



## بررسی خصوصیات حرارتی و رنگی الیاف سلولزی پوشش داده شده با نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم

محمد شاور<sup>۱</sup>، امیر کیومرثی<sup>۲\*</sup>، رامین خواجهی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۶۱-۱۵۶۵۵

۲- استادیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۳۵-۱۱۳۶۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۷/۱۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۱۲/۲۰

### چکیده

در این تحقیق از نانوهیدروکسید آلومینیوم (ATH) به عنوان یک ماده تأخیرانداز شعله با غلظت‌های مختلف به منظور پوشش‌دهی الیاف سلولزی استفاده شده و در ادامه پارامترهای مؤثر در فرآیند و همچنین تغییرات ایجاد شده در خصوصیات حرارتی و رنگی محصول توسط روش‌های SEM، TGA، DSC و اسپکتروفوتومتری انعکاسی مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس نتایج به دست آمده نانوهیدروکسید آلومینیوم به عنوان یک عامل دیرسوز کننده دوست‌دار محیط زیست مناسب برای کالای پنبه‌ای می‌تواند کاربرد داشته باشد. همچنین نتایج اسپکتروفوتومتری انعکاسی مؤید آن است که پوشش اعمال شده تأثیر نامطلوبی بر خصوصیات رنگی محصول ندارد. واژه‌های کلیدی: سلولز، نانوهیدروکسید آلومینیوم، پوشش‌دهی، تأخیرانداز شعله، مؤلفه‌های رنگی.

## Thermal and Color Characteristics of Cellulosic Fabrics Coated with Nano Aluminum Hydroxide

M. Shaver<sup>1</sup>, A. Kiumarsi<sup>2\*</sup>, R. Khajavi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Young Research Club, Islamic Azad University South Tehran Branch, P.O. Box 15655-461, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 16765-654, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Department of Textile, Islamic Azad University South Tehran Branch, P.O. Box 11365-4435, Tehran, Iran

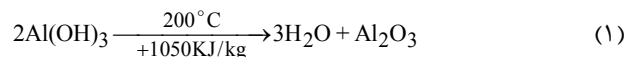
### Abstract

In this study, cellulosic cotton fabrics were treated with different concentrations of nano aluminum hydroxide (ATH) dispersions. The optimum coating method of nano particles and the thermal and color characteristics of cellulosic fabrics were studied using SEM, TGA, DSC and reflectance spectrophotometry and the results were discussed. It was concluded that the ATH could be considered as a suitable environmental friendly fire retardant for cotton. The results also show that the coating has only a small (if any) effect on the color coordinate values of the treated fabric. *J. Color Sci. Tech.* 3(2010), 267-275 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Cellulose, Nano aluminum hydroxide (ATH), Coating, Flame retardant, Color coordinates.

## ۱- مقدمه

۲۰۰ °C حرارت ببیند طی یک واکنش گرماگیر تجزیه شده و تولید آب و اکسید آلومینیوم می‌کند (معادله ۱). در نتیجه این واکنش هم از انرژی محیط کاسته می‌شود ( $\Delta H = -1050 \text{ KJ/Kg}$ ) و هم به دلیل تولید آب و ظرفیت حرارتی بالایی که آب دارد می‌باشد دمای محیط کاهش یافته و اکسید آلومینیوم نیز سطح کالا را می‌پوشاند و علاوه بر آنکه مانع از رسیدن اکسیژن و گازهای اشتعال‌پذیر به آن می‌شود به عنوان یک عایق حرارتی بسیار خوب عمل کرده و از رسیدن حرارت بالای شعله به سطح کالا جلوگیری می‌کند [۷].



نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم در مورد برخی از ترکیبات پلیمری به عنوان ماده تأخیرانداز شعله مورد استفاده قرار گرفته است [۷]، اما استفاده از این ترکیب در مورد دیرسوز نمودن الیاف طبیعی امری نوین می‌باشد. در این تحقیق هدف پوشش‌دهی الیاف سلولزی پنبه توسط نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم و بررسی میزان پوشش‌دهی و همچنین خصوصیات حرارتی و رنگی این الیاف به وسیله آزمون‌های مختلف می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

## ۱-۲- مواد

در این تحقیق از پارچه ۱۰۰٪ پنبه‌ای ایرانی تار-پودی سفیدگری شده ( $100 \text{ g/m}^2$ ) با نمره نخ ۲۰ تکس تار و ۱۶ پود، نانو پودر هیدروکسید آلومینیوم با ابعاد اولیه ۱۵ نانومتر با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت نانوامور<sup>۱</sup> آمریکا، دیسپرس کننده مایع 190 Disperbyk (دارای پایه کولپلمری) و ساخت شرکت BYK آلمان، نمک سیترات سدیم ۱۰۰٪ ساخت شرکت مرک آلمان که به همراه پراکنده کننده هر دو جهت فرآیند پراکنده‌سازی<sup>۲</sup> و رنگزای راکتیو C.I. Blue 21 ساخت شرکت وگشیدر<sup>۳</sup> آلمان استفاده شده است.

## ۲-۲- روش کار

**پراکنده‌سازی نانو هیدروکسید آلومینیوم:** تکمیل‌های کالاهای نساجی عموماً در محیط آبی صورت می‌گیرد اما هیدروکسید آلومینیوم و به تبع آن نانو پودر هیدروکسید آلومینیوم در آب نامحلول می‌باشد. از این رو به منظور انجام تکمیل تأخیرانداز آتش می‌بایست که نانو پودر هیدروکسید آلومینیوم به صورت پراکنده در آب درآورده شود تا امکان اعمال آن بر روی کالای پنبه‌ای فراهم شود. بدین منظور ابتدا حمام‌هایی مطابق جدول ۱ تهیه شد.

