دراسة تشكيل أوكسيد النحاس النانوي واستخدامه في معالجة الأقمشة القطنية

م. هدى شروف[1] د. م. زياد سفور [2]

1–طالبة دكتوراه–قسم هندسة الغزل والنسيج–كلية الهندسة الكيميائية والبترولية–جامعة البعث

2–أستاذ مساعد–قسم هندسة الغزل والنسيج–كلية الهندسة الكيميائية والبترولية–جامعة البعث

ملخص البحث

استخدمت تقنية النانو في المعالجة النهائية للمنسوجات لإضفاء وظائف جديدة أكثر تعقيداً على الركائز النسيجية. استخدمت الجسيمات النانوية المعدنية على نطاق واسع في مجموعة متنوعة من المجالات نظراً لمزاياها الكيميائية والفيزيائية المميزة للتطبيقات المحتملة، مثل الخلايا الشمسية والإلكترونيات والتحفيز الضوئي. يعد أوكسيد النحاس أحد أكاسيد المعادن الأكثر دراسة لما يتمتع به من خصائص كيميائية، ضوئية، ومغناطيسية مثيرة للاهتمام.

ترتكز هذه الدراسة إلى شقين هما تحضير أوكسيد النحاس النانوي ومن ثم استخدامه في المعالجة النهائية للقماش القطني. تم تحضير أوكسيد النحاس النانوي باستخدام تقنية السول–جل، بدءاً من كبريتات النحاس المائية. ثم استخدم الأوكسيد المحضر في المعالجة النهائية للقطن بهدف إكساب العينات المعالجة بعض الخصائص الوظيفية.

قيست أبعاد الجسيمات النانوية (على العينات المعالجة) باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (SEM) وبرنامج (ImageJ). تبين أن متوسط أبعاد الجسيمات المحضرة هو (312.4, 470.8, 1295.8 nm) من أجل (PVA, PVP, CMC) والتي استخدمت كمادة رابطة، على الترتيب. كما أظهرت الاختبارات أن الأقمشة المعالجة بأوكسيد النحاس النانوي تمتلك مقاومة للأشعة فوق البنفسجية، حيث أبدت العينات المعالجة نفوذية قريبة من الصفر في المجال(200–400 nm). كما أن العينات المعالجة تتمتع بناقلية جيدة للتيار الكهربائي وخاصة تلك المعالجة ب(PVA) إضافة إلى الأوكسيد النانوي.

الكلمات المفتاحية: أوكسيد النحاس، جسيمات نانوية، تقنية السول–جل، مقاومة الأشعة فوق البنفسجية، التوصيل الكهربائي.

Study the Synthetic of Copper Oxide Nanoparticles and Using it in Cotton Fabric Finishing

Abstract

Nanotechnology has been used in the finishing of textiles to impart new, more complex functions to textile substrates. Metal nanoparticles have been widely used in a variety of fields due to their distinct chemical and physical advantages for potential applications, such as solar cells, electronics, and photocatalysis. Copper oxide is one of the most studied metal oxides because of its interesting chemical, optical, and magnetic properties.

This study is based on two aspects, namely the preparation of nano-copper oxide and then using it in the treatment of cotton fabric. Nano-copper oxide was prepared using the sol-gel technique, starting with copper sulfate pentahydrate. Then the prepared oxide was used in the finishing of cotton in order to give the treated samples some functional properties.

The dimensions of the nanoparticles (on the treated samples) were measured using a scanning electron microscope (SEM) and (ImageJ) software. It was found that the average dimensions of the prepared particles are (312.4, 470.8, 1295.8 nm) for (PVA, PVP, CMC), used as adhesives on fabrics, respectively. The tests also showed that the fabrics treated with copper oxide nanoparticles have resistance to ultraviolet radiation, as the treated samples showed a permeability close to zero in the field (200-400 nm). Also, the treated samples have good electrical conductivity, especially those treated with

Keyword: Copper Oxide, Nanoparticles, Sol–gel technology, UV–blocking, electrical conductivity.

