکستری تغییر می‌دهد این تغییر رنگ، حضور CNTs در الیاف را ثابت می‌کند. شکل ۲ مقادیر روشنایی نمونه های ابریشم پوشش دهی شده با CNT را در غلظت‌های متفاوت و دماهای متفاوت پوشش دهی را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود، مقادیر L^* برای دمای ۵۰ درجه سانتی گراد بیشتر از دو دمای دیگر است که علت آن میزان برداشت بیشتر نانولوله‌های کربنی در این دما، توسط منسوج ابریشمی است. در شکل ۲ کمترین میزان روشنایی در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد مشاهده می‌گردد اما اختلاف زیادی با نمونه های پوشش دهی شده در دمای جوش ندارد. شکل ۳ نیز که مقادیر K/S نمونه های ابریشم پوشش دهی شده را نشان می‌دهد به نوعی نتایج حاصل از اندازه گیری روشنایی نمونه های را تایید می‌نماید. مطابق این شکل کمترین مقدار جذب نانولوله کربنی بر روی ابریشم در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد اتفاق می‌افتد و این در حالی است که با اختلاف ناچیزی بیشترین میزان جذب مربوط به دمای ۷۰ درجه سانتی گراد می‌باشد.

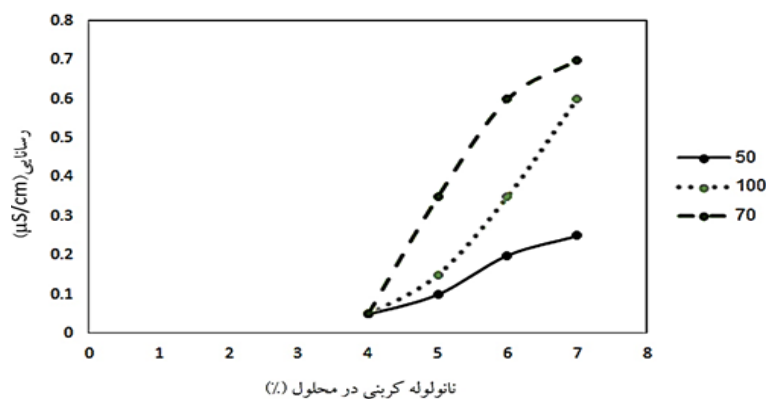
از آنجائی که یکی از اهداف پوشش دهی منسوجات با نانولوله‌های کربنی، ایجاد رسانائی الکتریکی در منسوج می‌باشد، تعیین و

قرار گرفته بر روی الیاف ابریشم در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد کم و در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به دلیل تجمع نانولوله ها در سطح الیاف بیشتر می‌باشد. از آنجائی که تصاویر SEM اطلاعات بیشتری در خصوص میزان نانولوله کربنی جذب شده در اختیار نمی‌گذارد به منظور بررسی میزان نانولوله کربنی جذب شده بر روی الیاف ابریشم آزمایشات دیگری انجام گردید که مورد بحث قرار خواهد گرفت. مشاهدات انجام شده از طریق تهیه تصاویر SEM با اندازه‌گیری روشنایی نمونه های پوشش دهی شده (L^*) و نسبت متداول ضریب جذب به ضریب انتشار K/S (در طول موج ۶۰۰ نانومتر) نمونه‌ها در این سه دما تأیید شد (شکل‌های ۲ و ۳). مقادیر K/S با غلظت نانولوله‌های کربنی بر روی منسوج دارای ارتباط مستقیم است. بنابراین می‌توان مقدار K/S را نمادی از مقدار نانولوله کربنی موجود در منسوج دانست.

میزان روشنایی الیاف و منسوجات با اندازه گیری مقدار L^* بررسی می‌شود. به عبارت دیگر هر قدر منسوج تیره‌تر، مقدار L^* کوچکتر باشد، روشنایی منسوج کمتر است و هر چه منسوج و یا الیاف روشن‌تر باشند، L^* بزرگتر خواهد بود. از آنجائی که جذب CNT بر روی سطح



شکل ۳: مقدار K/S در طول موج ۶۰۰ نانومتر، برای پارچه های ابریشمی پوشش داده شده توسط محلول هایی با غلظت ۱٪، ۲٪، ۵٪، ۶٪ و ۷٪ وزنی MWCNT-COOH در سه دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، ۷۰ درجه سانتی گراد و جوش