- 1- Nanoamor
- 2- Dispersion
- 3- Wegscheider

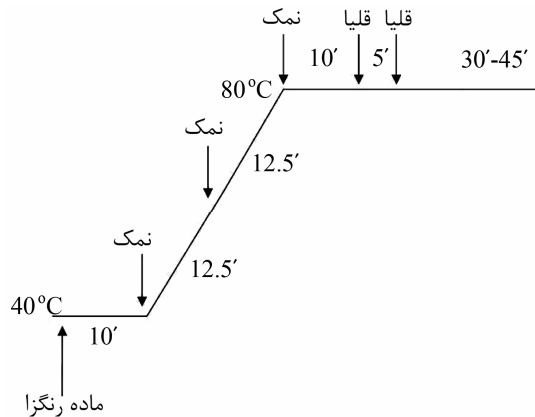
نانوتکنولوژی فناوری نوین میان رشته‌ای است که در دهه‌های اخیر باعث شکوفایی و جهش عظیم در بسیاری از حوزه‌ها مانند نساجی، علم مواد، مکانیک، الکترونیک، پزشکی، انرژی، هوافضا و غیره شده است. اساس نانوتکنولوژی را می‌توان بر پایه تغییرات ساختاری بر روی مواد در مقیاس نانو بیان کرد. وقتی که مقیاس بزرگ به مقیاس کوچکتر در محدوده نانو تغییر می‌یابد، ذراتی منحصر به فرد با خصوصیات غیر قابل پیش‌بینی مشاهده می‌شود، که با ویژگی نهایی مواد اصلی تفاوت‌های بارزی دارد. در حال حاضر صنعت نساجی نیز تحت الشعاع نانوتکنولوژی قرار گرفته است. تحقیقات نانوتکنولوژی در بهبود کارایی و کسب خصوصیات بی‌نظیر در محصولات نساجی، پیشرفت‌های مؤثری را ایجاد کرده است. قالب این تحقیقات در استفاده از مواد در مقیاس نانو و تولید ساختارهای نانو در طی فرآیند تولید و مراحل تکمیل منسوجات متمرکز شده است [۱].

الیاف پنبه با توجه به مزایای متعددی همچون جذب رطوبت بالا، زیر دست مناسب، استحکام بالا و غیره، به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. اما یکی از مشکلات این الیاف قابلیت اشتعال‌پذیری بالای آنها می‌باشد. یکی از راه‌های کاهش میزان این اشتعال‌پذیری استفاده از تکمیل‌های تأخیرانداز آتش است [۲]. این امر توسط مواد تأخیرانداز آتش مختلفی صورت می‌پذیرد که از جمله آن می‌توان به ترکیبات هالوژنی، فسفردار و ترکیبات غیر آلی اشاره نمود. هر دسته از این مواد با مکانیسمی خاص مقاومت کالا را در برابر شعله افزایش می‌دهند [۳]. به عنوان مثال ترکیبات فسفردار در فاز جامد عمل نموده و با افزایش میزان تشکیل لایه خاکستر و همچنین کاهش تولید گازهای اشتعال‌پذیر عمل می‌نمایند درحالی که ترکیبات هالوژنی در فاز گاز عمل می‌کنند و عمده فعالیت آنها قطع کردن فرآیند تولید رادیکال‌های آزادی است که مسؤول تولید و ادامه فرآیند سوختن می‌باشند [۴].

مواد تأخیرانداز آتش هالوژنی و فسفردار درکنار تمام مزیت‌هایی همچون قیمت ارزان و تنوع ترکیبات، دارای مشکلاتی نیز هستند که مهمترین آنها سمی بودن و مشکلات زیست محیطی می‌باشد. از این رو استفاده از این ترکیبات در کشورهای پیشرفته ممنوع شده است و به عنوان جایگزین آنها به طور گسترده از ترکیبات تأخیرانداز آتش غیرآلی استفاده می‌کنند [۵]. هیدروکسیدهای فلزی گسترده‌ترین گروه مواد تأخیرانداز آتش را که امروزه به صورت تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند، تشکیل می‌دهند. این مواد به تنهایی و یا به همراه مواد تأخیرانداز آتش دیگر میزان بهبودی لازم در خصوصیات آتش‌پذیری را ایجاد می‌کنند [۶]. هیدروکسید آلومینیوم که به نام تری‌هیدرات آلومینا (ATH) نیز شناخته می‌شود، امروزه بیشترین حجم مصرفی را به عنوان ماده تأخیرانداز آتش دارا می‌باشد. این ماده هنگامی که تا

جدول ۱: نسخه حمام‌های عملیات معلق سازی نانوهیدروکسید آلومینیوم.

حمام	نانوهیدروکسید آلومینیوم (گرم)	پراکنده کننده (میلی لیتر)	سیترات سدیم (گرم)	آب مقطر (میلی لیتر)
۱	۵	۱۰	۱۰	۱۰۰
۲	۸	۱۶	۱۶	۱۰۰
۳	۱۲	۲۴	۲۴	۱۰۰



شکل ۱: نمودار عملیات رنگریزی پنبه با رنگزای راکتیو.

۱۰٪ کرینات سدیم و ۱۵٪ نمک با ۲۰:۱ L:G بود تحت عملیات رنگریزی مطابق نمودار نشان داده شده در شکل ۱ قرار گرفتند. نمونه‌های آماده شده توسط میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس هلند مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز عنصری (EDX) نیز توسط همین دستگاه صورت پذیرفت. آزمون خاکستر باقیمانده که در آن نمونه‌ها تا دمای ۶۰۰ °C حرارت داده شده و در این دما به مدت ۲ ساعت باقی ماندند انجام شد. آنالیز حرارتی TGA توسط دستگاه Perkin Elmer مدل Pyris Diamond (SII) با شیب حرارتی ۵ °C/min و آنالیز DSC توسط دستگاه Perkin Elmer مدل DSC 6 Pyris با شیب حرارتی ۱۰ °C/min صورت گرفتند و آزمون اسپکتروفوتومتر انعکاسی توسط دستگاه Color-Eye 7000A ساخت شرکت Gretag Macbeth و تحت منبع نوری D65 و زاویه دید ۱۰° انجام شد که نتایج این آنالیزها در ادامه مورد بحث قرار می‌گیرد.

