



## خودتمیزشوندگی لکه متیلن بلو و اسید بلو ۱۱۳ روی پارچه پشم/پلی استر عمل شده با نانو دی اکسید تیتانیوم زیر نورفرابنفش بدون زردی

سمیرا سیفالزاده<sup>۱</sup>، مجید منتظر<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، دانشکده نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

۲- دانشیار، دانشکده نساجی، قطب علمی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۸/۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۱/۳۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۶/۲۰

### چکیده

این تحقیق به منظور ایجاد ویژگی خودتمیزشوندگی روی کالای پشم/پلی استر به کمک نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم انجام شده است. به منظور جذب بهتر نانو ذرات روی کالا، اکسیداسیون جزء پشمی توسط پرمنگنات پتاسیم انجام شده است. همچنین برای تثبیت ذرات نانو دی اکسید تیتانیوم روی سطح پارچه از پیوند دهنده شیمیایی بوتان تترا کربوکسیلیک اسید استفاده شده است. ویژگی خود تمیز شوندگی کالا توسط لکه گذاری سطحی با رنگزاهای متیلن بلو و اسید بلو ۱۱۳ بررسی شده و به علاوه برخی دیگر از ویژگی های کالا مانند زمان جذب قطره آب، زاویه بازگشت از چروک، خمش پارچه و شاخص زردی آزمون و نتایج گزارش شده اند. همچنین در بررسی طیف FT-IR برخی از نمونه ها افزایش گروه های عاملی در منسوج پس از آماده سازی کالا مشاهده شده است. اختلاف رنگ منسوجات آماده و پیوند شده با  $TiO_2$  بعد از پرتو دهی با پرتو فرابنفش نسبت به قبل از پرتو دهی ویژگی خود تمیز شوندگی را به خوبی نشان می دهند. همچنین طیف انعکاسی در محدوده فرابنفش نشان می دهند که وجود ذرات نانو دی اکسید تیتانیوم به جذب تابش فرابنفش کمک کرده و از زرد شدن کالا جلوگیری کرده است.

واژه های کلیدی: خود تمیز شوندگی، نانو دی اکسید تیتانیوم، پشم/پلی استر، پرتو فرابنفش، زردی.

## Self-cleaning of Methylene Blue and Acid Blue 113 on Wool/Polyester Fabric Treated with Nano Titanium Oxide under UV Irradiation without Yellowing

S. Seifolahzadeh, M. Montazer\*

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

### Abstract

This research aims to create the selfcleaning property on wool/ polyester fabric using  $TiO_2$  nano-particles. In order to provide the fabric with higher absorption of nanoparticles, the oxidation of wool with  $KMnO_4$  were carried out. The crosslinking agent namely butane tetra carboxylic acid (BTCA) was used to stabilize the nanoparticles on the fabric surface. To investigate the properties on the treated fabric, discoloration of Methylene Blue and Acid Blue 113 stains, water drop absorption, crease recovery angle, yellowing and bending of the fabric were examined and the results reported. Furthermore, the FT-IR spectrum of some samples was analyzed. The changes in color differences for different samples showed that an appropriate discoloration achieved on the fabric samples treated with  $TiO_2$  after UV radiation. Also the reflectance spectrum of samples was investigated and the results confirmed the UV absorption by  $TiO_2$  nano particles that protect the fabric from yellowing. J. Color Sci. Tech. 4(2010), 115-123 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Self-cleaning, Nano  $TiO_2$ , Wool/Polyester, UV irradiation, Yellowing.