شکل ۴: رسانایی حاصل از پارچه ابریشمی پوشش داده شده با MWCNT-COOH با درصد های ۱٪، ۲٪، ۳٪، ۴٪، ۵٪، ۶٪ و ۷٪ وزنی در دماهای ۵۰ درجه سانتی گراد، ۷۰ درجه سانتی گراد و جوش

۶٪، ۹٪ نانولوله کربنی با pH های متغییر ۳-۳، ۴-۳، ۵-۴، ۶-۵، ۷-۶ اندازه گیری شد که نتایج آن در شکل ۵ نمایش داده شده است. همانطور که در شکل ۵ مشخص است، میزان روشنایی نمونه ای که محلول حاوی ۳٪ وزنی نانو لوله کربنی در آن به کار رفته بیشتر از نمونه های با درصد بالاتر بوده که میزان نانو لوله کربنی کمتر بر روی آن را تأیید می کند. همینطور که در شکل مشاهده می شود تغییرات pH بر روی میزان روشنایی و در نتیجه میزان جذب نانو لوله کربنی بر روی الیاف تأثیر قابل توجهی نداشته است. چراکه با وجود اینکه گروه های آمین موجود در الیاف ابریشم در pH های پایین تر از نقطه ایزوالکتریک ابریشم (حدود ۴) به NH_3^+ تبدیل می گردد و بار مثبت بر روی الیاف ابریشم افزایش می یابد، اما گروه های کربوکسیلیک موجود در نانو لوله های کربنی فعال در محیط اسیدی با تغییرات pH تغییر قابل ملاحظه ای نداشته و به مقدار جزئی به کربوکسیلات تبدیل می شوند؛ به همین دلیل با وجود افزایش شارژ مثبت بیشتر بر سطح الیاف ابریشم در pH کمتر، تغییر قابل ملاحظه ای در جذب و پارامتر L^* مشاهده نشده است.

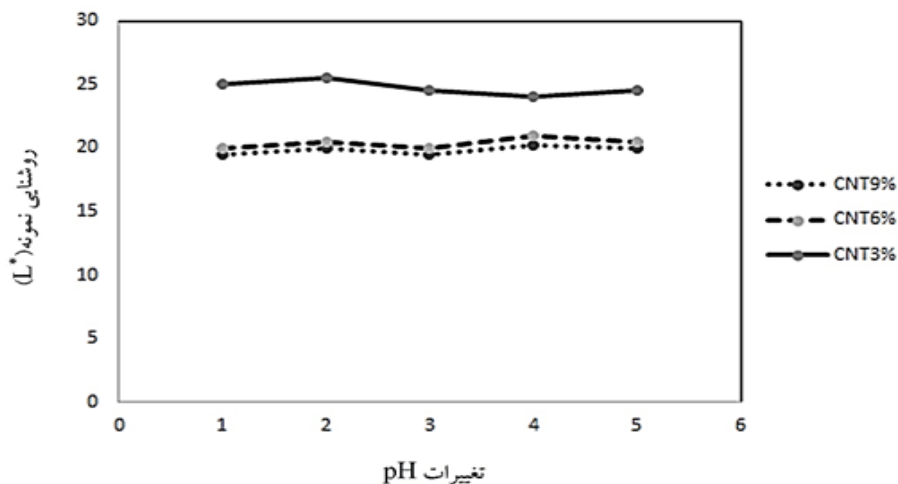
۳(۱)۳ تأثیر غلظت نانو لوله کربنی در محلول