### ۳- نتایج و بحث

شکل ۲ نشان دهنده تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی با بزرگنمایی ۲۵۰۰ از سطح نمونه پنبه خام می‌باشد.

پس از آماده شدن هر یک از حمام‌ها، ابتدا به مدت ۲۴ ساعت به آن زمان داده شده سپس طی یک فرآیند دنباله‌دار ابتدا به مدت ۳ دقیقه تحت عمل با همزن مافوق صوت Hielscher-UP200 S با توان خروجی ۲۰۰W قرار گرفته و بلافاصله پس از آن بمدت ۱۲ دقیقه تحت عمل با همزن دور بالا با سرعت چرخش ۱۲۰۰۰ rpm قرار می‌گیرد. نکته حائز اهمیت در این مرحله استفاده از حمام یخ در تمام طول مدت عملیات است تا بدین وسیله حرارت ایجاد شده در اثر استفاده از همزن‌های مافوق صوت و دور بالا کنترل شده و در دمای کمتر از ۱۰ °C نگه داشته شود تا از تجمع<sup>۱</sup> نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم جلوگیری شود.

### پوشش‌دهی الیاف با نانو هیدروکسید آلومینیوم: پس از

حصول روش بهینه پراکنده‌سازی، ۳ غلظت مختلف از محلول پراکنده شده نانو هیدروکسید آلومینیوم در آب مقطر شامل ۵٪، ۸٪ و ۱۲٪ وزنی تهیه شد. سپس نمونه‌های پارچه پنبه‌ای به طور جداگانه به روش «پد - خشک شدن - پخت»<sup>۲</sup> مورد عمل با هر کدام از غلظت‌های مختلف ATH قرار گرفتند. در گروه آزمون‌های اول نمونه‌ها یک بار پد شده و سپس در دمای محیط خشک شدند و پس از آن پخت شدند. در گروه آزمون‌های بعدی نمونه‌ها سه بار پد شده و پس از خشک شدن در دمای محیط، پخت شدند. در فرآیندی متفاوت که شامل شکل‌گیری<sup>۳</sup> می‌باشد نمونه‌ها ابتدا در محلول به مدت ۱۰ ساعت پوشش‌دهی شدند و سپس تحت عملیات پد و پخت قرار گرفتند. در تمام آزمون‌ها زمان خشک شدن نمونه‌ها در محیط ۳۰ دقیقه بوده و عملیات پخت به مدت ۵ دقیقه و در دمای ۱۴۰ °C انجام شد.

### رنگریزی: به منظور بررسی اثر پوشش نانو هیدروکسید آلومینیوم

بر رنگ کالای پنبه‌ای، نمونه‌های ۱ گرمی پنبه‌ای توسط رنگزای راکتیو آبی رنگ در حمامی که حاوی ۱٪ ماده رنگزا،

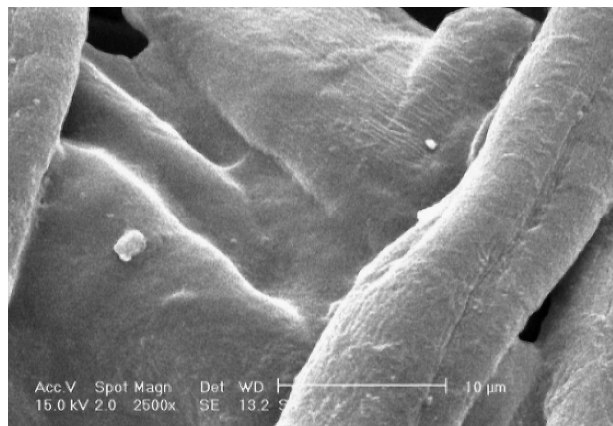
- 1- Agglomeration
- 2- Pad-Dry-Cure
- 3- Formation

فرآیند آنالیز EDX توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی انجام می‌شود و در آن ابتدا نمونه تحت بمباران الکترونی قرار می‌گیرد و سپس امواج X-Ray ساطع شده از سطح نمونه توسط دستگاه مورد آنالیز قرار می‌گیرد. از این روش جهت اندازه‌گیری درصد ترکیبات فلزی قرار گرفته در سطح نمونه استفاده می‌شود. شکل ۴ نشان دهنده آنالیز عنصری الیاف عمل شده با محلول نانو هیدروکسید آلومینیوم به مدت ۱۰ ساعت می‌باشد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که درصد بالایی از ذرات قرار گرفته روی سطح نمونه حاوی عنصر آلومینیوم بوده و دارای پیکی شدید در منحنی می‌باشد. پیک شدید دیگری که در شکل دیده می‌شود مربوط به عنصر طلا می‌باشد که برای پوشش‌دهی نمونه جهت تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی به کار برده شده است.

آزمون خاکستر باقی‌مانده که به منظور اندازه‌گیری نمک‌های معدنی و دیگر مواد غیر آلی در نمونه الیاف می‌باشد در مورد نمونه خام و نمونه‌های سه بار پد شده از هر سه غلظت صورت گرفت. همچنین این آزمایش در مورد حالت‌های مختلف از نمونه ۱۲٪ (۱ بار پد، ۳ بار پد، شکل‌دهی شده و شکل‌دهی شده و شستشو داده شده) نیز انجام شد. میزان درصد خاکستر باقی‌مانده را می‌توان از رابطه ۱ به دست می‌آورد.