## ۱- مقدمه

تولید منسوجات با خاصیت خودتمیزشونده به صورت رنگبری لکه‌ها در اثر تابش نور با پایداری در برابر ۳۰-۲۵ چرخه شستشو، موضوعی قابل توجه در صنعت نساجی است. خودتمیزشوندگی در سطح منسوج و با تابش نور خورشید حاصل می‌شود [۱]. هدف از خودتمیزشوندگی از بین بردن لکه‌ها بدون دخالت مواد شوینده و تنها با نور است. در دهه اخیر دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، از بهترین گزینه‌ها برای کاربردهای فتوکاتالیستی شناخته شده است. فعالیت ذرات نانو  $TiO_2$ ، ناشی از نسبت سطح بر واحد حجم زیاد آن است که تحت نور خورشید فعالیت اکسایشی قابل توجهی را نشان می‌دهد. اخیراً در صنعت نساجی، برای بی‌رنگ کردن لکه‌های ناشی از قهوه، شربت و رنگدانه‌های رنگی روی منسوجات از  $TiO_2$  استفاده شده است. برای اینکه فعالیت فتوکاتالیستی انجام شود،  $TiO_2$  نیاز به جذب انرژی برابر یا بیشتر از اختلاف انرژی بین دو تراز<sup>۱</sup> دارد که سبب انتقال الکترون از تراز ظرفیت به تراز رسانا شده و حفره با شارژ مثبت تولید می‌شود. الکترون با اکسیژن هوا و حفره با بخار آب واکنش داده و به ترتیب آنیون سوپر اکسید و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کنند [۲-۵].

برای تثبیت  $TiO_2$  به سطح منسوجات مختلف روش‌های مختلفی به کار گرفته شده است و نتایج خودتمیزشوندگی در آنها به عوامل مختلفی بستگی داشته است. در یکی از این روش‌ها برای تثبیت  $TiO_2$  به سطح پنبه از پیش عملیات، امواج رادیویی<sup>۲</sup>، امواج میکروویو<sup>۳</sup>، امواج فرابنفش - خلاء<sup>۴</sup> استفاده شده است. بدین ترتیب سطح پنبه تغییر کرده و اصلاح طوری صورت می‌گیرد که گروه‌های عاملی با شارژ منفی روی سطح پنبه ایجاد می‌شود. بارگذاری پودر Degussa-P25 که شامل ۸۰٪ آاناتاز و ۲۰٪ روتایل است، روی پنبه با اندازه کریستالی ۳۰-۴۰ nm، بهترین نوع  $TiO_2$  برای حذف رنگدانه‌های لکه شربت است. طبق ارزیابی‌های صورت گرفته، پنبه‌ای که از قبل تحت عملیات امواج رادیویی قرار گرفته و پس از لکه‌دار شدن تحت پرتودهی ۲۴ ساعته قرار گرفته است، بیشترین مقدار  $CO_2$  را رها می‌کند که اشاره به تجزیه و معدنی شدن لکه دارد [۱، ۶].

یکی از نوآوری‌ها در تهیه پارچه پنبه ای خودتمیز شونده، فیلم‌های نازک نانو خوشه‌های  $TiO_2$  را شامل می‌شود که روی سطح منسوج می‌نشینند. لایه‌های نازک سل-ژل بر پایه  $TiO_2$  نیاز به دمای عملیات بیش از ۳۰۰°C برای تولید فیلم نازک با فاز بلوری دارند. این موضوع سبب محدودیت در امکان رسیدن به فیلم  $TiO_2$  بلوری شده است. پنبه دارای مقاومت حرارتی کمی است. بیشترین حرارتی که پنبه بدون تخریب می‌تواند تحمل کند ۱۸۰°C به مدت ۱۰ دقیقه

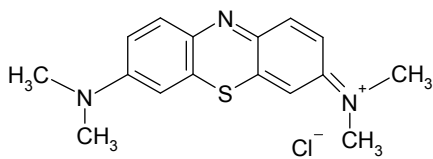
است. البته گزارش‌هایی از تهیه فیلم  $TiO_2$  به روش سل-ژل در دمای پایین گزارش شده است، مثل رسوب  $TiO_2$  روی پلیمر PMMA و پلی‌کربنات به روش سل-ژل. در یکی از این روش‌ها شرایط آزمایش برای آماده سازی لایه فعال  $SiO_2/TiO_2$  با خاصیت فتوکاتالیستی در محدوده سازگار با پایداری حرارتی پنبه، غربال شده است. هر چه سطح مخصوص  $TiO_2$  بیشتر باشد، به آماده‌سازی در دمای پایین کمک بیشتری می‌کند.  $SiO_2$  به عنوان چسب انتخاب شده است که در طی عملیات فتوکاتالیست قوی  $TiO_2$  تجزیه نمی‌شود. لایه آمیزه  $SiO_2/TiO_2$  باید از حمله  $h\nu$  تولید شده با  $TiO_2$  تحت پرتودهی به سطح پنبه جلوگیری کند. آزمایشات اولیه رنگبری لکه شربت حاکی از آن است که مخلوط کلئوئید  $SiO_2/TiO_2$  عملکرد بهتری نسبت به کلئوئید  $TiO_2$  تنها در بی‌رنگ کردن نوری لکه شربت دارد. چون  $SiO_2$  جذب شربت قرمز را افزایش می‌دهد، ترکیبات آلی تخریب می‌شود که این تخریب توسط  $TiO_2$  فعال نوری صورت می‌گیرد که در برخورد نزدیک با لایه‌های محاطی  $SiO_2$  است. هرمن<sup>۵</sup> فعالیت نوری برتر  $SiO_2/TiO_2$  نسبت به  $TiO_2$  را ناشی از نور جذب نشده توسط  $TiO_2$  می‌داند که از سطح  $SiO_2$  منعکس می‌شود، البته به شرطی که فیلم به اندازه کافی نازک باشد [۷].

