



افزایش پایداری کالای پشمی در برابر امواج فرابنفش با استفاده از نانو دی اکسید تیتانیوم و بوتان تترا کربوکسیلیک اسید

اسفندیار پاکدل^۱، مجید منتظر^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه نساجی دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران، کدپستی: ۱۴۷۷۸۹۳۸۵۵

۲- استادیار، دانشکده نساجی، قطب علمی هویت یابی نوین در نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۶/۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۸/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۸/۱۲/۲۰

چکیده

یکی از مشکلات کالای پشمی پایداری کم آن در برابر نور و در نتیجه زردی است. روش‌های مختلفی برای کاهش زرد شدن آن مورد توجه قرار گرفته است که یکی از آنها پوشش سطح پشم با ترکیبات جاذب پرتو فرابنفش است. در این تحقیق پارچه پشمی با مقادیر مختلف نانو دی اکسید تیتانیوم و بوتان تترا کربوکسیلیک اسید عمل شده، سپس نمونه‌ها پخت و پس از سه ساعت نوردهی تغییرات رنگی آنها توسط اسپکتروفوتومتر بررسی شده است. نتایج نشان دادند که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تأثیر خوبی در جلوگیری از زرد شدن پشم در مقابل نور فرا بنفش دارند و با توجه به غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم مقدار تأثیر آن متفاوت است.

واژه‌های کلیدی: پشم، زردی و سفیدی، جاذب پرتو فرابنفش، نانو دی اکسید تیتانیوم، عامل شبکه کننده.

Improving the Stability of Wool Fabric Against Ultraviolet Using Nano Titanium Dioxide and Butane Tetra Carboxylic Acid (BTCA)

E. Pakdel¹, M. Montazer^{2*}

¹ Textile Department, Science and Research Branch of Islamic Azad University, Tehran, Iran.

² Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, Center of Excellence in Textile, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Abstract

Photo-yellowing is one of the most important drawbacks for wool fabrics. Different methods have been used for decreasing the yellowing rate. One of them is covering the wool surface by ultraviolet absorbers. In this study wool fabric was treated with nano titanium dioxide and butane tetra carboxylic acid, cured and then irradiated for three hours. Yellowness variations of irradiated samples were detected by a spectrophotometer. The result of this study showed that titanium dioxide was a very suitable UV absorber and its effect depends on concentration. *J. Color Sci. Tech.* 3(2010), 233-241 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Wool, Yellowness and whiteness, UV-absorber, Nano titanium dioxide, Cross-linking agent.

۱- مقدمه

اکسیژن، مقدار رطوبت و آب موجود در پارچه و عملیات قبلی شامل سفیدگری در مقدار زردی پشم مؤثر هستند [۴،۹]. افزایش رطوبت پارچه و خیس بودن آن سبب افزایش زردی پارچه می شود [۱۰، ۹، ۴]. یکی دیگر از عوامل تأثیرگذار مدت زمان پرتودهی است به طوری که در مدت زمانهای کوتاه نوردهی تنها سطح پارچه تأثیر گرفته و با افزایش زمان پرتودهی این تأثیر به عمق لیف نفوذ می کند [۴، ۱۱].

پرتوهای نوری که به سطح زمین می رسند شامل طول موجهایی بین ۲۹۰ تا ۳۰۰ نانومتر است و به سه قسمت عمده فرا بنفش، زیر قرمز و مرئی تقسیم می شود. ناحیه فرا بنفش خود به سه ناحیه تقسیم می شود که عبارتند از UV-A (۳۲۰-۴۰۰)، UV-B (۲۸۰-۳۲۰) و UV-C (۲۰۰-۲۸۰) [۴، ۱۲].

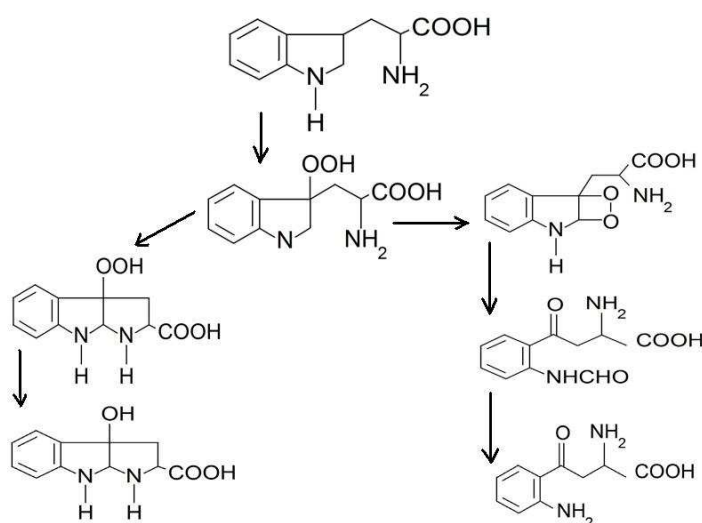
در پشم مناطقی وجود دارند که در شرایط عادی جاذب نور هستند این مناطق جاذب نور، کروموفر^۱ نامیده می شوند [۴، ۲]. وقتی یک کروموفر پرتوهای با انرژی بالا را جذب می کند انرژی حاصل از آن سبب انتقال الکترون به سطوح بالاتر انرژی می شود و مولکول در حالت برانگیخته قرار می گیرد و این انرژی از طریق تغییرات فیزیکی و شیمیایی آزاد می شود [۴].

محصولاتی که از تجزیه نوری آمینو اسیدهای با ساختار پیچیده تولید می شوند عموماً دارای ساختمان ساده ای هستند. در نظریه های گوناگون عامل اصلی زردی پشم اسید آمینه تریپتوفان شناخته شده است [۴، ۹]. این اسید آمینه در برابر پرتوهای فرا بنفش به ترکیبات دیگری تبدیل شده که در شکل ۱ نشان داده شده است.