یکی از راه های بررسی میزان نانولوله های جذب شده در سطح پارچه،

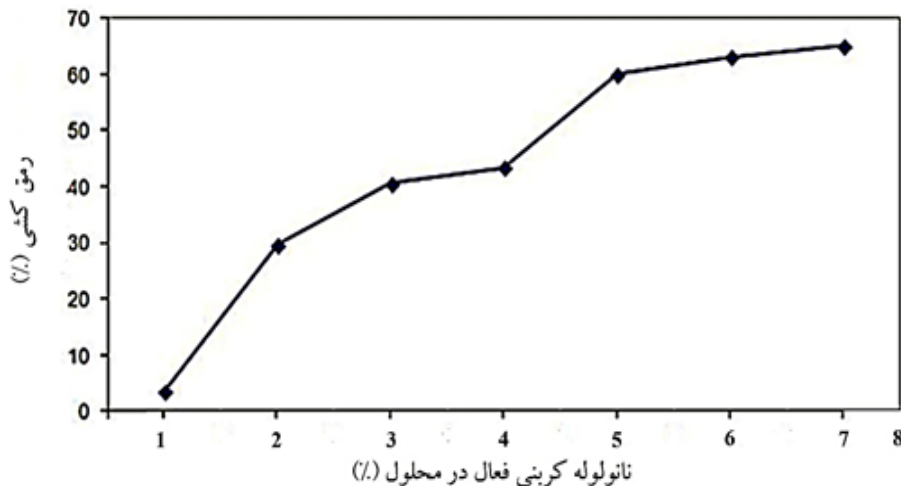
اندازه گیری رسانایی الکتریکی دارای اهمیت زیادی خواهد داشت. مقادیر رسانایی الکتریکی منسوج ابریشمی پوشش دهی شده با نانو لوله های کربنی در شرایط متفاوت پوشش دهی در شکل ۴ به نمایش در آمده است. با توجه به این شکل و مقادیر رسانایی نمونه های پوشش داده شده با غلظت های متفاوت و در سه دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، ۷۰ درجه سانتی گراد و جوش، مشاهده می شود که رسانایی نمونه هایی که در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد پوشش دهی شده اند کمترین میزان رسانایی الکتریکی و نمونه هائی که در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت پوشش دهی شده اند بیشترین رسانایی الکتریکی را دارند. شکل ۴ همچنین اختلاف قابل توجه و بیشتر میزان رسانایی الکتریکی نمونه های پوشش دهی شده در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد را نسبت به نمونه های پوشش دهی شده در دمای جوش را نشان می دهد که به دلیل بیشتر بودن نانو لوله کربنی جذب شده بر سطح الیاف ابریشم در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد نسبت داده می شود.

۳(۱)۳ تأثیر pH بر فاکتور روشنایی (L^*) و پارامتر جذب k/s پارچه ابریشمی پوشش داده شده با نانو لوله کربنی

جهت بررسی تأثیر pH بر میزان برداشت نانو لوله کربنی چنددوباره، فاکتور روشنایی (L^*) پارچه ابریشمی با محلول حاوی ۳٪ (w/w)،



شکل ۵: میزان روشنایی پارچه ابریشمی در حمام حاوی ۳٪، ۶٪ و ۹٪ وزنی نانو لوله کربنی و ابریشم خام در pH های مختلف ۳-۲، ۴-۵، ۶-۷، ۶-۷.

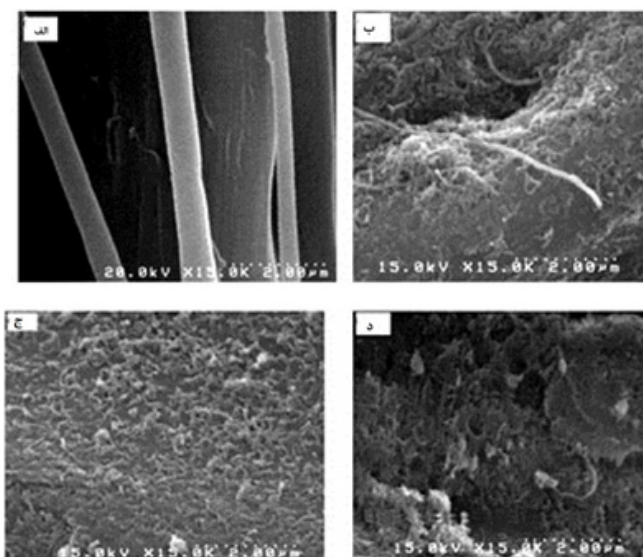


شکل ۶: مقدار جذب نانو لوله کربنی بر روی پارچه ابریشمی از محلول‌هایی با مقادیر ۱٪، ۲٪، ۳٪، ۴٪، ۵٪، ۶٪، ۷٪ وزنی نانو لوله کربنی فعال در دمای جوش