پیش عملیات‌های امواج رادیویی، امواج میکروویو و امواج فرابنفش - خلاء روی منسوجات مصنوعی برای بارگذاری  $TiO_2$  و امکان پیوند مناسب با سطح پلی‌استر و پشم/پلی‌آمید به روش پوشش شامل نانو ذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این منسوجات بارگذاری شده تحت نور مرئی، در هوا و شرایط ملایم، فعالیت فتواکسایشی قابل توجهی را نشان داده‌اند که لکه‌های رنگدانه پایدار را بی‌رنگ و معدنی می‌کنند. این بی‌رنگی شامل حساس‌سازی با نور مرئی در رنگدانه‌های آلی لکه‌های منسوج بارگذاری شده با  $TiO_2$  است. این پیش عملیات‌ها در دمای کم و تحت فشار کم و فقط در لایه سطحی از ۱ تا ۲۰ nm از گروه‌های منفی همراه است و بدین ترتیب  $TiO_2$  به سطح منسوج چسبیده و با مبادله  $Ti^{+4}$ ، شارژ باقی‌مانده +۳ می‌شود [۸].

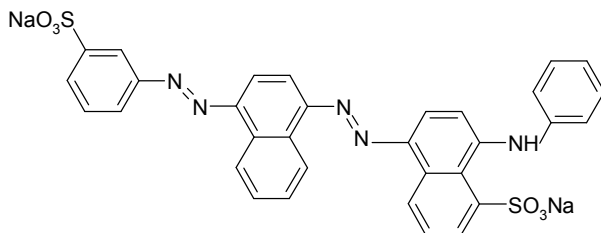
کراتین دسته‌ای از الیاف بیولوژیکی پروتئینی محکم و غیر قابل حل است که ناشی از تشکیل پیوند پپتیدی است که از ردیف‌های مجاور هم آمینو اسید ناشی می‌شود. اسید آمینه‌های شامل سولفور و سیستئین توانایی تشکیل پل دی‌سولفیدی و پیوند عرضی را می‌دهند که استحکام و پایداری گرمایی این مواد را در پی دارد و سبب تشکیل دسته مهمی از مواد لیفی نظیر پشم، ابریشم و کنف می‌شوند. الیاف پروتئینی خواص فیزیکی و فرآیندپذیری عالی دارند. واکنش‌پذیری ذاتی زنجیرهای پلی‌پپتیدی می‌تواند اصلاح شوند. گروه‌های عاملی موجود روی کراتین، سبب ایجاد خواص عالی خودتمیزشوندگی و

- 1- Band-gap
- 2- RF-Plasma
- 3- MW-Plasma
- 4- Vacuum-UV

5- Herman



ساختار ۱: متیلن بلو.



ساختار ۲: اسید بلو ۱۱۳.

## ۲-۲- روش کار

از ترازوی دیجیتالی با دقت ۰.۰۰۰۱ گرم (Sartorius)، حمام فراصوت ۵۰ کیلو هرتز، ۵۰ وات به حجم یک لیتر، آون، لامپ فرابنفش ۸ وات فیلیپس ساخت کشور هلند، اسپکتروفوتومتر مدل (Datacolor 98) ساخت امریکا، دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاسی (Varian-Cary 500 scan) با محدوده طول موج ۱۷۵-۳۳۰۰ نانومتر ساخت استرالیا، FT-IR (Nicolet 670) ساخت امریکا، دستگاه اندازه‌گیری زاویه بازگشت از چروک Shirley و طول خمش Shirley استفاده گردید.