کاربرد نانو ذرات روی کالای نساجی به منظور استفاده از ویژگی های جدیدی است که این مواد روی کالاها به وجود می آورند [۱]. به طور مثال نمونه های عمل شده با نانو ذرات نقره خاصیت ضد میکروبی از خود نشان داده و نمونه های عمل شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم خاصیت خودتمیزشوندگی و ضد پرتو فرا بنفش و نمونه هایی که با نانو ذرات اکسید روی عمل شده اند خاصیت حفاظت در برابر پرتو فرا بنفش و خاصیت ضد میکروبی را نشان می دهند [۱]. پشم یکی از مهمترین الیاف پروتئینی است که در صنعت نساجی کاربرد دارد و دارای خصوصیات مثبت زیادی است که سایر الیاف از آن بی بهره اند [۲، ۳]. یکی از نکات منفی پشم مقاومت کمی آن نسبت به نور می باشد [۴]. الیاف طبیعی و مصنوعی نسبت به پرتوهای فرا بنفش حساس هستند [۴]. بر اثر پرتودهی تغییرات فیزیکی و شیمیایی زیادی روی سطح پشم رخ می دهد. زردی مهم ترین تغییر ایجاد شده روی پشم بوده و با تغییراتی مانند کاهش مقاومت کششی و تغییر خواص رنگ پذیری همراه است [۲].

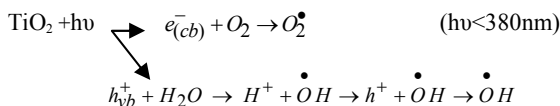
به منظور حفظ بازار منسوجات پشمی دانشمندان در صدد رفع این مشکل برآمدند [۵]. پشم از ثبات نوری کمتری نسبت به پنبه، پلی استر و نایلون برخوردار است [۶]. یکی از روش های بهبود مقاومت و ثبات پشم در مقابل نور به ویژه نور فرا بنفش استفاده از ترکیباتی روی سطح پشم است تا از رسیدن اشعه ماوراء بنفش به سطح پشم جلوگیری کنند [۷-۹، ۱۱، ۴]. این مواد باید جاذب پرتو فرا بنفش باشند. یکی از موادی که در این زمینه بسیار کاربرد دارد نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم است [۱، ۷].

عواملی مانند طول موج و شدت تابش پرتو فرا بنفش، وجود



شکل ۱: مکانیزم تجزیه اسید آمینه تریپتوفان در برابر پرتوهای فرا بنفش [۴، ۹].

1- Chromophor



شکل ۲: مکانیزم عمل دی اکسید تیتانیوم ($h\nu$: حفره ایجاد شده روی لایه ظرفیت و e_{cb}^- الکترون برانگیخته شده به لایه هدایت).

دی اکسید تیتانیوم در سه شکل آناتاز، روتایل و بروکیت موجود است و شکل آناتاز نسبت به دو ساختار دیگر دارای فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری است [۷]. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قابلیت ایجاد ویژگی‌هایی نظیر خاصیت ضد بو، ضد میکروب و... را روی کالای نساجی دارد و مهمترین ویژگی حاصل از آن خودتمیزشوندگی است [۱۸]. در این تحقیق به حفاظت کالای پشمی در مقابل پرتوهای فرابنفش با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پرداخته شده است. در تحقیقات گذشته روش‌های متفاوتی برای جلوگیری از زردی کالای پشمی به کار گرفته شده است. یکی از روش‌هایی که به طور مشخص در مورد ابریشم انجام و سبب کاهش زردی شده است استفاده از مخلوط فرمالدئید و تیواوره بوده است که همراه با رزین روی سطح قرار گرفته است. ولی ترکیباتی که در این روش روی سطح پارچه قرار گرفته‌اند پایدار نبوده و پس از یک بار شستشو از بین رفته‌اند [۸]. استفاده از ترکیبات جاذب پرتو فرابنفش مانند ترکیبات سولفونه شده هیدروکسیل فنیل بنزوتتری آزول در استرالیا به کار گرفته شد [۲].

مواد نیمه رسانا مانند ZnO ، TiO_2 ، SiO_2 و Al_2O_3 دارای خاصیت جذب پرتو فرابنفش هستند. این مواد در مقیاس نانو کیفیت بهتری را در جذب این پرتوها از خود نشان می‌دهند. مهمترین جاذب پرتو فرابنفش، نانو دی اکسید تیتانیوم است [۱۶]. تحقیقات مشابهی با استفاده از نانو ذرات نیمه رسانا برای جلوگیری از زرد شدن پشم انجام شده است. در یکی از آنها نشان داده شده است که با افزایش غلظت نانو دی اکسید تیتانیوم در حمام عمل‌دهی مقدار بیشتری از نانو ذرات روی سطح پارچه قرار گرفته و در نتیجه میزان زردی کاهش یافته است [۷]. در تحقیق دیگر با استفاده از مواد شبکه کننده نانو ذرات ZnO روی سطح پارچه قرار داده شده است. در این روش پیوندهای کووالانس بین پشم و مواد عامل شبکه کننده برقرار شده که در نتیجه آن نانو ذرات دارای ثبات خوبی روی سطح کالا بودند [۱].

ساختمان پشم شامل کیوتیکل، کورتکس و مدولا بوده و از اسید آمینه‌های مختلفی تشکیل شده است [۲۶-۱۹]. در تحقیقی که روی کالای سلولزی انجام گرفته، بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA) به عنوان مناسب‌ترین عامل شبکه کننده گزارش شده چرا که به علت داشتن چهار گروه کربوکسیل سبب جذب بیشتر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح کالا شده است [۲۰]. اکسیداسیون پشم با پرمنگنات پتاسیم، در افزایش مقدار جذب کربوکسیلیک اسیدها و در

در زمان پرتوهای ترکیبات حاصل از اسید آمینه سیستمین معمولاً روی سطح سلول‌های کیوتیکل قرار می‌گیرند. این ترکیبات رنگی نیستند و در عین حال خاصیت جذب نور خوبی دارند در نتیجه در مدت زمان طولانی سیستمین سبب جلوگیری از اکسیداسیون نوری می‌شود و در حقیقت سیستمین منبع اصلی زردی در پشم نیست بلکه مقدار آن را کاهش می‌دهد [۹، ۴].