ابریشم زیاد بوده و جذب آنی نانو لوله‌های کربنی صورت گرفته و با افزایش غلظت به ۳٪ و ۴٪ که همراه با کاهش مکان‌های جذبی بر روی ابریشم و همچنین گروه‌هایی که امکان ایجاد پیوند هیدروژنی را فراهم می‌کنند، مقدار رشد جذب نیز کند شده است. و در نهایت در غلظت‌هایی نزدیک ۶٪ و ۷٪ تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب مشاهده نمی‌شود که علت آن اشباع سطحی الیاف ابریشم است. با توجه به آنچه که ذکر شد و نتایج شکل ۶ می‌توان نتیجه گرفت که جذب نانو لوله کربنی فعال بر روی الیاف ابریشمی روندی کاهشی دارد بطوریکه با افزایش جذب نانو لوله‌های کربنی بر روی ابریشم مکان‌های جذب کاهش یافته و در نتیجه میزان جذب نانو لوله‌های کربنی در غلظت بالای نانو لوله در محلول کاهش خواهد یافت. به نظر می‌رسد که این نوع رفتار حاکم بر جذب با رفتار جذبی مورد انتظار در ایزوترم جذب لانگمیر مشابه می‌باشد اما تعیین دقیق نوع ایزوترم جذب نانو لوله‌های کربنی بر روی الیاف ابریشم نیازمند مطالعات گسترده‌تری می‌باشد.

شکل ۷، تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی پارچه ابریشمی پوشش‌دهی شده با محلول حاوی ۳٪، ۴٪، ۷٪ وزنی

اندازه‌گیری میزان رسانایی محلول پوشش‌دهی قبل و پس از عملیات پوشش‌دهی است. برای بررسی میزان اثرگذاری غلظت نانو لوله‌های کربنی موجود در محلول بر میزان جذب پارچه ابریشمی به این روش، با اندازه‌گیری اختلاف رسانایی محلول‌های حاوی ۱ تا ۷ درصد نانو لوله کربنی فعال در دمای جوش، قبل و بعد از پوشش‌دهی، درصد رمق‌کشی گزارش گردید. تعیین این اختلاف، میزان برداشت نانو لوله کربنی توسط پارچه ابریشمی را از طریق اختلاف میزان رسانایی محلول قبل و بعد از عملیات نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانو لوله کربنی در محلول، ابتدا میزان جذب نانو لوله کربنی بر سطح پارچه ابریشمی افزایش یافته و این افزایش تا غلظت‌های ۴٪ و ۵٪ وزنی ادامه می‌یابد اما با افزایش بیشتر مقدار نانو لوله کربنی در محلول، تغییر قابل ملاحظه‌ای در میزان جذب دیده نمی‌شود. از آنجاییکه الیاف ابریشم دارای گروه‌های عاملی مشخص و معینی هستند، در ابتدا با افزایش غلظت ذرات آبیونی، جذب افزایش می‌یابد، به طوری که با افزایش مقدار نانو لوله کربنی در محلول از ۱٪ وزنی به ۲٪، مقدار جذب ۳۰٪ افزایش داشته و نشانگر این مطلب است که در ابتدا مقدار سایت‌های جذبی بر روی

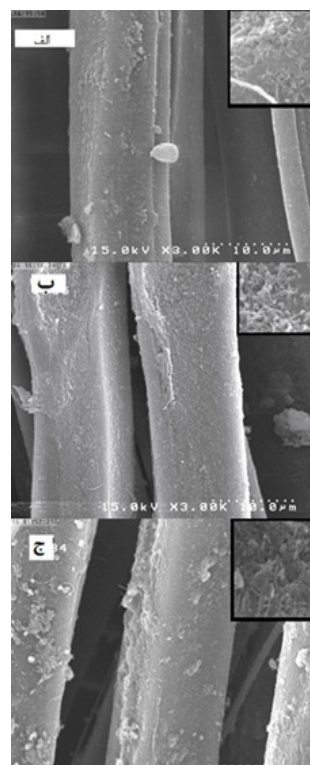


شکل ۷: تصاویر SEM پارچه ابریشمی پوشش داده شده با (الف) ابریشم خام، (ب) محلول حاوی ۳٪ وزنی نانو لوله کربنی، (ج) محلول حاوی ۴٪ وزنی نانو لوله کربنی، (د) محلول حاوی ۷٪ وزنی نانو لوله کربنی در دمای جوش

ابریشمی در غلظت های بالا و تجمع سطحی نانو لوله کربنی بر روی پارچه است. این نانو ذرات بدون اتصال مستقیم به الیاف ابریشمی و به شکل توده بر روی هم انباشته شده‌اند. همانطور که در این شکل مشاهده می‌گردد، سطح الیاف ابریشم خام قبل از عملیات پوشش‌دهی صاف بوده (شکل ۷-الف) و بعد از پوشش‌دهی با نانولوله‌های کربنی، سطح الیاف ناهموارتر و خشن‌تر شده است، که این موضوع نشان‌دهنده جذب شدن نانولوله‌ها روی الیاف ابریشم می‌باشد که برای نشان دادن دقیق این موضوع، از تصاویر میکروسکوپی شکل ۸ با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ استفاده شده است.