## آماده‌سازی منسوج و دیسپرسیون نانو دی اکسید تیتانیوم

دیسپرسیون با مقادیر مختلف از  $TiO_2$  به همراه BTCA و SHP، به عنوان کاتالیزور در آب مقطر آماده شده و به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد.

نمونه‌های منسوج در ابعاد ۵×۵ cm تهیه شدند. ابتدا نمونه‌ها برای ایجاد گروه‌های منفی بیشتر مانند  $COO^-$  و  $O-O^-$  با ۳٪ (W/W) پرمنگنات پتاسیم (درصد وزنی مواد نسبت به وزن پارچه) و ۱۰ (g/L) کلرید سدیم به مدت ۲۰ دقیقه در حمام فراصوت، اکسید می‌شوند. سپس با ۵٪ (W/W) هیدروسولفیت سدیم در محیط اسیدی شده با اسید سولفوریک با pH=۴ احیا انجام می‌شود. سپس منسوجات با توجه به آزمایش‌های طرح شده در زمان‌های مختلف در محلول از قبل پراکنده شده در حمام فراصوت غوطه‌ور گردیدند. نمونه‌ها در دمای ۷۰°C خشک و در دمای ۱۸۰°C به مدت ۹۰ ثانیه پخت شدند. بعد از انجام عملیات پخت، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند تا ذرات  $TiO_2$  پیوند داده نشده از سطح منسوج جدا شود. پیوند نانو  $TiO_2$  با سطح پارچه طبیعت الکترواستاتیک دارد، یعنی  $TiO_2$  نیمه رسانا شارژ مثبت و سطح منسوج اکسید شده شارژ منفی دارد.

محافظت در برابر پرتو فرابنفش می‌شوند.  $TiO_2$  افنیته زیاده به گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل دارد. کراتین شامل حدوداً ۵۰٪ از این گروه‌های عاملی است. آسیلاسیون الیاف با انیدرید اسید، اجازه غنی‌سازی گروه‌های کربوکسیلیک را می‌دهد. در این صورت گروه‌های عاملی قوی روی نمونه علاوه بر گروه‌های عاملی اسیدهای آمینه پشم مثل آمین و هیدروکسیل ایجاد می‌شود. گروه‌های عاملی باقی‌مانده روی اسیدهای آمینه مانند آمین، فنل، تیول و ... نیز مکان‌های مناسبی برای واکنش پایدار با نانو بلور آنتاز هستند [۹].

یکی از روش‌های مورد استفاده برای تثبیت  $TiO_2$  روی پارچه استفاده از پیوند دهنده‌های شیمیایی است. پیوند دهنده‌ها نیاز به حداقل ۲ گروه کربوکسیلیک آزاد دارند تا بتوانند به منسوج و  $TiO_2$  اتصال یابند [۱۰]. بیشتر تحقیقات انجام شده در این زمینه روی منسوجات پنبه‌ای و پشمی به روش‌های گوناگون است. به هر حال در خصوص خودتمیزشوندگی کالای پشم/پلی استر گزارشی مشاهده نشده است.

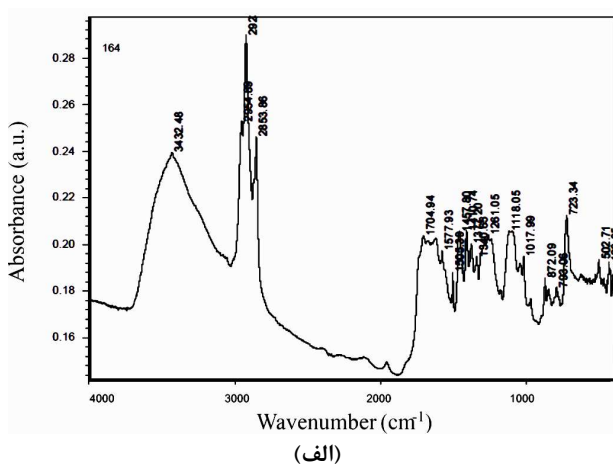
این تحقیق با هدف ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی روی کالای مخلوط (پشم/پلی استر)، تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم به وسیله به کارگیری بوتان تترا کربوکسیلیک اسید، استفاده از حمام فراصوت جهت پراکنده کردن نانو ذرات و هم زمان رمق‌کشی آنها روی کالا و بررسی تأثیر فرآیند روی ویژگی‌های کالا توسط آزمون زردی انجام شده است.

