



دانشکده فنی

گروه مهندسی نساجی

گرایش شیمی نساجی و علوم الیاف

مطالعه خواص نوری نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل رنگی

از:

بهارک ضیابخش دیلمی

استادان راهنما:

دکتر علی شمس ناتری

دکتر مهدی نوری

اسفند 92

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

که در راه پر فراز و نشیب زندگی

بعد از خداوند همیشه یار و غمخوارم بوده اند.

بپاس زحمات بی شائبه اساتید گرانقدرم

جناب آقای دکتر شمس ناتری

و

جناب آقای دکتر مهدی نوری

ضمن ابراز قدر دانی و تشکر از تمامی اساتید محترم که

افتخار حضور در محضرشان را داشته ام کمال تشکر را از

استاد گرامی جناب آقای مهندس محفوظی و کارشناسان

آزمایشگاه های نساجی سرکار خانم مهندس غمگسار و

سرکار خانم مهندس طهماسبی و کلیه ی دوستان عزیزم به

خصوص سرکار خانم دکتر نگین پیری دارم.

فهرست مطالب

شماره صفحه

ت	تقدیر و تشکر
ج	فهرست مطالب
خ	فهرست جداول
خ	فهرست اشکال
ز	چکیده فارسی
س	چکیده انگلیسی

فصل اول : مقدمه و مروری بر منابع

2	1-1- پیشگفتار
3	1-2- الیاف و نانو الیاف
3	1-3- تولید نانو الیاف
3	1-3-1- کشش
4	1-3-2- ساخت با قالب
4	1-3-3- تفکیک فازی
5	1-3-4- خوداتصال
5	1-3-5- الکترورسی
6	1-3-5-1- پارامتر های فرایندی
7	1-3-5-2- پارامتر های عملیاتی
8	1-3-5-3- پارامتر های محیطی
8	1-3-6- کاربرد نانو الیاف
8	1-4- پلی اکریلو نیتریل
9	1-4-1- روش های پلیمر شدن
10	1-4-2- پلیمر شدن توده ای
10	1-4-3- پلیمر شدن دیسپرس مایی
10	1-4-4- پلیمر شدن در محلول
11	1-4-5- پلیمر شدن امولسیون
11	1-4-6- خواص و کاربرد پلی اکریلو نیتریل
11	1-5- خواص نوری مواد
12	1-5-1- رفتار نور در برخورد با اجسام
14	1-5-2- جذب نور در برخورد به منسوج
14	1-5-3- انتشار نور در برخورد به منسوج
18	1-5-4- رفتار نور در هنگام برخورد با منسوجات
19	1-5-5- الیاف به عنوان محیط منتشر کننده ی نور
22	1-5-6- رفتار نور در هنگام برخورد با نانو الیاف
23	1-6- مروری بر تحقیقات انجام شده

1-7- تشریح اهداف کلی 25

فصل دوم : تجربیات

1-2- مقدمه 28

2-2- مواد و تجهیزات 29

1-2-2- مواد 29

2-2-2- تجهیزات مورد استفاده 30

3-2- تهیه محلول ریسندهی 31

4-2- ویسکومتری 31

2-5- فرآیند الکتروریسی 32

2-5-1- دستیابی به سه غلظت متفاوت با سه قطر معنی دار 33

2-5-2- دستیابی به شرایط بهینه 34

2-6- فرآیند رنگرزی نخ و الیاف و نانو الیاف 34

2-7- میکروسکوپ نوری 36

2-8- SEM 36

2-9- اسپکتروفتومتر 36

2-10- بررسی خواص انعکاسی الیاف و نخ پلی اکریلو نیتریل و نانوالیاف با قطرهای مختلف توسط اسپکتروفتومتر انعکاسی 37

فصل سوم : نتایج و بحث

3-1- بررسی ثبات ویسکوزیته 39

3-2- تهیه نانو الیاف خالص و رنگی 40

3-2-1- تعیین غلظت مناسب الکتروریسی 40

3-2-2- تعیین پارامترهای موثر بر الکتروریسی 41

3-2-3- تاثیر عوامل محیطی بر الکتروریسی 45

3-3- بررسی مورفولوژی و قطر نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل خالص و رنگی 45

3-3-1- بررسی قطر نانو الیاف خالص 48

3-3-2- بررسی قطر نانو الیاف رنگی 50

3-3-3- بررسی قطر نانو الیاف رنگرزی شده 56

3-4- اثر غلظت محلول پلیمر بر قطر نانو الیاف 59

3-4-4- رنگرزی نخ و الیاف در غلظت های مختلف رنگزا 59

3-5- بررسی تاثیر قطر بر خواص نوری نانو الیاف 59

3-5-1- بررسی پارامترهای نوری در نمونه سفید 60

3-5-2- بررسی مشخصات رنگی 63

3-5-3- بررسی مشخصات رنگی در الیاف و نخ رنگی 63

3-5-4- بررسی مشخصات رنگی در نانوالیاف 67

3-5-4-1- بررسی تاثیر قطر بر مشخصات رنگی در نانوالیاف رنگی آبی 67

3-5-4-2- بررسی تاثیر قطر بر مشخصات رنگی در نانوالیاف رنگی قرمز 71

3-5-4-3- بررسی تاثیر قطر بر مشخصات رنگی در نانوالیاف رنگی زرد 75

3-5-4-4- بررسی مشخصات رنگی در نانوالیاف رنگرزی شده با رنگزای آبی، قرمز و زرد 79

- 3-6- بررسی کلی تاثیر قطر بر مشخصات رنگی..... 87
- 3-7- پیش بینی غلظت رنگزا در نخ در مقایسه با نانو الیاف رنگی..... 89