۳(۱) بررسی تأثیر حضور اسیدهای کربوکسیلیک بر میزان رسانایی پارچه‌های ابریشمی پوشش داده شده با نانو لوله‌های کربنی چند دیواره

• جهت بررسی تأثیر اسیدهای کربوکسیلیک بر روی میزان رمق کشی نانو لوله‌های کربنی بر روی پارچه ابریشمی، محلول‌هایی با غلظت های ۳٪، ۴٪، ۵٪ و ۷٪ وزنی MWCNT-COOH در حضور سیتریک اسید مونی هیدراته و سدیم هیپو فسفیت در دمای جوش مورد بررسی قرار گرفتند. در جدول ۱ مشاهده می‌شود میزان رسانایی در حضور اسید سیتریک به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است، بطوریکه رسانایی در غلظت ۵٪، بیش از ۵ برابر مقدار رسانایی نمونه پوشش دهی شده در همان غلظت و بدون حضور اسید سیتریک می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۹ برای سازوکار عمل سیتریک اسید در اتصال نانولوله‌های کربنی حاوی گروه اسید کربوکسیلیک بر روی الیاف ابریشم نشان داده شده است، سدیم هیپو فسفیت می‌تواند به عنوان کاتالیزور، واکنش الیاف پروتئینی و اسیدسیتریک را سرعت بخشد. در حضور کاتالیزور سدیم هیپو فسفیت، دو گروه کربوکسیلیک مجاور در سیتریک اسید به شکل واسط انیدریدی درآمد و سپس

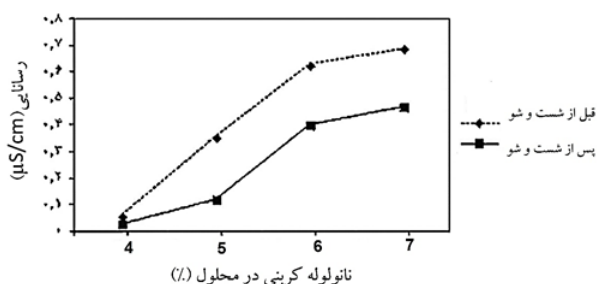


شکل ۸: تصاویر SEM پارچه ابریشمی پوشش داده شده با (ا) محلول حاوی ۳٪ وزنی نانو لوله کربنی، (ب) محلول حاوی ۴٪ وزنی نانو لوله کربنی، (ج) محلول حاوی ۷٪ وزنی نانو لوله کربنی در دمای جوش با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰

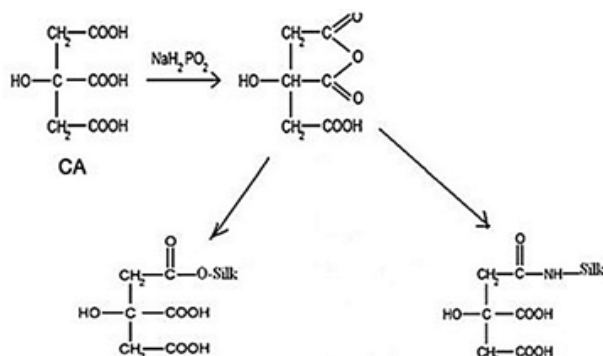
نانو لوله‌های کربنی را در دمای جوش، نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت نانو لوله‌های کربنی فعال در داخل محلول مقداری از آن که جذب پارچه می‌شود، افزایش یافته است. در مورد نمونه‌ای که با محلول ۷٪ وزنی پوشش داده شده همان‌طور که در تصویر دیده می‌شود نانو لوله‌های کربنی به شکل توده روی سطح پارچه را پوشانده‌اند. این موضوع به علت اشباع الیاف

جدول ۱: رسانایی حاصل از نمونه‌هایی با درصد های ۴٪، ۵٪ و ۷٪ وزنی MWCNT-COOH در حضور اسید سیتریک در دمای جوش و عدم حضور اسید سیتریک در دمای جوش