در این تحقیق ابتدا برای ایجاد گروه‌های منفی بیشتر در جز پشمی منسوج مانند  $COO^-$  کالا اکسایش می‌یابد. سپس برای تثبیت نانو  $TiO_2$  روی منسوج پشم/پلی استر از پایدارساز بوتان تتراکربوکسیلیک اسید استفاده شده است. عوامل مؤثر در فرآیند عملیات شامل مقدار نانو  $TiO_2$ ، مقدار اسید و زمان غوطه‌وری است. اثر خودتمیزشوندگی با دو رنگزای متیلن بلو (MB) و اسید بلو ۱۱۳ و نیز زردی حاصل شده تحت پرتوهای نور فرابنفش گزارش شده است. برخی خواص فیزیکی مثل زاویه بازگشت از چروک، طول خمش و جذب قطره آب بررسی شده است.

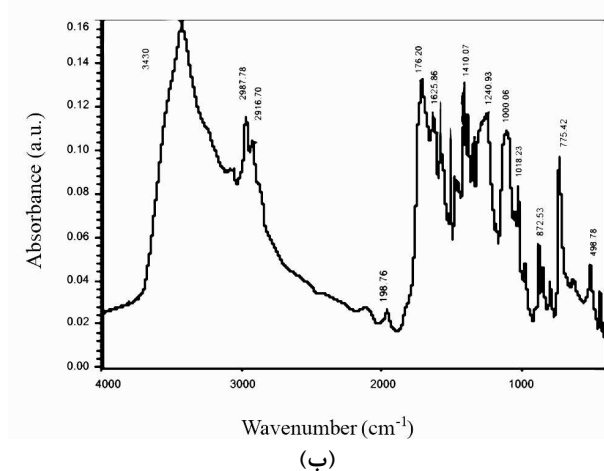
## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

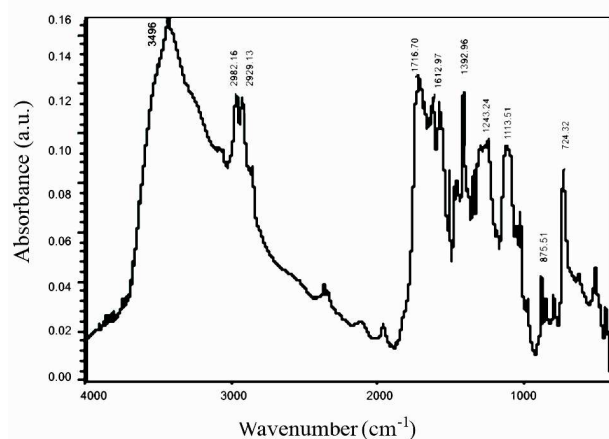
پارچه پشم/پلی استر (۴۵-۵۵٪) ایران مرینوس، نانو  $TiO_2$ ، P-25 از شرکت دگوسا، بوتان تترا کربوکسیلیک اسید (BTCA)، سدیم هیپو فسفیت (SHP)، کلرید سدیم، پرمنگنات پتاسیم (۱۰٪)، هیدرو سولفیت سدیم، اسید سولفوریک تماماً از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند. متیلن بلو (MB) با نام ژنریک (C.I. Basic Blue 9) و غلظت ۰.۵g/L و ساختار شیمیایی تیزین با طیف رنگی آبی مطابق ساختار ۱، رنگزای اسیدی با طیف رنگی آبی بنفش و نام ژنریک (C.I. Acid Blue 113) با غلظت ۰.۵ g/L و ساختار شیمیایی دی آزو مطابق ساختار ۲ مورد استفاده قرار گرفتند.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱: نمودار FT-IR (الف) نمونه خام، (ب) نمونه اصلاح شده، (ج) نمونه اصلاح و عمل شده با دیسپرسیون نانو  $\text{TiO}_2$ .