فصل چهارم : نتیجه گیری و پیشنهادات

- 4-1- نتیجه گیری..... 97
- 4-2- پیشنهادات..... 98

فصل پنجم : منابع و مآخذ

- منابع و مآخذ..... 100
- ضمائم..... 105

شماره صفحه

فهرست جداول

فصل سوم : نتایج و بحث

- جدول (3-1) شرایط الکترورسی پلی اکریلو نیتریل در غلظت 12%..... 43
- جدول (3-2) شرایط الکترورسی پلی اکریلو نیتریل در غلظت 15%..... 44
- جدول (3-3) شرایط الکترورسی پلی اکریلو نیتریل در غلظت 18%..... 45
- جدول (3-4) غلظت رنگزا در الکترورسی نانو الیاف رنگی..... 50
- جدول (3-5) پارامتر های نوری نمونه سفید..... 60
- جدول (3-6) مشخصات رنگی الیاف و نخ اکریلیک رنگری شده با رنگزای آبی..... 64
- جدول (3-7) مشخصات رنگی الیاف و نخ اکریلیک رنگری شده با رنگزای قرمز..... 64
- جدول (3-8) مشخصات رنگی الیاف و نخ اکریلیک رنگری شده با رنگزای زرد..... 65
- جدول (3-9) مشخصات رنگی در نانو الیاف رنگی آبی..... 67
- جدول (3-10) مشخصات رنگی نانو الیاف رنگی قرمز..... 71
- جدول (3-11) مشخصات رنگی نانو الیاف رنگی زرد..... 75
- جدول (3-12) مشخصات رنگی در نانو الیاف رنگری شده آبی..... 79
- جدول (3-13) مشخصات رنگی در نانو الیاف رنگری شده قرمز..... 82
- جدول (3-14) مشخصات رنگی در نانو الیاف رنگری شده زرد..... 85

شماره صفحه

فهرست اشکال

فصل اول : مقدمه و مروری بر منابع

- شکل (1-1) انعکاس از سطح (a) انعکاس آینه ای، (b) انعکاس آینه ای پخش و (c) انعکاس پخش..... 12
- شکل (2-1) برخورد نور با اجسام (a) جسم شفاف، (b) جسم نیمه شفاف و (c) جسم پشت پوش..... 13
- شکل (3-1) ضریب جذب (K) برای تابش پراکنده بصورت تابعی از غلظت حجمی پیگمنت برای سه پیگمنت اکسید آهن قرمز..... 14
- شکل (4-1) نحوه ی عبور نور از اجسام حاوی ذرات ریز..... 15
- شکل (5-1) انتشار نور توسط لوله حاوی دود..... 16
- شکل (6-1) ضریب انتشار بصورت تابعی از غلظت حجمی پیگمنت..... 16

- شکل (7-1) رابطه بین قدرت انتشار با ابعاد ذرات منتشر کننده..... 17
- شکل (8-1) چگونگی انعکاس، جذب و عبور نور سفید از یک لیف رنگرزی شده..... 18
- شکل (9-1) برخورد نور با سطح جانبی یک لیف استوانه ای و تغییرات صورت گرفته بر آن..... 19
- شکل (10-1) انتشار نور توسط الیاف، (a) انتشار واقعی (b) انتشار کاذب..... 20
- شکل (11-1) نمای شماتیک از برخورد نور به نانو الیاف..... 23

فصل دوم : تجربیات

- شکل (1-2) ساختار پلی اکریلو نیتریل..... 29
- شکل (2-2) ساختار رنگزای Basic blue 41..... 30
- شکل (3-2) ساختار رنگزای Basic Red 46..... 30
- شکل (4-2) ساختار رنگزای Basic G-yellow 28..... 30
- شکل (5-2) شمایی از دستگاه الکترونیسی..... 33
- شکل (6-2) گراف رنگرزی الیاف و نخ..... 35
- شکل (7-2) گراف رنگرزی نانو الیاف..... 35