1-مقدمة:

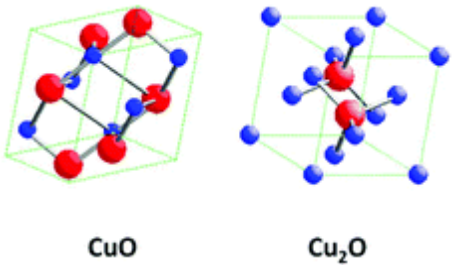
نظرًا للاستخدام الواسع للأقمشة القطنية في الحياة اليومية، فقد جذب دمج الخصائص الوظيفية الجديدة في الأقمشة القطنية اهتماماً خاصاً. إذ تساهم الخصائص الكامنة في الأقمشة القطنية مثل قابلية البلل، والمسامية، والمرونة، والامتصاص، وقابلية التحلل البيولوجي في تكامل وظائف متعددة مثل صد الأشعة فوق البنفسجية، مقاومة البكتيريا، التنظيف الذاتي، الاستشعار الحيوي، وخصائص الناقلية الكهربائية والمنسوجات الذكية مع العديد من التطبيقات العملية.

1-1-أوكسيد النحاس:

تعد أكاسيد المعادن الانتقالية فئة مهمة من أشباه الموصلات وقد تمت دراستها بشكل مكثف بسبب خصائصها المميزة للتطبيقات المحتملة، مثل الخلايا الشمسية والإلكترونيات والتحفيز الضوئي. من بين أكاسيد المعادن الانتقالية، جذبت أكاسيد النحاس اهتماماً كبيراً نظراً لخصائصها الكيميائية الضوئية والمغناطيسية الضوئية المثيرة للاهتمام [5].

أوكسيد النحاس هو نصف ناقل من النوع (p-type) مجاله المحظور (2.17 eV) [8].

يوجد على شكل نوعين من الأكاسيد المستقرة في الطبيعة، كما في الشكل (1): أحدهما هو أكسيد النحاسي (cuprous) (Cu_2O)، والآخر هو أكسيد النحاس (cupric) (CuO). كلا الأكسيدين يختلفان عن بعضهما في الخصائص الفيزيائية والكيميائية [1]. إذ تزيد الظروف الغنية بالأوكسجين من الموصلية، بينما تؤدي الظروف الغنية بالنحاس إلى انخفاض الموصلية [8].



الشكل (1) أشكال أوكسيد النحاس

يمكن أن تعزز البنية النانوية لأوكسيد النحاس (Cu_xO) أداء هذه المادة الوظيفية المهمة وتزويدها بخصائص فريدة لا توجد في شكلها الكتلي (bulk) أو غير النانوي [9].

1-2-طرق الحصول على أوكسيد النحاس النانوي:

هناك طريقتين للحصول على الجسيمات النانوية وهما (top-down) و(bottom-up). يشير مصطلح (top-down) إلى طريقة تحطيم ميكانيكية للمادة الخام (مثل الاستئصال بالليزر وتقنيات الطحن الكروي عالي الطاقة). أما في طريقة (bottom-up) تتركب الجزيئات بطرق كيميائية (مثل السول-جل، الكهروحرارية، الترسيب المشترك وعمليات المستحلب الدقيق) [3]،[7] .

يتم الحصول على جسيمات أوكسيد النحاس النانوية باستخدام نترات النحاس، كبريتات النحاس، كلور النحاس و أسيتات النحاس كبوادئ [4].

استخدمت طرق مختلفة للحصول على أكاسيد النحاس النانوية مثل استخدام القوالب، والمساعدة بالميكروويف، والتحلل الحراري والتفاعلات الصوتية والتفاعلات الحرارية المائية إضافة إلى تقنية السول جل [5].

جذبت تقنية السول-جل التي تحدث في وسط مائي اهتمامًا متزايدًا بتعديل المواد القائمة على النسيج لنقل وظائف جديدة للأقمشة القطنية. إذيسمح علم السول جل بتحضير وترسيخ عدد كبير من معلقات أكاسيد المعادن. تتضمن عملية السول جل تكوين محلول غرواني (sol) من مواد كيميائية مختارة تعمل بمثابة بوادئ من أجل الحصول على (gel) إما من الجسيمات المنفصلة أو الشبكات المتصلة. أثناء عملية التجلتن (عملية التعتيق) يمكن أن تحدث أشكال مختلفة من عمليات التحلل المائي والتكثيف المتعدد [9].