### فرآیند پرتودهی و آزمایش‌های انجام شده بر روی منسوجات تهیه شده

نمونه‌های عمل شده پس از لکه‌گذاری با قطره‌های MB و اسید بلو ۱۱۳ توسط بورت، تحت نور لامپ فرابنفش ۸ وات به مدت ۱۲ ساعت در فاصله ۱۰ cm قرار می‌گیرند تا رنگبری انجام شود. داده‌های رنگی نمونه‌های لکه‌گذاری شده با متیلن بلو و نمونه‌های پرتودهی شده پس از ۱۲ ساعت با دستگاه اسپکتروفوتومتر اندازه‌گیری می‌شود تا بدین وسیله اختلاف رنگ ایجاد شده و همچنین ویژگی خودتمیزشوندگی بررسی شود. بعد از پرتودهی نمونه‌ها با نور فرابنفش، برخی از نمونه‌ها نسبت به قبل از پرتودهی زرد می‌شوند و اختلاف زردی آنها قبل و بعد از پرتودهی گزارش شده است.

همچنین از برخی نمونه‌های اصلاح شده، طیف زیر قرمز برای نشان دادن گروه‌های منفی ایجاد شده گرفته شد. آزمون جذب قطره آب طبق استاندارد BS۴۵۵۴، زاویه بازگشت از چروک طبق استاندارد BS۳۰۵۶ و طول خمش طبق استاندارد BS۳۳۵۶ نمونه‌های عمل شده با  $\text{TiO}_2$  اندازه گرفته شده است و با نمونه‌های عمل نشده مورد مقایسه قرار گرفته است.

### ۳- نتایج و بحث

عوامل مؤثر در فرآیند عملیات شامل مقدار نانو  $\text{TiO}_2$ ، مقدار اسید و زمان غوطه‌وری در حمام فراصوت است. با تغییر این مقادیر ۷ نمونه عمل شده است که مقادیر مورد استفاده در عمل‌آوری نمونه‌ها در جدول ۱ آمده است.

نمونه‌ها مطابق با مقادیر جدول ۱ تهیه می‌شوند، سپس آزمون‌های ذکر شده روی نمونه‌ها صورت گرفته و نتایج با نمونه خام و نمونه اکسید شده مقایسه شده‌اند.

#### طیف FT-IR

با بررسی طیف زیر قرمز نمونه‌های خام، اکسید شده و اکسید و عمل شده با  $\text{TiO}_2$  که در شکل ۳ آمده است، پیک‌های مربوط به گروه کربونیل اسید کربوکسیلیک مشاهده شده است.

پیک‌های موجود در محدوده  $3400\text{ cm}^{-1}$ ، در تمام طیف‌ها نشان دهنده حضور گروه‌های OH می‌باشد که مربوط به گروه‌های عاملی موجود در پشم است. وجود یک پیک در محدوده  $1700\text{ cm}^{-1}$  -  $1725\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۱- ب نشان دهنده گروه کربونیل اسید کربوکسیلیک می‌باشد، که در طیف زیر قرمز از نمونه اکسید شده یک پیک قوی در  $1716\text{ cm}^{-1}$  دیده شده است که مربوط به افزایش این گروه است [۱۱]. به حوال با توجه به وجود انواع گروه‌های مختلف و هم‌پوشانی پیک‌های آنها در نمونه عمل شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، شناسایی پیک‌های مشخص تیتانیوم که قله‌هایی در ناحیه زیر  $1000\text{ cm}^{-1}$  ایجاد می‌کنند قابل شناسایی به طور مجزا نیستند [۱۲].

جدول ۱: مقادیر متغیرهای مورد استفاده در دیسپرسیون‌ها.

شماره نمونه	TiO <sub>2</sub> (%)	BTCA (%)	SHP (%)	Time (min.)
۱	۰,۵	۱۰	۰	۳۰
۲	۰,۵	۰	۵	۳۰
۳	۰	۱۰	۵	۳۰
۴	۰,۷۵	۱۵	۲,۵	۱۵
۵	۰,۵	۱۰	۵	۳۰
۶	۰,۵	۲۰	۵	۳۰
۷	۱	۱۰	۵	۳۰

جدول ۲: شاخص زردی، زمان جذب قطره آب، طول خمش و زاویه بازگشت از چروک نمونه‌های عمل شده و عمل نشده.