فصل سوم : نتایج و بحث

- شکل (1-3) بررسی پایداری دیسپرسیون پلی اکریلونیتریل خالص و رنگی..... 39
- شکل (2-3) تصاویر میکروسکوپ نور پلاریزه از نانو الیاف تولید شده با پلیمر با غلظت (a) 8%، (b) 10%، (c) 12%، (d) 15% و (e) 18%..... 40
- شکل (3-3) تصاویر SEM از نانو الیاف تولید شده با غلظت (a) 12%، (b) 15% و (c) 18%..... 46
- شکل (4-3) تصاویر SEM از نانو الیاف تولید شده با غلظت 15% پلیمر در غلظت رنگزا (a) 1%، (b) 5% و (c) 10%..... 47
- شکل (5-3) تصاویر SEM از نانو الیاف تولید شده با غلظت (a) 12%، (b) 15% و (c) 18% و رنگرزی شده..... 47
- شکل (6-3) توزیع قطر نانو الیاف با غلظت 12% پلیمر..... 48
- شکل (7-3) توزیع قطر نانو الیاف با غلظت 15% پلیمر..... 48
- شکل (8-3) توزیع قطر نانو الیاف با غلظت 18% پلیمر..... 49
- شکل (9-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 12% پلیمر و 1% رنگزا..... 51
- شکل (10-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 12% پلیمر و 5% رنگزا..... 51
- شکل (11-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 12% پلیمر و 10% رنگزا..... 52
- شکل (12-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 15% پلیمر و 1% رنگزا..... 53
- شکل (13-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 15% پلیمر و 5% رنگزا..... 53
- شکل (14-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 15% پلیمر و 10% رنگزا..... 54
- شکل (15-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 18% پلیمر و 1% رنگزا..... 55
- شکل (16-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 18% پلیمر و 5% رنگزا..... 55
- شکل (17-3) توزیع قطر در نانو الیاف رنگی با غلظت 18% پلیمر و 10% رنگزا..... 56

- شکل (3-18) توزیع قطر در نانو الیاف رنگرزی شده در غلظت 12% پلیمر..... 57
- شکل (3-19) توزیع قطر در نانو الیاف رنگرزی شده در غلظت 15% پلیمر..... 58
- شکل (3-20) توزیع قطر در نانو الیاف رنگرزی شده در غلظت 18% پلیمر..... 58
- شکل (3-21) تاثیر غلظت پلیمر در قطر نانو الیاف..... 59
- شکل (3-22) طیف انعکاس نمونه سفید در قطر مختلف..... 61
- شکل (3-23) تغییرات K/S در نمونه سفید در قطر مختلف..... 61
- شکل (3-24) تغییرات روشنایی در نمونه سفید در قطر مختلف..... 62
- شکل (3-25) تغییرات خلوص در نمونه سفید در قطر مختلف..... 62
- شکل (3-26) تاثیر تغییر قطر لیف بر انعکاس (a) کاهش قطر و افزایش سطح، (b) افزایش قطر و کاهش انعکاس..... 63
- شکل (3-27) تاثیر تغییر قطر لیف در غلظت ثابت رنگزا بر انعکاس (a) کاهش قطر و افزایش سطح، (b) افزایش قطر و کاهش انعکاس..... 66
- شکل (3-28) تاثیر غلظت رنگزا بر روی انعکاس در الیاف با رنگزای آبی..... 66
- شکل (3-29) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگی (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 68
- شکل (3-30) تاثیر غلظت رنگزا بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با رنگزای آبی..... 69
- شکل (3-31) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای آبی..... 69
- شکل (3-32) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای آبی..... 70
- شکل (3-33) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگی (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 72
- شکل (3-34) تاثیر غلظت رنگزا بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با رنگزای قرمز..... 73
- شکل (3-35) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای قرمز..... 73
- شکل (3-36) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای قرمز..... 74
- شکل (3-37) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگی (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 76
- شکل (3-38) تاثیر غلظت رنگزا بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با رنگزای زرد..... 77
- شکل (3-39) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای زرد..... 77
- شکل (3-40) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگی با 1% رنگزای زرد..... 78
- شکل (3-41) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگرزی شده (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 80
- شکل (3-42) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای آبی..... 81
- شکل (3-43) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای آبی..... 81
- شکل (3-44) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگرزی شده (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 83
- شکل (3-45) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای قرمز..... 83
- شکل (3-46) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای قرمز..... 84
- شکل (3-47) تاثیر غلظت رنگزا بر روی عمق رنگی در نانو الیاف رنگرزی شده (a) 1%، (b) 5% و (c) 10% رنگزا..... 85
- شکل (3-48) تاثیر تغییر قطر بر روی انعکاس در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای زرد..... 86
- شکل (3-49) تاثیر تغییر قطر بر روی K/S در نانو الیاف رنگرزی شده با 1% رنگزای زرد..... 86
- شکل (3-50) تاثیر تغییر قطر بر روی روشنایی در غلظت 1% رنگزای آبی..... 87
- شکل (3-51) تاثیر تغییر قطر بر روی خلوص در غلظت 1% رنگزای آبی..... 88
- شکل (3-52) تاثیر تغییر قطر بر انعکاس در غلظت 1% رنگزای آبی..... 88
- شکل (3-53) تاثیر تغییر قطر بر K/S در غلظت 1% رنگزای آبی..... 89