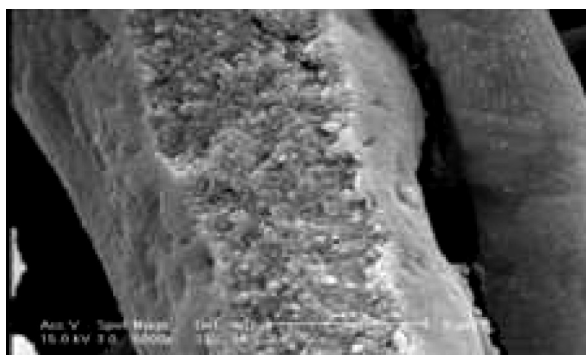
$$\text{Ash Content \%} = \frac{A}{B} \times 100 \quad (1)$$

که در آن A وزن خاکستر به گرم و B وزن نمونه اولیه به گرم می‌باشد. مقادیر مربوط به آزمون خاکستر هر کدام از غلظت‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است میزان خاکستر باقی‌مانده نمونه‌های عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه خام افزایش قابل توجهی یافته است به طوری که این میزان از ۱٫۵٪ در حالت خام به ۱۷٫۵۶٪ در نمونه عمل‌آوری شده با هیدروکسید آلومینیوم با غلظت ۵٪ افزایش یافته است. همچنین با افزایش درصد ماده ضدآتش به کار برده شده، میزان خاکستر باقی‌مانده کالا نیز افزایش یافته است و مقدار خاکستر برای نمونه‌های عمل شده با محلول‌های با غلظت ۸٪ و ۱۲٪ به ترتیب ۲۲٫۱۷٪ و ۳۱٫۰۹٪ افزایش یافته که این خود نشان دهنده افزایش میزان جذب نانو هیدروکسید آلومینیوم به عنوان ماده تأخیرانداز شعله بر روی سطح پارچه پنبه‌ای می‌باشد.



شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه پنبه خام با بزرگنمایی ۲۵۰۰.

همانگونه که در شکل ۲ دیده می‌شود سطح نمونه خام پنبه‌ای صاف بوده و در قسمت‌هایی از آن به طور جزئی ناخالصی‌هایی وجود دارد که فرآیند شستشو به طور کامل این ناخالصی‌ها را جدا نکرده است. در شکل ۳ (الف-ی) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح نمونه‌های عمل شده با غلظت‌های مختلف نانو هیدروکسید آلومینیوم در بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۵۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر دیده می‌شود. تصاویر (۳-الف) و (۳-ب) برترتیب با بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۵۰۰۰ برابر مربوط به نمونه‌های عمل شده با غلظت ۵٪ می‌باشد. همانگونه که مشاهده می‌شود نانوذرات هیدروکسید آلومینیوم بر روی سطح نمونه قرار گرفته و در بزرگنمایی ۵۰۰۰ نحوه تجمع این ذرات و تشکیل لایه‌های چندگانه قابل مشاهده است. این وضعیت در تصاویر (۳-ج) و (۳-د) که متعلق به غلظت ۸٪ نیز مشاهده می‌شود. همچنین در بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ برابر اندازه نانو ذره مشخص شده برابر ۵۶ نانومتر است که نشان از معلق سازی مناسب نانو پودر در محلول دارد. تصاویر (۳-ه) و (۳-و) که بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۵۰۰۰ از نمونه عمل شده با غلظت ۱۲٪ نانو هیدروکسید آلومینیوم می‌باشد، نیز روند تقریباً مشابهی را نشان می‌دهند. با توجه به این تصاویر می‌توان نتیجه گرفت افزایش میزان غلظت نانو هیدروکسید آلومینیوم در حمام موجب افزایش سطح پوشش داده شده از نمونه توسط نانو هیدروکسید آلومینیوم شده است. تصاویر (۳-ز) و (۳-ح) مربوط به نمونه پوشش‌دهی شده توسط نانو هیدروکسید آلومینیوم با غلظت ۱۲٪ می‌باشد که به مدت ۱۰ ساعت عمل‌آوری (formation) شده است. می‌توان در این تصاویر تأثیر افزایش زمان عمل‌آوری در افزایش مقدار و اندازه تجمعات نانوذرات بر روی سطح کالا را مشاهده نمود.



(ب)



(الف)



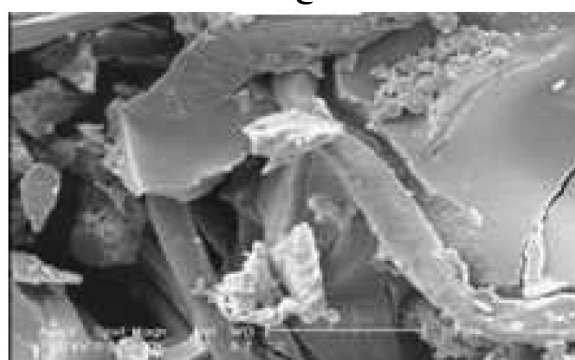
(د)



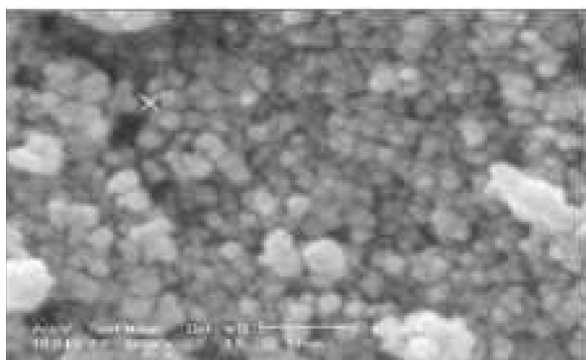
(ج)



(و)



(ه)



(ح)

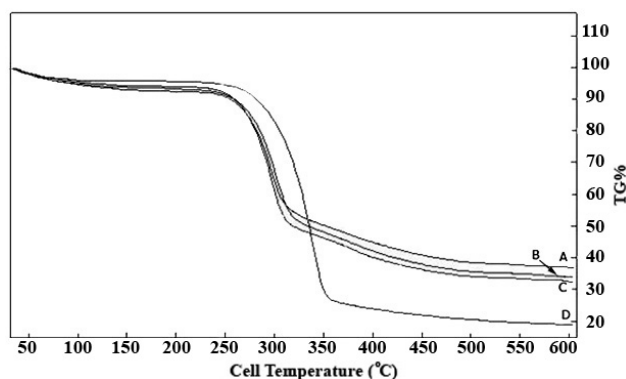


(ز)