مقدار نفوذ پرتو فرابنفش به داخل لیف به پراکندگی و نوع کروموفرها و درصد موجود کروموفرها در هر ناحیه و همچنین طول موج تابیده به پشم بستگی دارد [۵]. پرتو فرابنفش با انرژی بالا به مقدار خیلی کم به داخل لیف نفوذ می‌کند و اکثراً توسط سطح لیف جذب می‌شود [۹، ۵].

یکی از نظریه‌ها در زمینه زردی نوری پشم، جذب پرتوهای فرابنفش توسط اسید آمینه‌های حاوی گروه‌های آروماتیک است [۹]. انرژی دریافتی از طریق زنجیر پروتئینی به اسید آمینه تریپتوفان رسیده و سبب برانگیختگی آن می‌شود. تریپتوفان برانگیخته شده می‌تواند با اکسیژن وارد واکنش شده و اکسیژن رادیکالی آنیونی تولید کند. بر این اساس اکسیژن فعال تولید شده با گروه‌های مختلف اسید آمینه‌ها به خصوص تریپتوفان واکنش داده و محصولات تولید شده سبب زردی پارچه می‌شوند [۱۵-۱۳].

دانشمندان رادیکال‌های هیدروکسیل را روی پارچه پشمی خیس شناسایی کردند و وجود یون‌های فلزی (به خصوص آهن و مس) را در تولید آنها مؤثر می‌دانند. یون‌های مس پیوند خورده با لیف سبب افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در طول موج‌های بالاتر از ۳۲۰ نانومتر می‌شوند [۹، ۱۲]. همچنین مقدار بسیار کمی روی در پشم شناسایی شده که در افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل مؤثر است. رادیکال‌های آزادی که از طریق واکنش‌های شیمیایی تشکیل شده‌اند به سرعت با مولکول‌های اکسیژن وارد واکنش شده و زمینه تجزیه نوری پشم را فراهم می‌آورند [۹].

با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم می‌توان از زردی کالای نساجی جلوگیری کرد [۱۶، ۷]. ذرات دی اکسید تیتانیوم با اندازه نانو قابلیت جذب پرتوهای فرابنفش بیشتری دارند [۱۶]. اندازه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر قابلیت جذب آنها روی پارچه مؤثر است [۱۷]. با جذب پرتوهای فرابنفش توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم رادیکال‌های آزاد ایجاد می‌شوند. بر اثر تحریک الکترون‌های لایه ظرفیت دی اکسید تیتانیوم توسط پرتوهای فرابنفش، الکترون‌ها برانگیخته شده و در نتیجه الکترون‌هایی با بار منفی و حفره‌هایی با بار مثبت به ترتیب روی لایه هدایت [$e_{(cb)}^-$] و لایه ظرفیت [$h^+(vb)$] ایجاد می‌شوند که می‌توانند مطابق مکانیزم شکل ۲ مولکول آب را به شکل گاز هیدروژن و رادیکال هیدروکسیل تجزیه کنند. الکترون منفی با مولکول اکسیژن وارد واکنش شده و تولید اکسید آنیون (O_2^-) می‌کند [۱۷، ۱۶، ۷].

اکسید شد. رنگ قهوه‌ای پشم اکسید شده که به خاطر وجود MnO_2 است با ۳٪ بی‌سولفیت سدیم و ۵،۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۴ نرمال در حمامی به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر به مدت ۱۵ دقیقه از بین رفت.

پوشش‌دهی پارچه با نانو دی اکسید تیتانیوم

در این تحقیق از دو نوع پارچه پشمی خام و اکسید شده استفاده شد. حمام عمل‌دهی با غلظت‌های مختلف دی اکسید تیتانیوم (جدول ۱) همراه با BTCA به عنوان عامل شبکه‌کننده و سدیم هیپو فسفیت به عنوان کاتالیزور در دستگاه فراصوت تشکیل و به مدت ۳۰ دقیقه پارچه با مواد موجود در آن عمل داده شد. عمده واکنش بین سطح پارچه و عامل شبکه‌کننده در مرحله پخت انجام می‌شود. پارچه‌های عمل شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ دقیقه پخت شدند.

جدول ۱: غلظت و مقدار مواد مصرفی.

TiO ₂ (g/l)	BTCA (%)	SHP (%)
۰,۰۰۱	۱۰,۵	۶
۰,۰۳۸	۱۰,۵	۶
۰,۰۷۵	۱۰,۵	۶

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف انعکاسی پرتو فرابنفش در نمونه‌های عمل شده

یکی از کاربردهای مهم دی اکسید تیتانیوم استفاده از آن به عنوان جاذب پرتو فرابنفش است که این خاصیت به خاطر شرایط خاص ساختار الکترونی آن است [۱۶]. مکانیزم دقیق این فرآیند هنوز به طور کامل مشخص نیست [۱۶]. وقتی نانو دی اکسید تیتانیوم امواج با انرژی بالا را جذب می‌کند برانگیخته شده و یک جفت الکترون با بار منفی و حفره‌هایی با بار مثبت را تشکیل می‌دهد. از آنجایی که انرژی لازم برای برانگیخته شدن دی اکسید تیتانیوم در حالت آناز ۳,۲ eV و در حالت روتایل ۳eV است. بنابر این نرخ بازگشت الکترون‌ها به حالت اولیه در روتایل بیشتر است که برای مصرف ضد پرتو فرابنفش و آناز برای کاربردهای فتوکاتالیستی مناسب‌تر است [۱۶]. دو حالت برای رادیکال‌های آزاد تولید شده به وجود می‌آید در حالت اول رادیکال‌های آزاد با یکدیگر وارد واکنش شده و در حالت دوم آنها واکنش‌های اکسایش و کاهش را به وجود می‌آورند. طیف انعکاسی پرتو فرابنفش نمونه‌های مورد آزمایش در شکل ۳ نشان داده شده است.