- شکل (3-54) نمودار تغییرات K/S بر حسب غلظت رنگزای آبی در نخ رنگرزی شده.....90
- شکل (3-55) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگی حاوی 10% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/13% رنگزا.....91
- شکل (3-56) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگرزی شده حاوی 5% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/04% رنگزا.....91
- شکل (3-57) نمودار تغییرات K/S بر حسب غلظت رنگزای قرمز در نخ رنگرزی شده.....92
- شکل (3-58) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگی حاوی 10% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/151% رنگزا.....93
- شکل (3-59) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگرزی شده حاوی 5% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/008% رنگزا.....93
- شکل (3-60) نمودار تغییرات K/S بر حسب غلظت رنگزای زرد در نخ رنگرزی شده.....94
- شکل (3-61) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگی حاوی 10% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/11% رنگزا.....95
- شکل (3-62) طیف تابع انعکاس K/S نانو الیاف رنگرزی شده حاوی 5% رنگزا و نخ رنگرزی شده با 0/03% رنگزا.....95
- شکل (3-63) میزان انتشار و انعکاس نور برخوردی (a) قطر کمتر در غلظت رنگزا بیشتر (b) قطر بیشتر و غلظت رنگزا کمتر.....96

مطالعه خواص نوری نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل رنگی
به‌پارک ضیابخش دیلمی

خواص نوری مواد لیفی شکل تابع ظرافت، ضریب شکست و خواص نوری مواد افزودنی می باشد. این تحقیق مطالعه خواص نوری نانو الیاف سفید، رنگی و رنگری شده پلی اکریلو نیتریل الکترورسی شده می باشد. رنگزای مورد مصرف سه رنگزای بازیگ Basic Red 46، Basic G-yellow 28 و Basic blue 41 می باشد. نانو الیاف الکترورسی شده سفید و رنگری شده در سه محدوده ی قطری 150-250 نانومتر، 550-650 نانومتر و 850-950 نانومتر می باشد. نانو الیاف رنگی در سه محدوده ی قطری 200-300 نانومتر، 600-700 نانومتر و 900-1000 نانومتر می باشد. مورفولوژی و قطر نانو الیاف تهیه شده توسط SEM مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص نوری نانو الیاف، طیف انعکاسی و مقدار روشنایی و خلوص نانو الیاف پلی اکریلو نیتریل خالص، رنگی و رنگری شده در ظرافت های مختلف توسط اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد. نتایج حاصل بیانگر تاثیر قطر نانو الیاف و غلظت رنگزا بر انعکاس، روشنایی و خلوص می باشد. در نمونه های خالص با افزایش قطر انعکاس و روشنایی کاهش یافته و خلوص افزایش می یابد. در نمونه های رنگی با افزایش قطر، انعکاس و روشنایی کاهش و خلوص افزایش می یابد. همچنین روشنایی و انعکاس در نانو الیاف از الیاف و نخ بیشتر می باشد. میزان رنگزای مورد مصرف در نخ نسبت به نانو الیاف با عمق رنگی مشابه کاهش می یابد و در عمق رنگی مشابه نخ و نانو الیاف، نانو الیاف رنگی نسبت به نانو الیاف رنگری شده شباهت بیشتری به نخ رنگری شده دارد.

کلمات کلیدی: خواص نوری، نانو الیاف، انعکاس، رنگزا، پلی اکریلو نیتریل

Abstract

The study of optical properties of colored polyacrylonitrile nanofiber
Baharak Ziabakhsh Delami

The optical properties of fibrous materials depends on their fineness, refractive index and also the optical properties of the additives. This research is the study of optical properties of white, colored and dyed electrospun polyacrylonitrile nanofiber. The colorant was prepared using Basic Red 46, Basic G-yellow 28 and Basic blue 41 dyes. The white electrospinning nanofibers and dyed nanofibers were prepared in three range of diameter including 150-250 nm, 550-650 nm and 850-950 nm. Also, the Colored nanofibers was prepared by electrospinning in three range of diameter 200-300 nm, 600-700 nm and 900-1000 nm. The morphology and diameter of nanofiber were analyzed by using the image of Scanning Electron Microscopy (SEM). The study of optical properties of nanofiber, the reflectance spectra, the lightness and chroma of raw, colored and dyed PAN nanofibers were measured by reflective spectrophotometer. The obtained result indicates that the reflectance, lightness and chroma of PAN nanofiber depends on the diameter of nanofiber and dye concentration. The reflectance and lightness of white sample decreases and chroma is increases with increasing of diameter. The reflection and lightness are decreased and chroma is increased with by increasing the diameter of the colored samples. Also, the reflectance and lightness of nanofiber is more than fiber and yarn. The amount of colorant used in yarn, decreases with similar color depth than nanofibers and, at the same color depth of yarn and nanofibers, colored nanofibers is more similar to dyed yarn than dyed nanofibers.