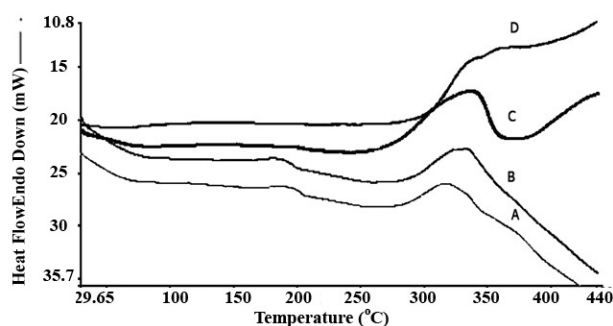
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به نمونه‌های عمل شده با نانوهیدروکسید آلومینیوم (الف، ب، ج، د) با غلظت ۵٪ با بزرگنمایی ۵۰۰ و ۵۰۰۰ برابر، (ج، د) غلظت ۸٪ با بزرگنمایی ۵۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر، (ه، و) غلظت ۱۲٪ با بزرگنمایی ۵۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر، (ز، ح) غلظت ۱۲٪ با بزرگنمایی ۵۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر.

در شکل ۶ مقادیر خاکستر باقی مانده حاصل از نمونه‌های الیاف عمل‌آوری شده با ماده تأخیرانداز آتش (غلظت ۱۲٪) و در شرایط آزمایش مختلف نشان داده شده است. همان‌گونه که دیده می‌شود با افزایش تعداد دفعات پد از ۱ بار به ۳ بار خاکستر باقی مانده از الیاف از ۲۶٫۲۴٪ به ۳۱٫۰۸٪ افزایش یافته که نشان دهنده افزایش رسوب و انباشتگی نانو هیدروکسید آلومینیوم بر روی الیاف پنبه می‌باشد. با افزایش زمان پوشش دهی به ۱۰ ساعت میزان خاکستر باقیمانده به ۳۴٫۲۱٪ افزایش یافت که به وضوح نشان دهنده افزایش کثرت سطحی و تشکیل لایه‌های بیشتر نانو هیدروکسید آلومینیوم بر روی سطح کالا و افزایش وزن نمونه شده است. با شستشوی نمونه پوشش داده شده بمدت ۱۰ ساعت میزان نانو هیدروکسید آلومینیوم باقی مانده بر روی پارچه به ۲۱٫۰۳٪ کاهش یافته است. این امر بیان کننده آن است که کریستال‌هایی که پیوستگی کافی با سطح کالا نداشته‌اند در اثر شستشو از سطح پارچه جدا شده‌اند.

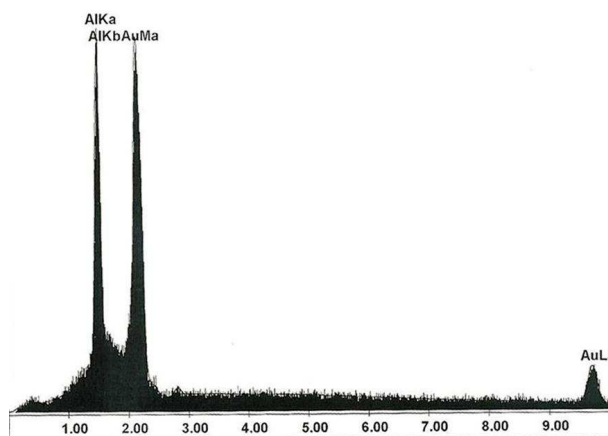
آنالیز حرارتی TGA و DSC نمونه‌های پنبه‌ای عمل شده با تمامی غلظت‌های ۵٪، ۸٪ و ۱۲٪ و همچنین نمونه کالای پنبه‌ای خام در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده است و شامل سه مرحله: آغازین، اصلی و تشکیل خاکستر می‌باشد. دمای حرارت مرتبط، سرعت و



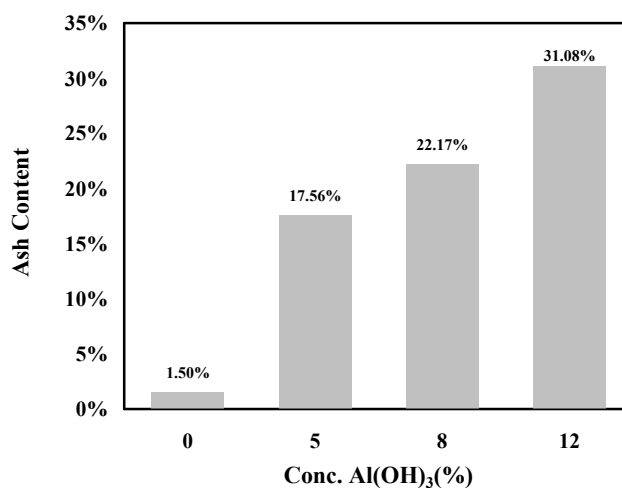
شکل ۷: نمودار TGA نمونه عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم (A) ۱۲٪، (B) ۸٪، (C) ۵٪ و نمونه خام (D).