نتیجه نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تأثیرگذار است [۲۱]. تأثیر عملیات اکسیداسیون به غلظت پرمگنات پتاسیم، مدت زمان عمل‌دهی و درجه حرارت بستگی دارد [۲۷-۲۹]. انجام اکسیداسیون سبب کاهش زردی طبیعی پارچه می‌شود [۲۷-۲۹].

در تحقیق حاضر تأثیر غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حمام عمل‌دهی، روی خاصیت حفاظت در برابر پرتوهای فرابنفش بررسی شده و تأثیر افزایش غلظت TiO_2 در حمام، روی جذب در سطح پارچه و خاصیت محافظت کالای پشمی در برابر پرتو فرابنفش نشان داده شده است. وجود نانو ذرات TiO_2 روی نمونه‌های عمل شده، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی و پراش اشعه ایکس بررسی و تأیید شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق از پارچه ۱۰۰٪ پشمی از شرکت ایران مریوس قم با نمره نخ تار و پود ۳۰ متریک دولا، تراکم تار ۱۶,۲ و تراکم پود ۱۵,۱ و وزن متر طول ۳۵۰ گرم استفاده شده است.

نانو پودر دی اکسید تیتانیوم آناز با اندازه تقریبی ۲۱ نانومتر از شرکت دگوسا آلمان به عنوان جاذب پرتو فرابنفش، ترکیب ۱,۲,۳,۴- بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA) از شرکت مرک آلمان به عنوان عامل پیونده‌دهنده بین پشم و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، سدیم هیپو فسفیت ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) (SHP) به عنوان کاتالیزور از شرکت مرک آلمان و صابون غیر یونی مایع NEOTERGE DL از شرکت اینترساک کانادا جهت شستشوی نمونه‌ها استفاده شدند. حمام عمل‌دهی در دستگاه فراصوت تشکیل شد.

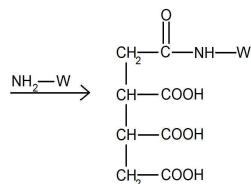
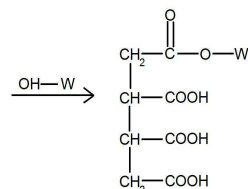
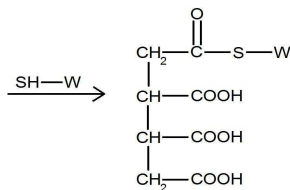
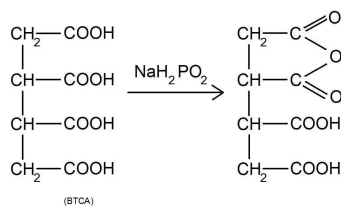
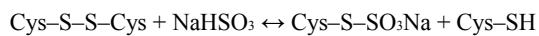
۲-۲- روش کار

دستگاه‌های مورد استفاده عبارتند از: آون حرارتی، دستگاه کالریمتری (Ultrascan Hunter Lab XE)، دستگاه XRD (Seifert-XRD-3000)، با لامپ مولد Cu با فیلتر نیکل ۴۰KV/۳۰mA ساخت کشور آلمان، دستگاه اسپکتروفتومتری انعکاسی Varian-Cary 500-Scan با محدوده کاری ۱۷۵ نانومتر تا ۳۳۰ نانومتر ساخت کشور استرالیا. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) Leo-440-I، لامپ UV-C مدل G8T5 ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند که به عنوان منبع مصنوعی تولید پرتو فرابنفش و حمام فراصوت با حجم داخلی ۱,۵ لیتر و با فرکانس ۴۰ KHZ ساخت کشور چین.

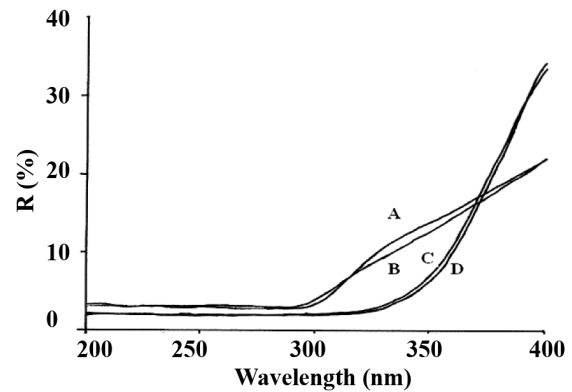
پارچه پشمی در حمام حاوی ۲g/l صابون غیر یونی با ۱:۵۰ L:R در ۴۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه شسته شد. پارچه پشمی با محلول پرمگنات پتاسیم در حضور محلول ۱۰ گرم بر لیتر کلرید سدیم در pH = ۴ با ۱:۴۰ L:R به مدت ۲۰ دقیقه

سیستئیک به دست می‌آید. بی سولفیت سدیم ($NaHSO_3$) باعث شکستن پیوند دی سولفیدی می‌شود و گروه سولفیدریل و گروه اسیدسولفونیک تولید می‌شود [۲۷] (شکل ۴). عامل شبکه کننده در حضور سدیم هیپوفسفیت ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) تبدیل به انیدرید شده که به جهت وجود گروه‌های $-COOH$ مجاور هم است. انیدرید تشکیل شده با گروه‌های $-OH$ ، $-NH_2$ و $-SH$ پشم وارد واکنش شده و در همان حال یک گروه $-COOH$ آزاد می‌کند. عامل شبکه کننده قادر است با تشکیل انیدرید دیگری، با دو گروه دیگر کربوکسیلیک مجاور هم، دوباره با گروه‌های فعال موجود در پشم پیوند برقرار کند (شکل ۴).