Keywords: Optical property, Nanofiber, Reflectance, Color, Polyacrylonitrile.

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

1-1- پیشگفتار

در سال های اخیر توجهات به سمت بعد دیگری از مواد معطوف شده است، بعد نانو که به صورت علمی کار خود را با علم و مهندسی وابسته به مواد آغاز کرد. در حالی که اولین نانو تکنولوژیست ها شیشه گران قرون وسطا بودند که با تغییر در ابعاد طولی که بر روی شیشه کار می شد، آن را به رنگ های دیگر در می آوردند. در این میان خواص نوری نانو مواد بخش قابل تامل و بررسی می باشد که از همان ساعات اولیه پدید آمدن علم نانو نمود کرد ولی شاید توجهات لازم به آن صورت نگرفت. تولید مواد نانو ساختار و نانو ابزار و تولید وسیله های میکروالکترونیک و اپتوالکترونیک که سهم عظیمی در پیشبرد علم و فناوری دارند بر اهمیت رشد تکنولوژی در بعد نانو می افزاید. خواص نوری مواد لیفی شکل تابع ظرافت، ضریب شکست و خواص نوری مواد افزودنی می باشد. با افزایش ظرافت در نانو الیاف مقدار انعکاس سطحی آنها افزایش می یابد. علت این افزایش مربوط به افزایش سطح مخصوص و در نتیجه افزایش انتشار یا انعکاس از سطح الیاف می باشد. انعکاس و جذب نور نانو الیاف که دارای کاربرد های متعدد در سلول های خورشیدی و فتوکاتالیست ها می باشد از اهمیت بالایی برخوردار است. وب حاصل از نانو الیاف دارای ضخامت و وزن پایین در عین حال پوشش دهی بالایی است و قابلیت پشت پوشی در لایه نازکی از نانو الیاف را داراست که باعث جذب یا انعکاس و انتشار نور مضر تابیده شده در ناحیه مرئی می شود و برای محافظت در برابر اشعه مضر تابیده شده مناسب می باشد در نانو الیاف سفید با پشت پوشی مناسب کمترین جذب رخ می دهد و تمام نور بازتابیده می شود ولی از نظر بحث استتار این رنگ مناسب نبوده و نیاز به رنگرزی مشهود است به این منظور خواص نوری نانو الیاف پس از رنگرزی مورد بررسی قرار گرفت. قابل ذکر است هر چه قطر

نانو الیاف تولیدی کمتر باشد میزان نور مضر بازتابیده شده می تواند از ناحیه مرئی خارج شده و به سمت جذب اشعه های مضر مادون قرمز حرکت کند.

1-2- الیاف و نانو الیاف

الیاف به طور معمول قطری معادل 5 تا 500 میکرون دارند و روش های متداول تولید آن ترریسی، خشک ریسی، ذوب ریسی و ژل ریسی می باشد که مکانیزم تولید همه ی آنها بر پایه کشش استوار است [1]. زمانی که قطر الیاف به زیر میکرون می رود بحث نانو الیاف مطرح می شود. به الیاف در قطری در حدود 10 تا 1000 نانومتر نانو الیاف اطلاق می شود. از عمده ترین ویژگی در بعد نانو افزایش قابل توجه نسبت سطح به حجم می باشد. خلل و فرج در الیاف افزایش پیدا کرده و اندازه منافذ کاهش می یابد و همچنین خواص مکانیکی در پلیمر های مختلف افزایش می یابد [3].

1-3- تولید نانو الیاف

نانو الیاف پلیمری به روش های مختلف کشش¹، ساخت با قالب²، تفکیک فازی³، خود اتصالی⁴ و الکتروریسی⁵ تولید می شود. این روش ها معایب و مزایای خاص خود را دارند و بهترین روش که هم قابلیت تکرار و کنترل ابعاد و هم قابلیت توسعه ارزان و سادگی را تواما به همراه دارد الکتروریسی می باشد. الکتروریسی روشی است که نانو الیاف به واسطه بار الکتریکی روی جریان شتابدار از محلول پلیمر یا پلیمر مذاب تولید می شود.

1-3-1- کشش

این روش قادر است الیافی با طول زیاد و قطر چند نانومتر تولید کند. هر نانولیف از یک میکروپیپت در حین تبخیر حلال و در لحظه شروع انجماد کشیده می شود. این الیاف می توانند طولی در حدود چند صد میکرومتر را داشته باشند. این روش همواره با انجماد همراه است، که مواد ریسیده شده را به الیاف جامد تبدیل می کند. مرحله انجماد در مورد ذوب ریسی با سرد کردن و در خشک ریسی با تبخیر حلال صورت می پذیرد. این فرایندهای پیچیده، قطر الیاف تولیدی را به نرخ کشش، نرخ سرد کردن یا تبخیر و ترکیب دقیق ماده اولیه وابسته می سازد. فرایندهای استاندارد کشش تاکنون نتوانسته اند الیافی با قطر کمتر از 200