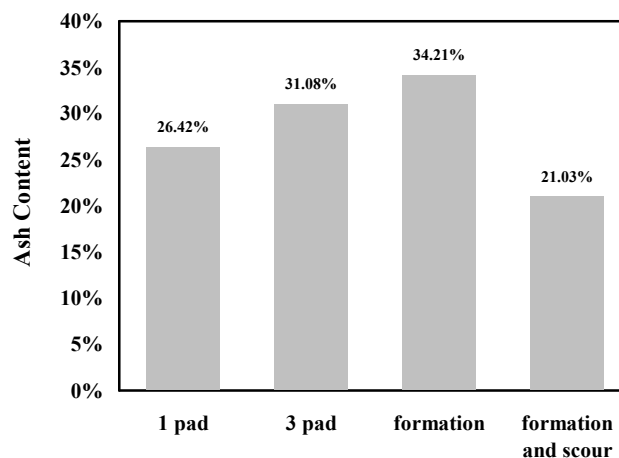
شکل ۸: نمودار DSC نمونه عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم (A) ۱۲٪، (B) ۸٪، (C) ۵٪ و نمونه خام (D).



شکل ۴: آنالیز عنصری (EDX) کالای سلولزی پوشش داده شده با ATH.



شکل ۵: نمودار درصد خاکستر باقی مانده برای غلظت‌های مختلف از نانو هیدروکسید آلومینیوم و همچنین نمونه خام.



شکل ۶: نمودار درصد خاکستر باقی مانده حالت‌های مختلف از غلظت ۱۲٪ نانو هیدروکسید آلومینیوم.

به تجزیه هیدروکسید آلومینوم به آب و اکسید آلومینیوم نسبت داد. تغییر رفتار نمونه‌ها در محدوده دمایی بالا (مرحله تشکیل خاکستر) را می‌توان به افزایش غلظت نانو هیدروکسید آلومینیوم بر روی سلولز نسبت داد. نکته قابل توجه در منحنی DSC در مورد کاهش مساحت پیک‌های گرمازا با افزایش غلظت مصرفی نانو هیدروکسید آلومینیوم می‌باشد. این امر به دلیل افزایش سطح پوشش داده شده از نمونه پنبه‌ای توسط نانو هیدروکسید آلومینیوم با افزایش غلظت و در نتیجه آن تشکیل لایه محافظ گسترده‌تری از خاکستر و اکسید آلومینیوم در اثر تجزیه آن می‌باشد که موجب کاهش تخریب در ساختمان پلیمری پنبه می‌شود. همین‌طور بایستی به تفاوت رفتار در قسمت انتهایی منحنی DSC نمونه‌های عمل‌آوری شده با غلظت‌های ۸٪ و ۱۲٪ با سایر نمونه‌ها توجه نمود که با نتایج به دست آمده از آزمون سوختن ۴۵ درجه هماهنگی خوبی دارد. در آزمون سوختن ۴۵ درجه تمامی طول ۱۲٫۵ cm نمونه پنبه عمل نشده ظرف مدت ۱۵٫۳ ثانیه به طور کامل سوخت لیکن نمونه‌های پنبه‌ای پوشش داده شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم رفتار متفاوتی نشان دادند. نمونه عمل‌آوری شده با غلظت ۵٪ نانو هیدروکسید آلومینیوم پس از گذشت ۳٫۱۲ ثانیه و سوخته شدن ۸٫۴۵ cm از طول آن خاموش شد. این مقدار برای نمونه عمل‌آوری شده با غلظت ۸٪ بهبود یافت به طوری که نمونه پس از گذشت ۱٫۸۷ ثانیه و سوخته شدن ۵٫۱۳ cm از طول آن خاموش گردید. نمونه عمل‌آوری شده با غلظت ۱۲٪ نانو هیدروکسید آلومینیوم در مدت زمان استاندارد تماس شعله با نمونه پارچه‌ای آتش نگرفت. به طور خلاصه تفاوت عملکرد کالای سلولزی عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم به وضوح در نمودارهای TGA و DSC مشهود است که نشان‌دهنده موفقیت فرآیند دیرسوز نمودن کالای پنبه‌ای می‌باشد. نتایج مربوط به این آزمون‌ها در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲: نتایج مربوط به آزمون‌های TGA و DSC نمونه‌ها.

مساحت پیک‌های نمونه	دمای آغاز مرحله اصلی تخریب (°C)	کل وزن کاسته شده (%)	گرمازای منحنی DSC (cm <sup>2</sup> )**
عمل‌آوری نشده	۲۸۰	۸۰٫۱	-----
عمل‌آوری شده با غلظت ۵٪	۲۳۵	۶۷٫۱	۳۰٫۴
عمل‌آوری شده با غلظت ۸٪	۲۳۵	۶۵٫۲	۱۵٫۲
عمل‌آوری شده با غلظت ۱۲٪	۲۳۵	۶۲٫۶	۹٫۵

\* از آزمون TGA؛ \*\* از آزمون DSC

میزان وزن از دست رفته در هریک از مرحله‌ها از نمودار TGA قابل تشخیص است. نمودار D متعلق به نمونه پنبه خام می‌باشد که در مرحله آغازین آن که تقریباً قبل از دمای ۲۶۰ °C می‌باشد مهمترین تغییرات ایجاد شده در الیاف، بعضی از خصوصیات فیزیکی و همچنین مقدار کمی کاهش وزن می‌باشد. در این مرحله بیشتر آسیب‌های وارده به الیاف سلولزی در بخش بی‌شکل ساختمان پلیمری آن می‌باشد. مرحله اصلی در محدوده دمایی ۲۸۰-۳۵۰ °C صورت می‌گیرد که طی آن تخریب شدیدی در نمونه رخ داده و بیش از ۷۰٪ از وزن نمونه در اثر از دست رفتن آب پنبه و همچنین اکسیداسیون و تشکیل حجم عظیمی از گازهای اشتعال‌پذیر، کاهش می‌یابد. بیشترین تخریب در این مرحله در بخش کریستالی ساختمان پلیمری الیاف پنبه رخ می‌دهد. منحنی DSC نمونه پنبه خام نیز روند مشابهی را طی کرده و در همین محدوده پیک گرمازای شدیدی را با ماکزیمم ۳۳۵٫۷ °C نشان می‌دهد که در نهایت بسمت تخریب نمونه پیش می‌رود. مرحله تشکیل خاکستر در محدوده حرارتی ۴۱۰-۶۰۰ °C رخ می‌دهد و طی آن در حدود ۱۰٪ از وزن نمونه کاسته می‌شود که ناشی از اکسید شدن باقی مانده‌های کربنی تشکیل شده در مرحله قبل می‌باشد و در نهایت در حدود ۱۰٫۸۰٪ از وزن اولیه نمونه کاسته می‌شود.