مقدار MWCNT-COOH (%)	رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی بدون اسید سیتریک در دمای جوش ($\mu\text{S/cm}$)	رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی در حضور اسید سیتریک در دمای جوش ($\mu\text{S/cm}$)
۴	۰/۰۳	۰/۴۶
۵	۰/۱۷	۰/۹۶
۷	۰/۶۶	۱/۸



شکل ۱: رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی پوشش داده شده با محلول حاوی ۴٪، ۵٪، ۶٪، ۷٪ وزنی MWCNT-COOH در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد



شکل ۹: مکانیزم اتصال عرضی بین اسید سیتریک و ابریشم

جدول ۲: مقادیر رسانایی مربوط به نمونه‌هایی با غلظت های ۴٪، ۵٪ و ۷٪ در دمای جوش بدون اسیدسیتریک و در دمای جوش در حضور اسیدسیتریک

نمونه‌ها	۴٪	۵٪	۷٪
رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی تحت دمای جوش فاقد اسید سیتریک قبل از شستشو ($\mu\text{S/cm}$)	۰/۰۳	۰/۱	۰/۶۶
رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی تحت دمای جوش فاقد اسید سیتریک بعد از شستشو ($\mu\text{S/cm}$)	۰/۰۲	۰/۰۹	۰/۴۷
رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی تحت دمای جوش با اسیدسیتریک قبل از شستشو ($\mu\text{S/cm}$)	۰/۴۶	۰/۹۶	۱/۸
رسانایی نمونه‌های پارچه ابریشمی تحت دمای جوش با اسیدسیتریک بعد از شستشو ($\mu\text{S/cm}$)	۰/۴۳	۰/۵۴	۱/۳

سانتی‌گراد قرار گرفتند. نتایج حاصل از رسانایی نمونه‌های حاصل از دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، قبل و بعد از عملیات شستشو در شکل ۱۰ مقایسه و نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که شست‌وشوی نمونه‌های ابریشمی در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد، موجب خروج برخی از ذرات نانو لوله کربنی از سطح پارچه شده و در نتیجه رسانایی نمونه‌ها بعد از شستشو کاهش می‌یابد.

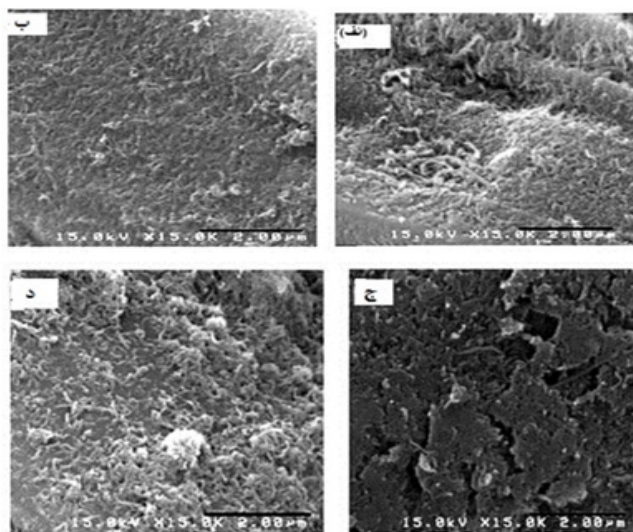
۱(۲۳) بررسی ثبات شست‌وشویی پارچه‌های ابریشمی پوشش داده شده در حضور اسید کربوکسیلیک

نتایج حاصل از رسانایی پارچه‌های پوشش داده با نانولوله‌های کربنی فعال، با و بدون حضور اسیدسیتریک قبل و پس از شست و شو در جدول ۲ نشان داده شده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود، نمونه‌هایی که در حضور اسیدسیتریک مونوهیدراته تحت عملیات پوشش‌دهی قرار گرفته‌اند، حتی بعد از شستشو دارای مقادیر

با گروه هیدروکسیل موجود در ابریشم پیوند استری تشکیل می‌دهد [۱۲ و ۳]. به نظر می‌رسد که اسید سیتریک که به عنوان عامل اتصال عرضی دهنده برای جذب نانولوله‌های کربنی به روی پارچه ابریشمی به کار گرفته شده است، از طریق ایجاد اتصالات عرضی با گروه‌های هیدروکسیل موجود در زنجیره‌های پروتئینی ابریشم باعث ایجاد گروه‌های عاملی کربوکسیلی بیشتری روی سطح پارچه می‌شود. در نتیجه سایت‌های فعال جذب روی سطح پارچه و تمایل نانولوله‌های کربنی برای جذب شدن روی سطح پارچه افزایش یافته است.