نتایج جداول ۲ تا ۵ کم شدن تغییرات زردی پشم بر اثر پرتوهای فرابنفش به جهت وجود ذرات نانو دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حمام فراصوت مقدار بیشتری از این ماده روی سطح پارچه جذب شده و در نتیجه خاصیت محافظت نوری ایجاد شده روی پارچه افزایش یافت.



شکل ۴: مکانیزم اتصال BTCA به سطح پشم و ایجاد پیوندهای کووالانس (Cys: اسید آمینه سیستین، W: پشم).



شکل ۳: طیف انعکاسی نمونه های پشمی در محدوده ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر (A نمونه خام (B نمونه اکسید شده (C نمونه عمل شده با 0.038 گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و (D BTCA نمونه عمل شده با 0.075 گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و BTCA).

از نتایج شکل ۳ مشخص است که دی اکسید تیتانیوم دارای خاصیت جذب نور خوبی است به طوری که در محدوده ۳۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر حداکثر مقدار جذب را داشته و از اکسیداسیون نوری پشم در اثر پرتوهای فرابنفش جلوگیری کرده است. نتایج شکل ۳ نشان می‌دهد که در نمونه حاوی دی اکسید تیتانیوم، جذب پرتوهای فرابنفش در مقایسه با پارچه خام بیشتر است. نتایج به دست آمده با تحقیقات مشابهی که در این زمینه انجام گرفته است مطابقت دارد [۱۶].

۳-۲- تغییرات رنگی ایجاد شده روی منسوج بر اثر پرتوهای فرابنفش

پس از عمل‌دهی کالای پشمی با غلظت‌های مختلف دی اکسید تیتانیوم در حمام فراصوت، نمونه‌ها به مدت سه ساعت تحت تابش پرتوهای فرابنفش تولید شده از لامپ فیلیپس ۸ وات قرار گرفتند. زردی و سفیدی نمونه‌ها قبل و پس از پرتودهی مستقیماً توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر محاسبه و به ترتیب بر اساس استانداردهای ۳۱۳ YIE و ۳۱۳ WIE بیان شدند (جداول ۲ تا ۵). در تحقیقات مشابه انجام شده به منظور افزایش مقدار جذب و پایداری بیشتر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه استفاده از ترکیبات ایجاد کننده پیوندهای کووالانس گزارش شده است [۷، ۲۲].

از آنجایی که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تمایل زیادی نسبت به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل دارند بنابراین جهت افزایش مقدار جذب این ماده روی سطح پارچه از BTCA به عنوان عامل شبکه کننده استفاده شد. این روش در سال‌های اخیر بیشتر مطرح شده چرا که در آن از فرمالدئید استفاده نشده است. معمولاً اکسیداسیون در سیستین پشم اتفاق می‌افتد و از آبکافت پشم اکسید شده اسید

این امر به علت آن است که در $\text{pH} < 6.8$ نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دارای بار مثبت بوده و با افزایش مقدار آن در حمام عمل‌دهی، جذب TiO_2 به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل بوتان تراکربوکسیلیک که دارای بار منفی هستند افزایش یافته و در نتیجه مقدار آن روی سطح پارچه افزایش یافته است. حمام عمل‌دهی دارای $\text{pH} = 3.5$ است که سبب افزایش جذب نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح کالا شده است.

۳-۳- پراش اشعه ایکس (XRD) پارچه پشمی پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیوم

نانو دی اکسید تیتانیوم دارای ساختار کریستالی است (شکل ۵) پراش اشعه ایکس روش مناسبی جهت تشخیص این ساختارها است. در طیف XRD نمونه پودر نانو دی اکسید تیتانیوم دو پیک عمده مشاهده شد که پیک بزرگتر ($2\theta = 25.15^\circ$) مربوط به ساختار کریستالی آناتاز و پیک های کوچکتر ($2\theta = 37.49^\circ$ و $2\theta = 47.84^\circ$) به ساختار روتایل نانو دی اکسید تیتانیوم مربوط است. از روی مقدار نیمه پیک ماکزیمم (FWHM) می‌توان اندازه کریستال‌ها را با یکدیگر مقایسه کرد. هر چقدر که FWHM بیشتر باشد اندازه کریستال‌ها کوچکتر است و عکس این مطلب هم صادق است. در رابطه ۱، $\lambda = 1.54 \text{ nm}$ و $K = 0.9$ در نظر گرفته شد. در نمونه عمل داده با دی اکسید تیتانیوم و BTCA (شکل ۷) پیک مربوط به ساختار آناتاز در محدوده $2\theta = 25.22^\circ$ است و اندازه تقریبی کریستال‌ها در حدود 38.85 آنگستروم است.

$$\text{Crystals size } (\text{\AA}) = \frac{K \times \lambda \times 180}{FWHM \times \pi \times \cos \theta} \quad (1)$$

جدول ۲: تغییرات زردی و سفیدی پارچه اکسید شده و عمل داده با نانو دی اکسید تیتانیوم و BTCA.

نمونه	۳۱۳ WIE (سفیدی)	۳۱۳ YIE (زردی)
پشم اکسید شده	۱۲,۳۴	۱۹,۷۲
$\text{TiO}_2 = 0.01 \text{ g/l}$	۲۷,۶۷	۱۲,۷۲
$\text{TiO}_2 = 0.038 \text{ g/l}$	۳۷,۳۸	۱۰,۷۴
$\text{TiO}_2 = 0.075 \text{ g/l}$	۴۲,۲۱	۹,۵۷

جدول ۳: تغییرات زردی و سفیدی پارچه اکسید نشده و عمل داده با نانو دی اکسید تیتانیوم و BTCA.