نمودار TGA نمونه‌های سلولزی عمل‌آوری شده با ماده تأخیرانداز شعله (A,B,C) نیز مشابه نمونه خام می‌باشد با این تفاوت که مرحله دوم تجزیه در محدوده دمایی پایین‌تری (۲۶۰-۳۲۰ °C) آغاز می‌شود. این تغییر رفتار حرارتی را می‌توان به وجود ماده تأخیرانداز شعله نانو هیدروکسید آلومینیوم نسبت داد که در دمای حدود ۲۲۰ °C به اکسید آلومینیوم و آب تجزیه می‌شود و در نتیجه آزاد شدن آب در این دما کاهش جزئی وزن در نمونه‌های عمل‌آوری شده در مقایسه با نمونه خام صورت می‌گیرد. در ادامه با تشکیل لایه‌ای محافظ از اکسید آلومینیوم بر روی سطح کالا میزان کاهش وزن نمونه‌ها کمتر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷ نیز دیده می‌شود میزان وزن از دست رفته تمامی نمونه‌های عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده کاهش چشمگیری یافته است. همچنین با افزایش میزان غلظت ماده ضد آتش مصرفی این میزان از دست رفتن وزن کاهش می‌یابد.

نتایج DSC نمونه‌های خام و عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم تأیید کننده نتایج TGA می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود رفتار گرماسنجی نمونه‌های عمل‌آوری شده با تأخیرانداز آتش با نمونه خام متفاوت است. با افزایش میزان غلظت نانو هیدروکسید آلومینیوم تغییرات رفتار نمونه‌ها خصوصاً در ناحیه دمایی کمتر از ۲۰۰ °C (مرحله اول: آغازین) و محدوده دمایی ۳۰۰-۳۵۰ °C (مرحله اصلی) به وضوح مشاهده می‌شود. همچنین در مرحله اصلی جابجایی صورت گرفته در پیک‌های گرمازا در نمونه‌های عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده را می‌توان

اختلاف رنگ ( $\Delta E^*$ ) مربوط به نمونه ۵٪ یک بار پد شده و کمترین مقدار آن مربوط به نمونه ۱۲٪ یک بار پد شده می‌باشد.

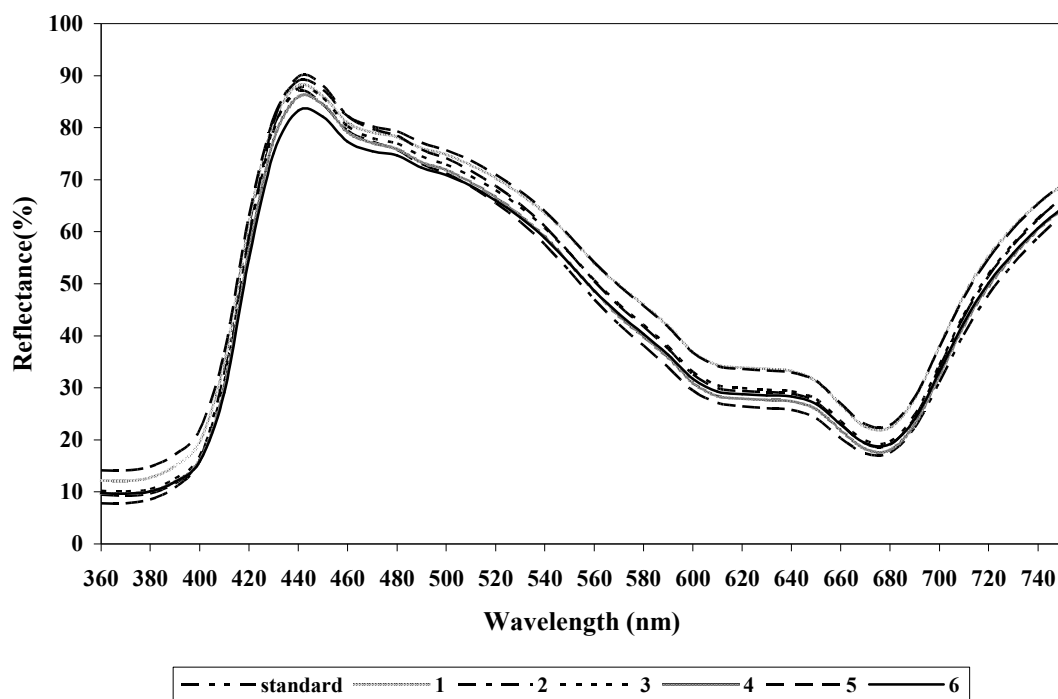
شکل ۹ منحنی تغییرات انعکاس نمونه‌ها در ناحیه مرئی رنگ می‌باشد، بیشترین میزان انعکاس در طول موج ۴۴۰ نانومتر و کمترین میزان انعکاس در طول موج ۶۸۰ نانومتر رخ می‌دهد.

نمودار انعکاسی نمونه‌ها هم نشان دهنده آن است که منحنی نمونه‌های عمل شده در مقایسه با نمونه عمل نشده تغییر خاصی نکرده و تقریباً منحنی‌ها بر روی یکدیگر منطبق هستند. همانگونه که از شکل ۹ مشخص است پوشش هیدروکسید آلومینیوم تأثیر قابل ملاحظه‌ای در طیف انعکاسی نمونه نداشته و  $\lambda_{max}$  ثابت باقی مانده است. لذا رنگ کالا در اثر اعمال پوشش تغییر نمی‌کند.