1-3-مجالات تطبيق أوكسيد النحاس في المنسوجات:

وجدت الجسيمات النانوية لأوكسيد النحاس (NPs CuO) مجموعة متنوعة من التطبيقات في مختلف المجالات مثل المكثفات الفائقة والموصلات الضوئية والسوائل النانوية والخلايا الكهروضوئية ووسائط التخزين المغناطيسية والغاز وأجهزة الاستشعار الحيوية والخلايا الشمسية [1]. بالإضافة إلى مستشعرات الغاز (Gas sensing)، ومستشعرات وجود الأشعة فوق البنفسجية [10]، والقماش الموصل للكهرباء المعالج باستخدام أوكسيد النحاس والبولي أنيلين [6]. وقد جذبت الخصائص المضادة للميكروبات لـ Cu_xO، ولا سيما CuO، اهتماماً بحثياً متزايداً إذ يتمتع CuO ذو البنية النانوية بفعالية مضادة للمكورات العنقودية الذهبية والإشريكية القولونية [9].

2-هدف البحث:

تحضير جسيمات نانوية من أوكسيد النحاس وتطبيقها على القماش القطني بغرض الحصول على خصائص وظيفية مثل التوصيل الكهربائي ومقاومة الأشعة فوق البنفسجية.

3-خطة البحث:

يتضمن إجراء البحث المراحل الأساسية التالية:

1. تجهيز العينات القطنية.
2. تحضير جسيمات أوكسيد النحاس النانوية.
3. تحضير محلول المعالجة (الإنهاء).
4. تطبيق المعالجة على العينات القطنية.
5. إجراء الاختبارات ومناقشة النتائج.

4-الأجهزة والأدوات المستخدمة في البحث:

1. ميزان حساس (دقة الجهاز 0.001g).
2. ميزان حرارة زئبقي (300^oC).
3. سخان مخبري مع خلاط مغناطيسي.
4. حمام الأمواج فوق الصوتية.
5. فرن تجفيف.

5-المواد المستخدمة في البحث:

1. قماش قطني خام تركيبه النسيجي سادة (1/1) وزن المتر المربع ($182 g/m^2$).
2. كبريتات النحاس المائية ($CuSO_4.5H_2O$).
3. هيدروكسيد الصوديوم ($NaOH$).
4. بوليميرات (PVA, PVP, CMC)، استخدمت كمواد رابطة.
5. ماء مقطر.

6-التجارب:

6-1-تجهيز القماش القطني:

تجري عملية التبييض والتجهيز في حمام واحد باستخدام ماءات الصوديوم (3%) والماء الأوكسجيني (10%) وتشمل عملية التجهيز نزع النشاء وزيادة ترطيب القماش وبالتالي تقبل القماش للمعالجة الكيميائية.

6-2-تحضير جسيمات أوكسيد النحاس النانوية:

يحضر أوكسيد النحاس النانوي بواسطة تقنية السول-جل باستخدام كبريتات النحاس المائية كمادة بادئة وماءات الصوديوم كمادة مرجعة والماء المقطر كمذيب، وفق الطريقة المذكورة في المرجع [2]. بعد أن يتم الحصول على الراسب يغسل عدة مرات بالماء المقطر، ثم يجفف باستخدام فرن التجفيف عند ($200\ ^oC$) لمدة 6 ساعات.

6-2-تحضير محلول المعالجة:

استخدمت بوليمرات مختلفة-بولي ڤينيل الكحول (PVA)، بولي ڤينيل البيروليدون (PVP) وكربوكسي ميتيل السيللوز (CMC)-كمواد لاصقة لربط الأوكسيد النانوي على سطح القماش المعالج، وذلك بغرض تحسين ارتباط الأوكسيد النانوي على سطح القماش، وبالتالي زيادة ثباتية الأكاسيد اتجاه الغسيل والاستخدام اللاحق.

المحلول (A): يحضر المحلول البوليميري (1%) بدايةً بإذابة البوليمير في ماء مقطر باستخدام الخلاط المغناطيسي، ويترك لمدة 3 ساعات عند ($60\ ^oC$) مع استمرار التحريك والتسخين.