¹ Drawing

² Template Synthesis

³ Phase Separation

⁴ Self Assembly

⁵ Electrospinning

نانومتر تولید کنند. برای رسیدن به الیاف با قطر کمتر از 100 نانومتر نیاز به استفاده از مولکول های کوتاه به جای زنجیره های بلند پلیمری است. همچنین کشیدن الیاف در هنگام تبخیر حلال در دمای اتاق خواص ماده اولیه را بهبود می بخشد و اجازه رسیدن به ویسکوزیته بهینه برای کشش الیاف را می دهد. روش کشش نیازمند موادی با رفتار ویسکوالاستیسیته برای تحمل تغییر شکل بالا است درحالی که چسبندگی کافی برای مقاومت در برابر فشار وارده در طول عملیات کشش را داشته باشند [2].

1-3-2- ساخت با قالب

در این روش اکستروژن محلول ماده اولیه در محلول در حال انجماد، تحت فشار موجب تولید نانوالیاف می شود. قالب های مورد استفاده در این روش، مواد متخلخل مانند اکسید فلزات آنالیز شده هستند که حفره های موازی دارند. بسته به اندازه تخلخل قالب، می توان نانوالیافی با قطرهای متفاوت و چگالی های متفاوت تولید کرد. مراحل تولید نانوالیاف در روش ساخت با قالب مطابق زیر است:

1. قرار دادن قالب درون محفظه بر روی محلول در حال انجماد و ریختن محلول ماده اولیه روی قالب.
2. اکستروژن محلول ماده اولیه درون محلول در حال انجماد تحت فشار آب روی محلول، نانوالیاف درون محلول در حال انجماد تشکیل می شوند.
3. برداشتن نانوالیاف تولید شده و شستن تمام مجموعه با آب یون زدایی شده، از مهمترین ویژگیهای این روش می توان به تولید نانوالیاف پلیمرهای هادی، فلزات، نیمه هادی ها و کربن اشاره کرد. ولی با استفاده از این روش نمی توان نانوالیاف پیوسته تولید کرد [2].

1-3-3- تفکیک فازی

ماده اولیه پلیمری به همراه حلال، درون ظرفی به نسبت مشخص اضافه شده و محلول تولید می شود. سپس به منظور تعویض حلال، ظرف حاوی ژل درون حلال دیگری غوطه ور می شود. سپس ژل از حلال جدا شده و پس از فیلتر شدن درون فریزر قرار می گیرد و در محیط خلاء خشک می شود. به طور کلی تولید نانوالیاف با استفاده از این روش به 5 مرحله انحلال، ژله ای شدن، استخراج با استفاده از حلال دیگر، منجمد کردن و خشک کردن تقسیم شده که منجر به تولید فوم متخلخل نانو مقیاس می شود. این فرایند نیاز به دوره زمانی زیادی برای انتقال پلیمر جامد به فوم نانومتخلخل دارد [10,18].

1-3-4- خوداتصالی

به طور متداول خوداتصالی نانوالیاف به ساخت الیاف در مقیاس نانو با استفاده از مولکول های کوچک تر به عنوان واحدهای سازنده اولیه اطلاق می شود. روش کار به این شکل است که یک مولکول کوچک به طور هم مرکز قرار می گیرد و با مولکول های دیگر به طور هم مرکز پیوند برقرار می کند. پیشرفت فرایند در صفحه عمود، محور طولی نانولیف را تشکیل می دهد. سازوکار اصلی برای روش خودآرایی، نیروهای بین مولکولی است، که واحدهای کوچک تر را کنار هم جمع می کند و مشخص کننده شکل مولکول های بزرگ نانولیف است این روش نیز مانند روش تفکیک فازی، برای تولید نانوالیاف پیوسته، روشی وقت گیر می باشد [2].

1-3-5- الکترورسی

الکترورسی روشی با نیروی محرکه الکترواستاتیکی برای تولید نانوالیاف است. در الکترورسی از محلول پلیمر یا مذاب پلیمر که سیال پلیمری تحت کشش است استفاده می شود و نتیجه کار تولید الیافی در قطر نانو می باشد. الکترورسی فرایندی است که طی آن می توان الیاف در مقیاس چند میکرومتر تا چند صد نانومتر تولید کرد. در این روش با اعمال بار الکتریکی روی جریان شتابدار محلول پلیمری یا مذاب پلیمری موجب حرکت مخروطی از سر سرنگ به سمت جمع کننده می شود که مخروط تیلور¹ نام دارد [13] و موجب تولید نانو الیاف می شود. بار اعمالی بسته به نوع پلیمر چندین کیلوهرتز می باشد. محلول پلیمری به علت اختلاف پتانسیل اعمال شده بین محلول و جمع کننده تحت کشش قرار می گیرد و همین عامل موجب کاهش قطر لیف پلیمری می شود. الکترورسی پلیمرهای مختلف به سرعت پیشرفت کرد [2,11].