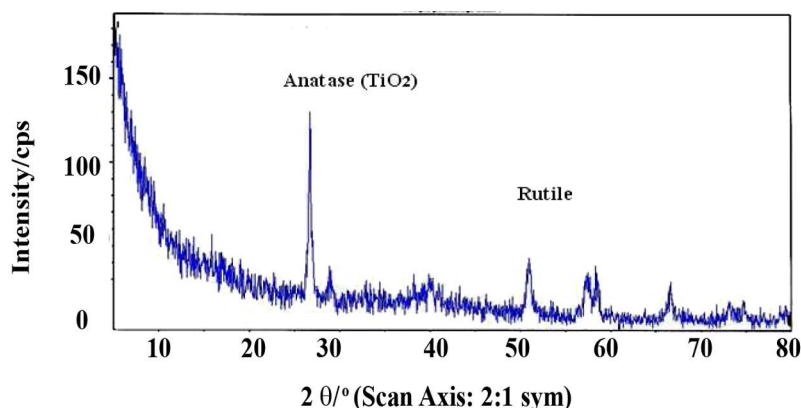
نمونه	۳۱۳ WIE (سفیدی)	۳۱۳ YIE (زردی)
پشم خام	۱۰	۲۰,۳۹
$\text{TiO}_2 = 0.01 \text{ g/l}$	۱۷,۵۲	۱۷,۳۴
$\text{TiO}_2 = 0.038 \text{ g/l}$	۳۰,۶۷	۱۲,۷۷
$\text{TiO}_2 = 0.075 \text{ g/l}$	۳۴,۱۷	۱۰,۹۱

جدول ۴: تغییرات زردی و سفیدی پارچه اکسید شده و عمل داده با نانو دی اکسید تیتانیوم و BTCA پس از ۳ ساعت پرتو دهی با پرتو فرا بنفش.

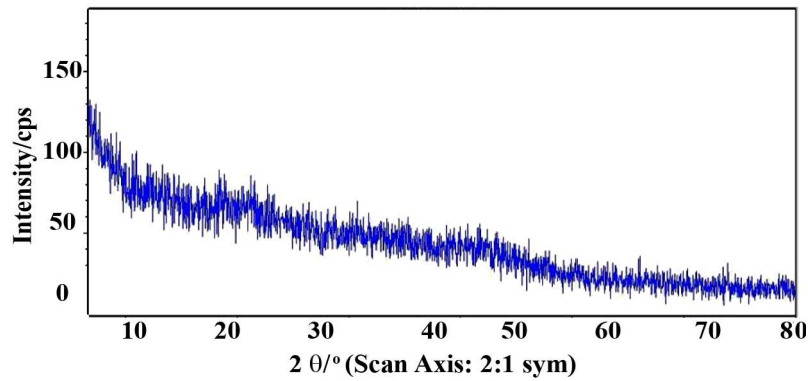
نمونه	۳۱۳ WIE (سفیدی)	۳۱۳ YIE (زردی)
پشم اکسید شده	۲,۰۴	۲۲,۰۷
$\text{TiO}_2 = 0.01 \text{ g/l}$	۱۹,۷۲	۱۷,۰۸
$\text{TiO}_2 = 0.038 \text{ g/l}$	۳۳,۳۹	۱۱,۹۳
$\text{TiO}_2 = 0.075 \text{ g/l}$	۳۶,۷۵	۱۰,۴۲

جدول ۵: تغییرات زردی و سفیدی پارچه اکسید نشده و عمل داده با نانو دی اکسید تیتانیوم و BTCA پس از ۳ ساعت پرتو دهی با پرتو فرا بنفش.

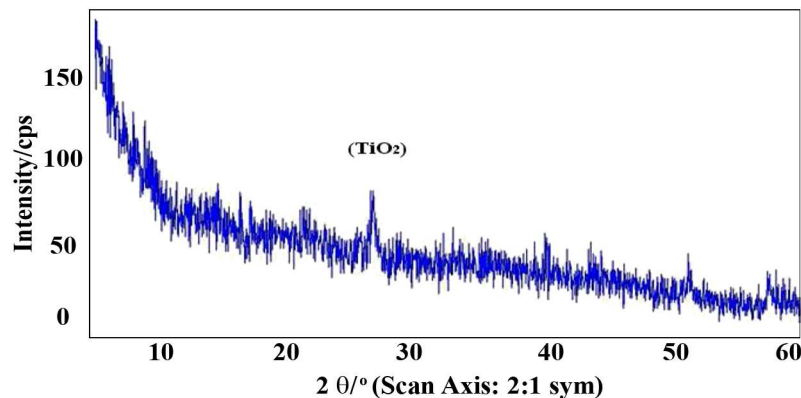
نمونه	۳۱۳ WIE (سفیدی)	۳۱۳ YIE (زردی)
پشم خام	۱,۲	۲۴,۴۳
$\text{TiO}_2 = 0.01 \text{ g/l}$	۴,۴۴	۲۲,۰۳
$\text{TiO}_2 = 0.038 \text{ g/l}$	۲۴,۰۶	۱۵,۳۴
$\text{TiO}_2 = 0.075 \text{ g/l}$	۳۰,۳	۱۳/۴۲



شکل ۵: نمودار پراش اشعه ایکس نانو پودر دی اکسید تیتانیوم.



شکل ۶: نمودار پراش اشعه ایکس نمونه پشمی خام.



شکل ۷: نمودار پراش اشعه ایکس نمونه عمل شده با نانو پودر دی اکسید تیتانیوم و BTCA.