المحلول (B): يحضر معلق الأوكسيد النانوي بإضافة أوكسيد النحاس النانوي إلى الماء المقطر ويشتت باستخدام حمام الأمواج فوق الصوتية، لمدة 2 ساعة عند درجة حرارة الغرفة [1]. من ثم يضاف معلق الأوكسيد (B) إلى محلول البوليمير (A) تدريجياً عند ($60\ ^oC$) ويحرك بالخلاط المغناطيسي لمدة ساعة.

6-3-تطبيق محلول المعالجة على العينات القطنية:

تغمر العينات القطنية في المحاليل السابقة وفق الترتيب الموضح في الجدول (1). حيث توضع العينات ومحلول الغمر ضمن حمام الأمواج فوق الصوتية لمدة (30 min) عند درجة

حرارة الغرفة. ثم ترفع العينات وتعصر باستخدام الفولار، تجفف في الفرن عند (80 ^{o}C) لمدة (10 min) وتعتق عند (100 ^{o}C) لمدة (5 min).

الجدول (1)

رقم العينة	محلول المعالجة
1	غير معالجة
2	Nano-CuO+PVA
3	Nano-CuO+PVP
4	Nano-CuO+CMC

7-الاختبارات:

7-1-فحص العينات المعالجة باستخدام المجهر الإلكتروني:

تم توصيف الجسيمات النانوية التي حصلنا عليها باستخدام المجهر الالكتروني الماسح (Scanning Electron Microscope) والذي يشار له اختصاراً بـ SEM حيث تم تحديد قطر الجسيمات النانوية باستخدام برنامج imagej. وقد قمنا بتحليل البعض من العينات على المجهر الالكتروني الماسح الموجود في هيئة الطاقة الذرية في دمشق ويبين الشكل (1) صورة المجهر الالكتروني الماسح في هيئة الطاقة الذرية (VEGA II XMU).

الشكل (1) المجهر الالكتروني الماسح

7-2-قياس نفوذية الأشعة فوق البنفسجية:

استخدم جهاز سبيكتروفوتومتر (JASCO 530 spectrophotometer). ضمن المجال (200-400) نانومتر وهو مجال الأشعة فوق البنفسجية. حيث يتم باستخدام هذا الجهاز تحديد قيم النفوذية (T%) عند أطوال أمواج مختلفة. الشكل (2)

الشكل (2) جهاز سبيكتروفوتومتر

7-3-قياس ناقلية العينات الكهربائية:

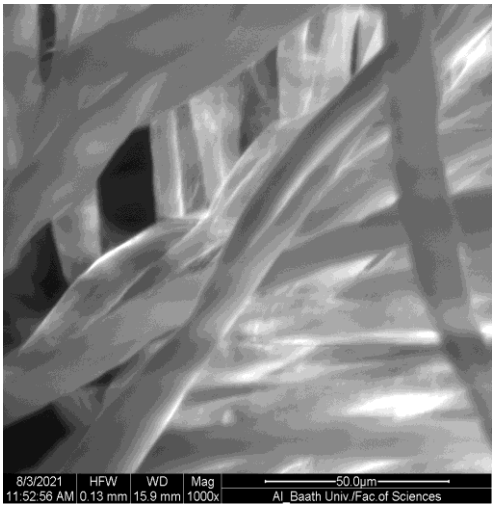
استخدم لهذا الغرض الآفومتر، وهو جهاز متعدد الأغراض يستخدم في ورش الأجهزة الإلكترونية وفي معامل الإلكترونيات. وكلمة (avo) هي اختصار لوحدات قياس المقاومة وقياس الفولت وقياس التيار. وفي الشكل (3) جهاز الآفومتر المستخدم في هذا البحث. حيث يقيس مقاومة كهربائية تصل حتى ثلاثين ميغا أوم وهو يتكون من طرفي قياس، الطرف الأحمر موجب (+) والطرف الاسود سالب (-) ،وبالنسبة لقياس المقاومة نضع المفتاح الدوار على وضعية الأوم (OHMS)، ثم نصل طرفي القياس بالمقاومة التي نريد قياسها.