زلنی² اولین شخصی بود که رفتار یک محلول پلیمری را در اثر اعمال میدان الکتریکی مشاهده کرد [4]. فارمهالز³ یک دستگاه آزمایشگاهی برای تولید نانو الیاف طراحی کرد و اولین ثبت اختراع در این علم به همراه داشت [5]. لاروندا و مانلی⁴ تحقیقات خود را بر روی مذاب پلیمری انجام دادند [4] و رنکر و شان⁵ در تحقیقات خود پلیمرهای مختلف را مورد بررسی قرار دادند بسیاری از این پلیمر ها به صورت محلول و برخی از آنها به صورت مذاب الکترورسی شد [6]. زنیس⁶ اثر پارامترهای مختلف را در پلیمر و

¹ Taylor² Zeleny³ Farmhals⁴ Larrondo & Manley⁵ Reneker & Chun⁶ Dzenis

سرامیک و کربن نشان داد [7]. گرینر و وندورف¹ نشان دادند الکتروروسی روشی است برای تولید الیاف بسیار نازک و نشان دادند با پلیمرهای مختلف الکتروروسی انجام می شود و در حوزه های زیادی کاربرد دارد [4]. نانو الیاف کاربردهای متفاوتی از قبیل در تجزیه، مهندسی بافت، سیستم های انتقال دارو [17]، مواد ضد باکتری، فیلترها [8]، پانسمان زخم [9]، نانو کامپوزیت ها، حسگرها [17]، کاربرد های نظامی [17] و غیره دارد.

از جمله نکاتی که در الکتروروسی دارای اهمیت می باشد :

- حلال مناسب برای پلیمر
- فشار بخار حلال باید مناسب باشد حلال باید سرعت تبخیرش مناسب با فرآیند الکتروروسی باشد بدین معنا که حلال نباید دیر تبخیر شود تا در داخل لیف باقی بماند و نباید آنقدر زود تبخیر شود که قبل از رسیدن الیاف به سطح جمع کننده سخت شود.
- ویسکوزیته محلول باید به گونه ای باشد که نه محلول پلیمری سر سرنگ جریان داشته باشد و نه به گونه ای باشد که جریان محلول روان باشد.
- منبع تغذیه باید بر ویسکوزیته کشش سطحی محلول پلیمری غلبه کند و یک جریان شتابدار مداوم و پایدار ایجاد کند.
- فاصله سر سرنگ تا جمع کننده، کم بودن این فاصله عامل ایجاد جرقه و زیاد بودن تاثیر میدان را از بین می برد این فاصله باید به میزانی باشد که تا رسیدن الیاف به سطح جمع کننده حلال تبخیر شود [22,2].

پارامترهای موثر بر ساختار نانو الیاف در الکتروروسی به سه قسمت پارامترهای فرایندی، پارامترهای عملیاتی و پارامترهای محیطی تقسیم می شود.

1-3-5-1- پارامترهای فرایندی

کشش سطحی، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی، غلظت و وزن مولکولی وابسته به خواص محلول پلیمری می باشد [2] که بر تعیین قطر الیاف یکنواختی توزیع قطر الیاف شکل سطح مقطع نقش عمده ای دارند. کشش سطحی در مایعات دیده می شود (بر حسب میلی نیوتن بر متر) و به وزن مولکولی پلیمر وابسته است. بار الکتریکی سطحی محلول پلیمر باید به اندازه کافی بالا باشد که بر کشش سطحی محلول غلبه کند که در درجه نخست به نوع حلال مربوط می شود و مقداری متاثر غلظت محلول پلیمری می باشد.

¹ Greiner & Wendorff

هرچه کشش سطحی بیشتر امکان شکل گیری بید¹ در داخل وب بیشتر می شود. ویسکوزیته محلول به در هم روی و گره خوردن زنجیرهای پلیمری در محلول بستگی دارد ویسکوزیته کم باعث ایجاد بید می شود. در نقطه آغازی الکتروریسی محلول باید دارای بار الکتریکی مورد نیاز برای اینکه نیروی دافعه بر کشش سطحی غلبه کند، باشد که این به هدایت الکتریکی محلول بر می گردد. غلظت پلیمر رابطه مستقیم با قطر نانو الیاف دارد [12,11].