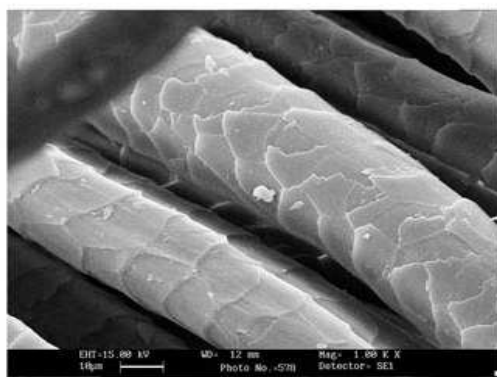
خاصیت محافظتی بیشتری در برابر پرتوهای فرابنفش نسبت به نمونه‌های خام وجود داشت. در نمونه خام (شکل ۸-الف) لبه تیز فلس‌ها مشخص است در صورتی که در نمونه‌های اکسید شده این لبه‌های تیز تا حدودی از بین رفته‌اند و تخریب شده‌اند (شکل ۸-ب). نتایج به دست آمده مطابق با یافته‌های قبلی است [۲۱].

جهت بررسی ثبات شستشویی تکمیل انجام شده، نمونه عمل شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در شرایط ۴۰ درجه سانتی‌گراد، ۱:۵۰ L: R به همراه شوینده غیر یونی (۲ گرم بر لیتر) به مدت ۲۰ دقیقه شسته، سپس از آن عکس میکروسکوپ الکترونی پویشی تهیه شد. نتیجه به دست آمده از شکل ۹ نشان داد که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پس از شستشو هنوز روی سطح کالا قرار دارند. بر اثر شستشو تنها ذراتی خارج می‌شوند که به صورت فیزیکی روی کالا قرار گرفته‌اند و پیوندی با سطح پشم برقرار نکرده‌اند.

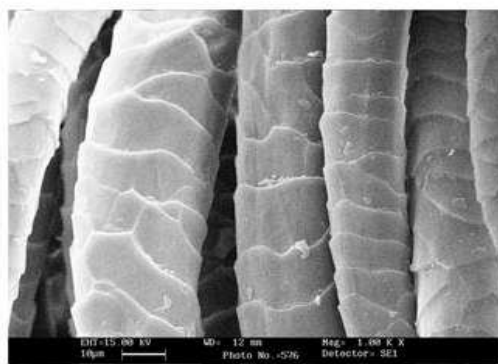
۴-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)

تصاویر سطوح نمونه‌های عمل شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از میکروسکوپ الکترونی به دست آمد (شکل ۸). نمونه‌هایی از تجمع ذرات روی سطوح عمل شده دیده شد (شکل ۸-ج). مشخص شده است که ذرات بزرگتر به راحتی از روی سطح پارچه جدا شده و در مقابل نمونه‌های کوچکتر به داخل لیف نفوذ کرده و چسبندگی بیشتری روی سطح دارند. نتایج به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد که سطح الیاف عمل داده شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پوشانده شده است.

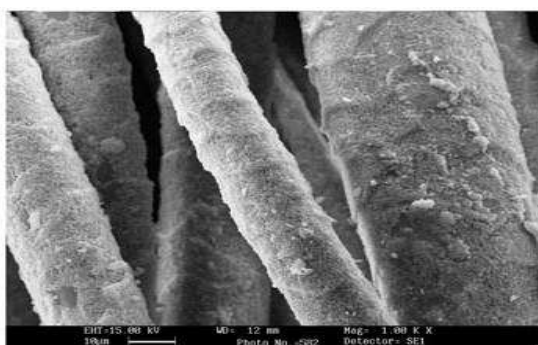
با افزایش مقدار نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حمام فراصوت مقدار بیشتری از آن روی سطح پارچه قرار گرفت (شکل ۸-د) به طوری که یکنواختی بیشتری نسبت به نمونه مشابه و حاوی مقدار کمتر (۰,۳۸ گرم بر لیتر) دی اکسید تیتانیوم (شکل ۸-ج) مشاهده شد. در نمونه‌هایی که با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم عمل شده‌اند



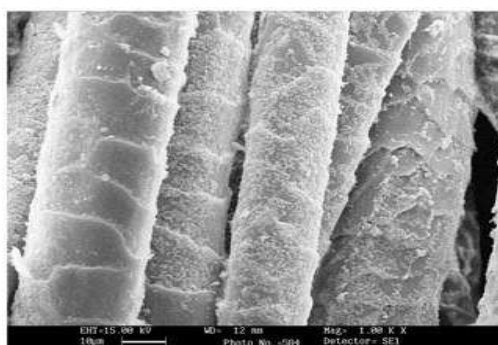
(ب)



(الف)

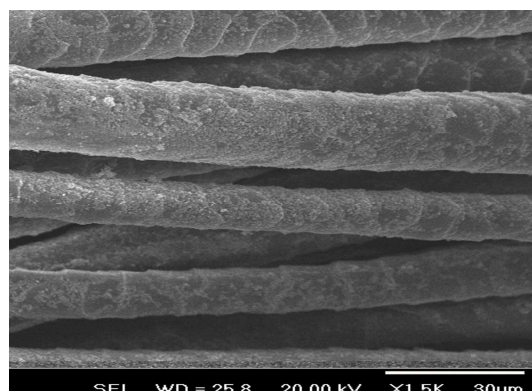


(د)



(ج)

شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نمونه‌های خام و عمل شده (بزرگنمایی $\times 1000$) (الف) نمونه خام (ب) نمونه اکسید شده (ج) نمونه عمل شده با 0.038 گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و BTCA (د) نمونه عمل شده با 0.075 گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و BTCA.



شکل ۹: نمونه پشمی عمل داده شده با 0.075 گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیوم و BTCA، پس از شستشو (بزرگنمایی $\times 1500$).