الشكل (3) مقياس الآفومتر

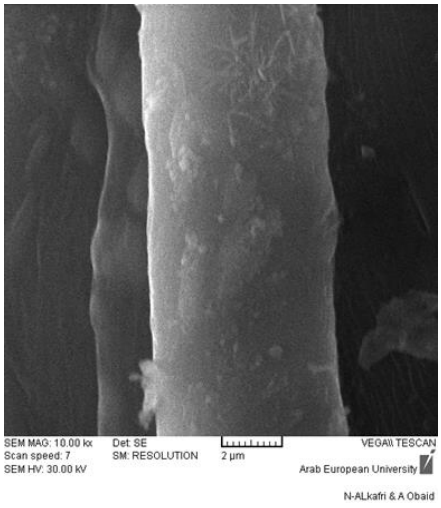
8-النتائج والمناقشة:

8-1-فحص العينات المعالجة باستخدام المجهر الإلكتروني:

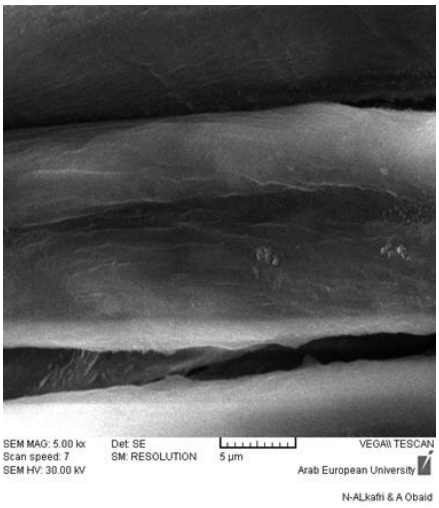
يظهر الشكل (4) عينة قطنية غير معالجة. في حين تظهر الأشكال (5,6,7) صوراً مجهرية باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح للعينات المعالجة بأوكسيد النحاس المحضر بطريقة السول-جل. تظهر الصور توزعاً منتظماً للأوكسيد على سطح الألياف. لكن قياس هذه الجسيمات يختلف من عينة إلى أخرى، وكذلك هناك قياسات مختلفة في العينة الواحدة.



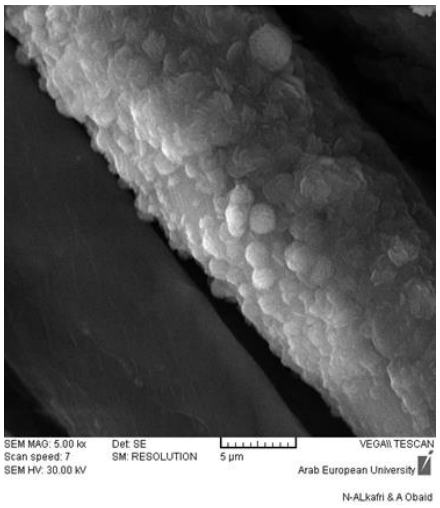
الشكل (4) العينة المرجعية



الشكل (5) العينة (Nano-CuO+PVA)



الشكل (6) العينة (Nano-CuO+PVP)



الشكل (7) العينة (Nano-CuO+CMC)