۲(۳) بررسی ثبات شست و شویی پارچه‌های ابریشمی پوشش داده شده با نانولوله‌های کربنی

به منظور بررسی میزان ثبات نانو لوله‌های کربنی بر روی پارچه ابریشمی، نمونه‌هایی که با غلظت‌های مختلف در دمای ۵۰، ۷۰ و جوش بدست آمده بود تحت عملیات شستشو در دمای ۵۰ درجه



جدول ۱۱: تصاویر SEM حاصل از پارچه ابریشمی پوشش داده شده با محلول ۲۰٪ وزنی اسیدسیتریک و ۱۳٪ وزنی سدیم هاپو فسفیت در دمای جوش با درصدهای MWCNT-COOH (الف) ۴٪ وزنی قبل از شستشو، (ب) ۴٪ وزنی بعد از شستشو، (ج) ۷٪ وزنی قبل از شستشو، (د) ۷٪ وزنی بعد از شستشو

سطح الیاف ابریشم و از بین رفتن قابلیت جذب بیشتر نانو لوله‌های کربنی می‌گردد. با استفاده از تعیین میزان رسانایی و پارامتر روشنایی L^* برای بررسی اثر دما بر میزان جذب نانولوله‌های کربنی بر پارچه ابریشمی نشان داده شد، میزان جذب برای نمونه‌های پوشش داده شده در دمای 70°C بیشتر از دو دمای دیگر است. همچنین با استفاده از همین آزمون نشان داده شد مقداری از نانو لوله‌های کربنی از بافت پارچه به دلیل پیوندهای فیزیکی ضعیف در محیط شستشو خارج می‌شوند. پارچه‌های پوشش داده شده در حضور اسیدسیتریک و سدیم هیپو فسفیت در مقایسه با نمونه‌های با غلظت مشابه و بدون اسیدسیتریک دارای رسانایی بالاتر و L^* کمتر بوده، چراکه عملیات با اسیدهای کربوکسیلیک موجب اتصال نانولوله کربنی بر روی سطح الیاف ابریشم شده و در نتیجه تمایل MWCNT-COOH نسبت به الیاف افزایش یافته است، که نتیجه آن افزایش رسانایی و جذب و کاهش روشنایی برای این نمونه‌ها است. همچنین نتایج نشان داد که، ثابت شست و شویی عملیات پوشش دهی نیز، از این طریق افزایش یافته است.

رسانایی بالاتری می‌باشند. در مورد کلیه نمونه‌ها به دلیل اینکه برخی از پیوند موجود بین نانو لوله کربنی و ابریشم از نوع فیزیکی است، بنابراین انتظار می‌رود که بعد از شستشو مقدار رسانایی کاهش یابد که این نتیجه در کلیه نمونه‌ها بعد از شستشو مشاهده می‌شود. همانطور که از تصاویر SEM حاصل از پارچه ابریشمی پوشش داده شده با MWCNT-COOH در حضور اسید سیتریک و سدیم هیپو فسفیت (شکل ۱۱) مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانو لوله کربنی در محلول، مقدار تجمع نانولوله‌ها بر سطح پارچه افزایش یافته است، به طوری که توده‌ای از نانو ذرات بر سطح پارچه در غلظت ۷٪ مشاهده می‌شود. پس از شست و شو مقدار نانو لوله کربنی در سطح پارچه به دلیل مذکور، اندکی کاهش یافته است.

۴ نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش دهی پارچه ابریشمی توسط MWCNT-COOH، با استفاده از یک روش ساده یعنی غوطه‌ور کردن پارچه ابریشمی درون محلول حاوی دیسپرسیون نانو لوله‌های کربنی چند دیواره فعال، انجام شد. اثر دما و غلظت و زمان بر روی محلول بررسی شد و در ادامه به منظور افزایش رسانایی و جذب بیشتر نانو لوله‌های کربنی از اسیدسیتریک در حضور سدیم هیپو فسفیت استفاده شد. نتایج رسانایی سنجی روی محلول‌ها، نشان داد که افزایش دما موجب افزایش جذب نانولوله کربنی بر روی الیاف ابریشم می‌گردد. افزایش غلظت نانولوله کربنی نیز موجب افزایش میزان جذب نانو لوله کربنی و در نتیجه افزایش رسانایی پارچه ابریشمی پوشش دهی شده می‌گردد. نتایج آزمایشات بر رسانایی پارچه‌های ابریشمی پوشش داده شده نشان داد که مقدار جذب نانو لوله‌های کربنی بر روی الیاف ابریشم با افزایش غلظت نانو لوله در حمام پوشش دهی روندی کاهشی دارد که نشان دهنده اشباع شدن

H., Multiwalled carbon nanotube coated polyester fabric as textile based flexible counter electrode for dye sensitized solar cell., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(19), 2015, 12957-12969.