۴- نتیجه گیری

مطلوبتری را روی سطح پارچه ایجاد کرد که ناشی از افزایش جذب نانو دی اکسید تیتانیوم روی سطح است. با اکسیداسیون مقداری از کروموفورهای طبیعی پشم از بین رفتند و پشم اکسید شده سفیدتر به نظر رسید. از طرفی استفاده از عامل شبکه کننده (BTCA) می‌تواند به جذب بهتر ذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه کمک کند. بیشترین میزان جذب پرتو فرابنفش توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در محدوده 300 تا 350 نانومتر مشاهده شد.

یکی از مؤثرترین مواد جاذب پرتو فرابنفش دی اکسید تیتانیوم در شکل آناناز است. نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیوم در موقع عمل دادن مقدار بیشتری از آن روی سطح پارچه قرار گرفته و به دلیل خاصیت ذاتی خود که جاذب پرتو فرابنفش است مانع رسیدن نور به سطح پارچه می‌شود و در نتیجه در مقابل پرتوهای فرابنفش از زرد شدن کالا جلوگیری می‌نماید. مشاهده شد که با استفاده از اکسیداسیون می‌توان سفیدی

۵- مراجع

1. A. Becheri, M. Durr, P. L. Nostro, P. Baglioni, Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: Application to textiles as UV-absorbers. *J. Nanopart. Res.* 10(2008), 679-689.
2. R. S. Davidson, The photodegradation of some naturally occurring polymers. *J. Photochem. Photobiol. B.* 33(1996), 3-15.
3. H. Hocker, W. S. Simpson, G. H. Crawshaw, Wool: Science and Technology, Woodhead, Cambridge, 2002, 60-80.
4. K. R. Millington, Photoyellowing of wool. part 1: factors affecting photoyellowing and experimental techniques. *Color. Technol.* 122(2006), 169-186.
5. H. Zhang, K. R. Millington, X. Wang, A morphology-related study on photodegradation of protein fibres. *J. Photochem. Photobiol. B.* 92(2008), 135-143.
6. K. R. Millington, K. J. Kirschenbaum, Detection of hydroxyl radicals in photoirradiated wool, cotton, nylon and polyester fabrics using a fluorescent probe. *Color. Technol.* 118(2002) 7-14.
7. H. Zhang, K. R. Millington, X. Wang, The photostability of wool doped with photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. *Polym. Degrad. stab.* 94(2009), 278-283
8. I. H. Leaver, Photo-Oxidation mechanisms in wool, a study of the photo protective effect of a thiourea/formaldehyde treatment. *Tex. Res. J.* 48 (1978), 610-615.
9. K. R. Millington, Photoyellowing of wool. Part 2: Photoyellowing mechanisms and methods of prevention. *Color. Technol.* 122(2006), 301-316.
10. S. H. Hsieh, Z. K. Huang, Z. Z. Huang, Z. S. Tseng, Antimicrobial and physical properties of woolen fabrics cured with citric acid and chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* 94(2004), 1999-2007.
11. K. Schafar, Proc. 8th Int. Wool Text. Res. Conf. Vol. IV, Christchurch, New Zealand. (1990), 250.
12. N. Nakajo, Prevention of the yellowing of protein fibers. Jap. Pat. No.1197, Mar. 5, 1951.
13. J. H. Riedel H. Höcker, Multifunctional polymeric uv absorbers for photostabilization of wool. *Tex. Res. J.* 66(1996), 684-689.
14. R. S. Asquith, D. E. Rivett, Studies on the photooxidation of tryptophane, *Biochim. Biophys. Acta.* 252(1971), 111-116.
15. J. M. Dyer, S. D. Bringans and W. G. Bryson, Characterisation of photo-oxidation products within photoyellowed wool proteins: tryptophan and tyrosine derived chromophores. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 5(2005), 698-706.
16. K. Shafer, D. Goddinger, H. Hoher, Photodegradation of tryptophan in wool. *J. Soc. Dyers Colour.* 133(1997)350-355.
17. H. Yang, S. Zhu, Studying the mechanisms of titanium dioxide as ultraviolet blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *J. Appl. Polym. Sci.* 92(2004), 3201-3210.
18. H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. Ismat Shah, Y. H. Tseng, Size dependency of nanocrystalline tio₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl. Catal. B.* 68(2006), 1-11.
19. W. S. Tung, W. A. Daoud, Photocatalytic self-cleaning keratins: a feasibility study. *Acta. Biol.* 5(2009), 50-56.
20. B. Martel, M. Weltrowski, M. Morcellet, Polycarboxylic acids as crosslinking agents for grafting cyclodextrins on to cotton and wool fabrics: study of the process parameters. *J. Appl. Polym. Sci.* 83(2002), 1449-1456.
21. C. C. Wang, C. C. Chen, Physical properties of crosslinked cellulose catalyzed with nano titanium dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.* 97(2005), 2450-2456.
22. M. E. Carter, Essential Fiber Chemistry, Marcel Dekker, New York, 1971.
23. J. E. McIntyre, The Chemistry of Fiber, Edward Arnold, London, 1971.
24. C. H. Bamford, A. Elliott, in: J. W. S. Hearle, R. H. Peters (Eds), Fiber Structure, Butterworth, London, 1963, 46-110.
25. B. Millington, D. J. Tucker, Studies in wool yellowing, part vii: processes for retarding yellowing by sunlight. *Tex. Res. J.* 34(1964), 681-691.
26. K. R. Millington, G. Maurdev, Proc. 11th Int. Wool Text. Res. Conf., Leeds, UK. (2005).
27. A. Kantouch, A. Bendak and M. Sadek, Studies on the Shrink-resist treatment of wool with potassium permanganate. *Tex. Res. J.* 48(1978), 619-624.
28. B. Ma, C. Zheng and R. Sun, Physical properties of surface oxidized wool. *Tex. Res. J.* 100(2003), 73-78.
29. A. Bahi, R. V. Ulijin, J. Shao, Surface characterization of chemically modified wool. *Tex. Res. J.* 77(2004), 937-945.