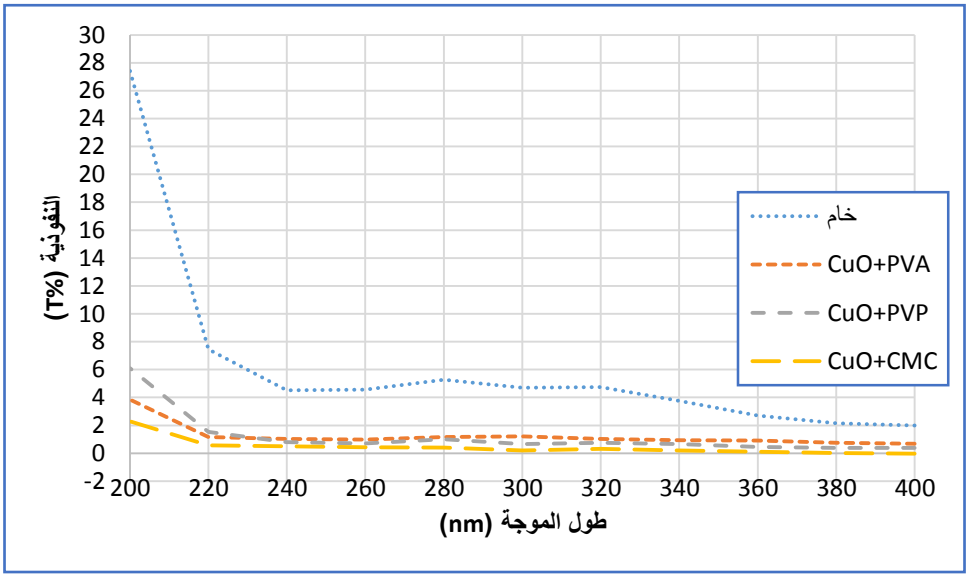
باستخدام برنامج (ImageJ) قيست أقطار هذه الجسيمات وتم حساب متوسط هذه الأقطار. كما هو موضح في الجدول (2). حيث يلاحظ أن العينات المعالجة بأوكسيد النحاس وال(PVA) تمتلك الجسيمات الأصغر قطراً، بينما تتمتع تلك المعالجة ب(PVP) بتوزع أكثر تجانساً للجسيمات على سطح الألياف. في حين أن الجسيمات النانوية لأوكسيد النحاس في العينات المعالجة ب(CMC) هي الأكبر حجماً، قد يعود السبب إلى حدوث ظاهرة التجمع الذاتي.

الجدول (2)

العينة	متوسط أقطار الجسيمات النانوية (nm)	الانحراف المعياري (CV%)
مرجعية	–	–
Nano–CuO+PVA	312.4	0.42
Nano–CuO+PVP	470.8	0.16
Nano–CuO+CMC	1295.8	0.31

8–2–قياس نفوذية الأشعة فوق البنفسجية:

لتحديد مقدار الحماية من الأشعة فوق البنفسجية للعينات المعالجة، قيست نفوذية هذه العينات للأشعة في المجال (200–400 nm) وهو مجال الأشعة فوق البنفسجية. يبين المخطط الموضح في الشكل (8) العلاقة بين طول الموجة ومقدار الأشعة النافذة لمختلف العينات.



الشكل (8) نفوذية الأشعة فوق البنفسجية للعينات المدروسة

يلاحظ من المخطط انخفاض نفوذية العينات المعالجة بأوكسيد النحاس النانوي بشكل ملحوظ مقارنة بالعينة الخام غير المعالجة. كما أن نفوذية هذه العينات قد اقتربت من الصفر، أي أن أوكسيد النحاس قد امتص معظم الأشعة فوق البنفسجية الواردة. أعلى قيمة امتصاص حدثت من قبل العينات المعالجة ب(CMC) ويعود السبب إلى لزوجة هذا البوليمير المرتفعة والتي أدت إلى تشكيل طبقة كثيفة على سطح القماش أدت إلى تعزيز الحماية من الأشعة فوق البنفسجية.

8-3-قياس ناقلية العينات الكهربائية:

لتحديد قدرة العينات المعالجة بأوكسيد النحاس على توصيل الكهرباء، تم قياس المقاومة الكهربائية باستخدام الآفومتر ومن ثم حساب الناقلية الكهربائية وهي مقلوب المقاومة.

نتائج القياس موضحة في الجدول (3). من المعلوم أن العينة القطنية غير المعالجة لا تمتلك خاصية التوصيل الكهربائي. أما العينات المعالجة بأوكسيد النحاس النانوي تمتلك ناقلية كهربائية متقاربة من أجل العينتين المعالجتين ب(PVP) و(CMC)، أعلى ناقلية كانت من أجل (PVA).

الجدول (3)

العينة	الناقلية الكهربائية (S/cm)
1	-
2	0.083
3	0.058
4	0.052

9-الخلاصة:

تم في هذا البحث تحضير أوكسيد النحاس النانوي بطريقة السول جل وطبق على القماش القطني بطريقة (غمر-عصر-تجفيف-تعتيق). تم التحقق من قياس جسيمات النحاس المشكلة بطريقة السول-جل، حيث تبين باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح أنها تتراوح بيت مرتبتي النانو والميكرو تبعاً لنوع البوليمير اللاصق المستخدم. وأجريت الاختبارات اللازمة لتحديد الخواص الوظيفية التي اكتسبتها العينات القطنية نتيجة معالجتها بهذا الأوكسيد بالإضافة إلى البوليمرات اللاصقة. أظهرت الاختبارات أن الأقمشة المعالجة بأوكسيد النحاس