[17] Lu, Z., Mao, C., Meng, M., Liu, S., Tian, Y., Yu, L., ... & Li, C. M. Fabrication of CeO₂ nanoparticle-modified silk for UV protection and antibacterial applications., *Journal of colloid and interface science*, 435, 2014, 8-14.

۵) مراجع

- [1] D.Knittel, E.Schollmeyer, Electrically high-conductive textiles, *Synthetic Metals*, 159, 2009, 1433-1437.
- [2] I.Cucchi, A.Boschi, C.Arosiob, F.Bertini, G.Freddi, M.Catellani, Bio-based conductive composites: Preparation and properties of polypyrrole (PPy)-coated silk fabrics, *Synthetic Metals*, 159, 2009, 246-253.
- [3] B.S.Shim, W.Chen, C.Doty, Ch.Xu, N.A.Kotov, Smart Electronic Yarns and Wearable Fabrics for Human Biomonitoring made by Carbon Nanotube Coating with Polyelectrolytes, *nano letters*, 8, 2008, 4151-4157.
- [4] M.Paradise, T.Goswami, Carbon nanotubes – Production and industrial applications, *Materials and Design*, 28, 2007, 1477-1489.
- [5] Q.Zeng, Zh.Li, Y.Zhou, Synthesis and Application of Carbon Nanotubes, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 2006, 235-246.
- [6] M.Trojanowicz, Analytical applications of carbon nanotubes: a review, *Analytical Chemistry*, 25, 2006, 480-489.
- [7] M.Micusik, T.Nedelcev, M.Omastova, I.Krupa, K.Olejnikova, P.Fedorko, M.M.Chehimi, Conductive polymer-coated textiles: The role of fabric treatment by pyrrole-functionalized triethoxysilane, *Synthetic Metals*, 157, 2007, 914-923.
- [8] R.Zhang, H.Deng, R.Valenca, J.Jin, Q.Fu, E.Bilotti, T.Peijs, carbon nanotube polymer coating for textile yarns with good strain sensing capability, *Sensor and actuators*, 179, 2012, 83-91.
- [9] H.S.Kim, H.J.Jin, S.J.Myung, M.Kang, I.J.Chin, Carbon Nanotube-Adsorbed Electrospun Nanofibrous Membranes of Nylon 6, *Macromolecular rapid communications*, 27, 2005, 146-151.
- [10] M.Montazer, M.S.G.Asghari, E.Pakdel, Electrical Conductivity of Single Walled and Multiwalled Carbon Nanotube Containing Wool Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2011, 3353-3358.
- [11] F.Li, M.Scampicchio, S.Manninoa, carbon nanotube-adsorbed Electrospun Nanofibrous Membranes as Coating for Electrochemical Sensors for Sulfhydryl Compounds, *Electroanalysis*, 23, 2011, 1773-1775.
- [12] M.Montazer, M.S.G.Asghari, E.Pakdel, Electrical Conductivity of Single Walled and Multiwalled Carbon Nanotube Containing Wool Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2011, 3353-3358.
- [13] D.Li, G.Sun, Coloration of textiles with self-dispersible carbon black nanoparticles, *Dyes and Pigments*, 72, 2007, 144-149.
- [14] M.Pasta, F.L.Mantia², L.Hu, H.D.Deshazer, Y.Cui, Aqueous Supercapacitors on Conductive Cotton, *Nano Research*, 3, 2010, 452-458.
- [15] Jost, K., Perez, C. R., McDonough, J. K., Presser, V., Heon, M., Dion, G., Gogotsi, Y. Carbon coated textiles for flexible energy storage, *Energy & Environmental Science*, vol.4, 2011, 5060-5067.
- [16] Arbab, A. A., Sun, K. C., Sahito, I. A., Qadir, M. B., Jeong, S.