1-3-5-2- پارامترهای عملیاتی

ولتاژ اعمالی، نرخ تغذیه و فاصله سر سرنگ تا جمع کننده رسانا پارامترهای مهم و وابسته به عملیات الکتروریسی می باشند. ولتاژ بالا بار الکتریکی لازم را روی محلول ایجاد می کند و همراه با میدان الکتریکی خارجی آغازگر فرآیند الکتروریسی می باشد ولتاژ بالا و پایین هر دو بسته به شرایط الکتروریسی و همچنین خواص پلیمر مصرفی می تواند باعث کم یا زیاد شدن قطر الیاف شود [14]. نرخ تغذیه تعیین کننده میزان خروج محلول از سر سرنگ و ایجاد کننده مخروط تیلور سر سرنگ می باشد و چون با افزایش آن میزان بیشتری محلول از سر سرنگ خارج می شود به سادگی قطر را افزایش می دهد. فاصله به فضای بین سر سرنگ تا صفحه رسانا اطلاق می شود. تاثیر فاصله بر قطر به خواص محلول بستگی دارد. کاهش فاصله وب، با الیاف متصل شده به هم ایجاد می کند. دمیر² و همکاران بیان کردند که با افزایش غلظت قطر نانو الیاف افزایش می یابد [23]. بلاند³ و همکاران یک رابطه خطی بین غلظت محلول پلیمری و قطر نانو الیاف پیدا کردند [15]. مو⁴ و همکاران [16] و کتی⁵ و همکاران [23] بیان داشتند که قطر الیاف با افزایش ولتاژ کاهش می یابد. رنکر و همکاران نیز ارتباط معنی داری بین غلظت و ولتاژ و قطر الیاف پیدا کردند البته تاثیر آن به اندازه تاثیر غلظت نمی باشد [23]. دمیر و همکاران در الکتروریسی پلی اورتان بیان داشته اند که با افزایش ولتاژ قطر نانو الیاف افزایش می یابد [2]. سوکیگارا⁶ تاثیر پارامترهای غلظت، فاصله تا جمع کننده و میدان الکتریکی را بررسی کرده و بیان داشته که غلظت بیشترین تاثیر را در تغییر قطر می گذارد. با افزایش غلظت محلول پلیمری قطر نانو الیاف افزایش و با افزایش فاصله سر سرنگ تا جمع کننده قطر کاهش می یابد. لرانندو و مانلی نشان دادند که با افزایش دو برابری ولتاژ قطر نانو الیاف به نصف تقلیل می یابد [23].

¹ Bead

² Demir

³ Boland

⁴ Mo

⁵ Katti

⁶ Sukigara

1-3-5-3- پارامترهای محیطی

تأثیرات محیطی دما، رطوبت و فشار هوا می باشد که همه آنها بر روی الکترورسی تأثیر می گذارد. الکترورسی در رطوبت بالا بر ساختار محلول پلیمری با حلال فرار تأثیر گذار است. وقتی رطوبت بالا باشد شبیه آن است که حین فرآیند آب بر سطح الیاف متراکم شود. فشار هوای اطراف بر روی الکترورسی تأثیر می گذارد دما باعث تغییر در کشش سطحی می شود. کشش سطحی مایع با افزایش دما کاهش می یابد و بر افزایش نرخ تبخیر موثر است. فشار هوای متغییر تأثیر نامطلوبی بر روی نانو الیاف حاصل می گذارد [2].

1-3-6- کاربرد نانو الیاف

نانو الیاف پلیمری الکترورسی شده کاربردهای زیادی در زمینه های مهندسی زیست (تجزیه بیولوژیکی، حذف ناخالصی ها)، مهندسی بیوتکنولوژی، انرژی و الکترونیک (دستگاه های ذخیره سازی)، پزشکی به منظور ترمیم زخم به عنوان پانسمان های حمل دارو، تجهیزات بند آورنده خون، ترمیم پوست، داربست هایی برای ترمیم استخوان، بافت برای عضلات، در موارد نظامی، نانو حسگرها، ماسک های بیوشیمیایی و لباس های محافظ و همچنین لباس های سبکتر با قابلیت های بیشتر استفاده می شود. در لباس های هوشمند، در انواع و اقسام فیلتر ها از قبیل گازی و مایع و مولکولی استفاده می شود. سنسورهای حرارتی و شیمیایی و بیوشیمیایی از آن تولید می شود. در سلول های خورشیدی، فیبرهای نوری، صنایع فضایی و همچنین مواد نانو فتونیک کاربرد دارد [17].

1-4- پلی اکریلو نیتریل

الیاف پلی اکریلو نیتریل به الیافی اطلاق می شود که حداقل 85% زنجیره پلیمری آن کومونومر اکریلو نیتریل باشد 15% الباقی را به منظور بهبود خواص اکریلیک از کومونومرهای دیگر استفاده می کنند که در اکثر موارد در نساجی کومونومرهایی برای ایجاد مناطق جذب رنگ می باشند. در سال 1893 برای اولین بار اکریلو نیتریل و پلی اکریلو نیتریل تولید شد [21] ولی توجه خاصی به آن نشد تا اینکه در اواخر سال 1940 به دلیل کشف تعدادی از حلال های مربوط به آن مورد توجه قرار گرفت. الیاف اکریلیک از طریق محلول رسی بدست می آید. به دلیل این که پلیمرهای لیف اکریلیک پیش از رسیدن به نقطه ذوب تخریب می شود و امکان ذوب رسی را ندارد. اکریلیک در حلال های قطبی بسیار قوی قابلیت حل شدن دارد این حلال ها پیوند میان اتم های هیدروژن و گروه های نیتریل و نیز پیوند های دو قطبی گروه نیتریل را می شکنند و باعث نرم شدن زنجیره پلیمری می شود. برخی از حلال