النانوي مقاومة للأشعة فوق البنفسجية، حيث أبدت العينات المعالجة نفوذية قريبة من الصفر في مجال الأشعة فوق البنفسجية. كما أن العينات المعالجة تتمتع بناقلية جيدة للتيار الكهربائي وخاصة تلك المعالجة ب(PVA) إضافة إلى الأوكسيد النانوي. نستنتج مما سبق أن المعالجة النهائية بأوكسيد النحاس النانوي تكسب الأقمشة القطنية خصائص وظيفية جديدة مثل مقاومة الأشعة فوق البنفسجية والتوصيل الكهربائي. ويحدد مجال التطبيق النهائي المادة اللاصقة المناسبة، إذ يجب استخدام (PVA) عندما يتطلب التطبيق قماش ناقل للتيار الكهربائي، بينما يمكن (CMC) عندما تكون الأهمية الأكبر لصد الأشعة فوق البنفسجية.

10-المقترحات:

1. دراسة استخدام تراكيز مختلفة من كل من أوكسيد النحاس والبوليمير اللاصق.
2. دراسة استخدام أكاسيد معدنية أخرى مثل أوكسيد الحديد والألمينيوم.
3. دراسة استخدام بوليمرات ناقلة بدلاً من استخدام البوليميرات اللاصقة المذكورة في هذا البحث.
4. دراسة تطبيق هذه الأقمشة في أقمشة الخيام والخلايا الشمسية.

11-المراجع:

1 Aslam, M., Kalyar, M. A., & Raza, Z. A. (2021). Fabrication of nano-CuO-loaded PVA composite films with enhanced optomechanical properties. Polymer Bulletin, 78(3), 1551-1571.

2 Hasnidawani, J. N., Azlina, H. N., Norita, H., Bonnia, N. N., Ratim, S., & Ali, E. S. (2016). Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. Procedia Chemistry, 19, 211-216.

3 Jadoun, S., Verma, A., & Arif, R. (2020). Modification of Textiles via Nanomaterials and Their Applications. Frontiers of Textile Materials: Polymers, Nanomaterials, Enzymes, and Advanced Modification Techniques, 135-152.

4 Li, M., Ding, K., Li, Z., & Qingxuan, Z. (2017). Direct Precipitation Method of Nano-CuO. In MATEC Web of Conferences (Vol. 108, p. 02003). EDP Sciences.

5 Nguyen, T. H., Nguyen, T. L., Ung, T. D. T., & Nguyen, Q. L. (2013). Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO2 photocatalysts. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 4(2), 025002.

6 Sharaf, S., Farouk, A., & El-Hady, M. M. (2016). Novel conductive textile fabric based on polyaniline and CuO nanoparticles. Int. J. PharmTech Res, 9, 461-472.

7 Temesgen, A. G., Turşucular, Ö. F., Eren, R., & Ulcay, Y. (2018). Novel Applications of Nanotechnology in Modification of Textile Fabrics Properties and Apparel. Int. J. Adv. Multidiscip. Res, 5(12), 49-58.

8 Tibério, M., Calmeiro, T., Nandy, S., Nunes, D., Martins, R., Fortunato, E., & Deuermeier, J. (2020). Orientation dependence of electrical properties of polycrystalline Cu_2O thin films. Semiconductor Science and Technology, 35(7), 075016.

9 Zoolfakar, A. S., Rani, R. A., Morfa, A. J., O'Mullane, A. P., & Kalantar-Zadeh, K. (2014). Nanostructured copper oxide semiconductors: a perspective on materials, synthesis methods and applications. journal of materials chemistry c, 2(27), 5247-5270.

10 Zulkifli, M. H., Rani, R. A., Saad, N. H., Makhsin, S. R., Mamat, M. H., Mahmood, M. R., & Zoolfakar, A. S. (2019, August). Electrodeposited Cu_2O Microstructure as an Effective Ultraviolet (UV) Sensor Operating at Low Bias Voltages. In 2019 IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM) (pp. 95-98). IEEE.