همانگونه که از نتایج آزمون اسپکتروفوتومتر انعکاسی مشخص است، نانو هیدروکسید آلومینیوم پوشش داده شده بر سطح نمونه‌های رنگ‌رزی شده تأثیر نامطلوبی بر رنگ آنها نداشته و در اکثر موارد مؤلفه‌های رنگی آنها مشابه نمونه پوشش داده نشده می‌باشد.

با توجه به اینکه اغلب عملیات تکمیلی بر روی پارچه‌ها پس از عملیات رنگ‌رزی صورت می‌گیرد تعدادی از نمونه‌ها ابتدا با رنگ‌زای آبی راکتیو C.I. Blue 21 رنگ‌رزی شدند و سپس توسط نانو هیدروکسید آلومینیوم مورد پوشش‌دهی قرار گرفتند پس از آن نمونه‌ها تحت آزمون اسپکتروفوتومتری انعکاسی قرار گرفتند تا اثر نانو هیدروکسید آلومینیوم بر رنگ کالا بررسی شود که نتایج مربوط به این آزمون در جدول ۳ نشان داده شده است.

همانگونه که در جدول ۳ دیده می‌شود سطح روشنایی ( $L^*$ ) نمونه‌های پوشش داده شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه پوشش داده نشده به میزان کمی افزایش یافته است. با افزایش غلظت مصرفی از نانو هیدروکسید آلومینیوم میزان  $L^*$  تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. مقادیر  $a^*$  و  $b^*$  نمونه‌ها حاکی از آن است که تمامی نمونه‌ها در ناحیه سبز-آبی قرار دارند و با اعمال نانو هیدروکسید آلومینیوم به میزان ۵٪ سبزی نمونه‌ها اندکی کمتر شده است ولی در مورد سایر غلظت‌ها تفاوت معنی‌داری دیده نمی‌شود. همچنین مقدار آبی ( $b^*$ ) در نمونه عمل‌آوری شده با ۵٪ نانو هیدروکسید آلومینیوم نیز کاهش جزئی یافته است. بیشترین میزان



شکل ۹: منحنی تغییرات انعکاس نسبت به طول موج نمونه‌های عمل‌آوری شده با نانو هیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه عمل‌آوری نشده.



جدول ۳: مقادیر مؤلفه‌های رنگی نمونه‌های رنگ‌گری شده و سپس پوشش داده شده با نانوهیدروکسید آلومینیوم در مقایسه با نمونه پوشش داده نشده.

نمونه	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
پوشش داده نشده	۷۶,۷۶	-۱۸,۶۱	-۲۳,۷۵	-----
۱ بار پد شده	۸۰,۲۶	-۱۶,۸۳	-۱۹,۰۳	۶,۱۴
۳ بار پد شده	۸۰,۴۰	-۱۷,۰۹	-۱۹,۶۲	۵,۷۲
۱ بار پد شده	۷۸,۶۹	-۱۸,۴۲	-۲۲,۱۳	۲,۵۳
۳ بار پد شده	۷۸,۵۵	-۱۸,۰۲	-۲۱,۰۳	۳,۳۱
۱ بار پد شده	۷۷,۵۲	-۱۸,۹۰	-۲۱,۷۴	۲,۱۷
۳ بار پد شده	۷۷,۴۶	-۱۸,۵۸	-۲۰,۲۷	۳,۵۵

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوشی و همچنین آنالیز EDX نشان دهنده قرار گرفتن مقادیر زیاد از نانو ذرات هیدروکسید آلومینیوم بر سطح کالای پنبه‌ای می‌باشد که با افزایش غلظت نانو هیدروکسید آلومینیوم میزان سطح پوشش داده کالا نیز افزایش یافت. آزمون خاکستر باقی‌مانده نیز این نتایج را تأیید می‌نماید. همچنین نتایج آزمون TGA و DSC نشان داد که نانو هیدروکسید آلومینیوم، به عنوان یک ماده دیرسوز کننده شعله دوستدار محیط زیست، بخوبی توانایی افزایش مقاومت حرارتی الیاف

سلولزی را داشته و این خصوصیت با افزایش غلظت ماده مصرفی افزایش می‌یابد. آزمون اسپکتروفوتومتر انعکاسی نیز نشان داد پوشش‌دهی الیاف سلولزی رنگ‌گری شده توسط نانو هیدروکسید آلومینیوم تأثیر چشمگیری بر رنگ نمونه نداشته است.

#### تقدیر و تشکر

از مسؤولین باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب که حمایت‌های لازم جهت انجام این تحقیق را به عمل آوردند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

#### ۵- مراجع

1. M. Kohler, W. Fritzsche, Nanotechnology-An Introduction to Nanostructuring Techniques. (2004), 1-12.
2. J. Gordon Cook, Handbook of Textile Fibers. Part I. Natural Fibers, Merrow Publishing Co. Ltd., 1968.
3. H. Pelc, Ed. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-Vch, 36, 2003, 86-89.
4. S. Nakanishi, F. Masuko, K. Hori, T. Hashimoto, Pyrolytic gas generation of cotton cellulose with and without flame retardants at different stages of thermal degradation: effect of nitrogen, phosphorus, and halogens. *Tex. Res. J.* 70(2000), 574-583.
5. B. K. Candela, A. R. Herrick's, D. Price, G. V. Coleman, Flame retardant treatments of cellulose and their influence on the mechanism of cellulose pyrolysis. *J. Micromole. Sic. Rev. Micromole. Chem. Phys.* 36(1996), 721-794.
6. G. Camino, G. Nelson, Fire retardant polymeric materials. ACS, 1995, 461.
7. K. Daimatsu, H. Sugimoto, Y. Kato, E. Nakanishi, K. Inomata, Y. Amekawa, K. Takemura, Preparation and physical properties of flame retardant acrylic resin containing nano-sized aluminum hydroxide. *Polym. Degrad. Stab.* 92(2007), 1433-1438.