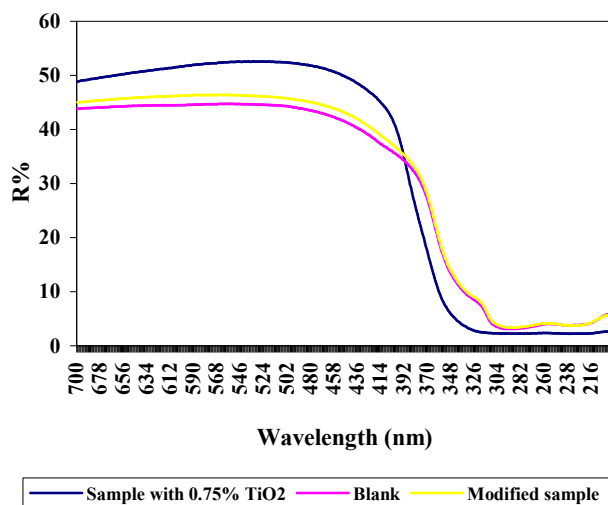
شماره نمونه	زاویه بازگشت از چروک (درجه)	طول خمش (cm)	زمان جذب قطره آب (ثانیه)	شاخص زردی ASTM D 1925
۱	۱۴۸	۲,۲	۰	۰,۹
۲	۱۵۳	۲,۵	۶	۲,۱
۳	۱۵۰	۲,۴	۹۰	۹,۸
۴	۱۵۲	۲,۲	۰	۰,۸
۵	۱۵۰	۲,۴	۰	۱,۰
۶	۱۴۸	۲,۲	۰	۳,۳
۷	۱۵۲	۲,۳	۰	۰,۴
نمونه خام	۱۶۱	۱,۸	۱۳۰	۱۳,۴
نمونه اکسید شده	۱۶۲	۲,۱	۳	۱۰,۱۰

هر لیفی که در معرض پرتو فرابنفش قرار گیرد مقداری تخریب سطحی می‌شود که مقدار آن در لیف‌های مختلف از سطح به سمت مغز لیف متفاوت است. گاهی مقدار این تأثیرات بر اثر افزایش جذب نور توسط محصولات حاصل از تجزیه نوری افزایش می‌یابد [۱۳]. قرار گرفتن الیاف پشم در معرض هوا، زمینه را برای اکسیداسیون نوری ترکیبات حاوی سیستمین و تبدیل آنها به سیستمیک اسید فراهم می‌کند، که دو اثر عمده روی لیف دارد یکی شکستن پیوندهای دی‌سولفیدی است که باعث تغییر مداوم تورم الیاف و انتقال رنگ می‌شود و دیگری ایجاد گروه‌های آلدوست و باردار است [۱۳]. زردی نمونه‌ها قبل و بعد از پرتو دهی مطابق ASTM D1925 از رابطه ۱ محاسبه گردید.

$$YID1925=100(1.275X-1.058Z)/Y \quad (1)$$

### شاخص زردی، جذب قطره آب، زاویه بازگشت از چروک و طول خمش نمونه‌ها

شاخص زردی، جذب قطره آب، زاویه بازگشت از چروک، طول خمش پس از عمل با نانو ذرات TiO<sub>2</sub> در جدول ۲ آمده است. یکی از مشکلاتی که برای پشم در صنعت وجود دارد، زرد شدن زیاد آن در مقابل امواج فرابنفش نسبت به سایر الیاف است. در پشم کروموفورهای وجود دارند که نور مرئی را جذب می‌کنند و پشم در حالت عادی به رنگ گرم روشن دیده می‌شود [۱۳]. پرتوهای فرابنفش با طول موج بیش از ۳۲۰ nm دارای نفوذ کمی هستند و اکثر آنها توسط نواحی سطحی پشم و کوتیکول جذب می‌شوند [۱۴]. سطوحی مانند کوتیکول سطح خارجی پشم، که دارای گوگرد زیاد هستند، جاذب پرتو فرابنفش با امواج متوسط هستند.



شکل ۲: طیف انعکاسی نمونه خام، نمونه اصلاح شده و نمونه عمل شده با ۰.۵٪ نانو  $TiO_2$

دی‌اکسید تیتانیوم به همراه عامل شبکه کننده، این ترکیبات روی سطح کالا اضافه شده و لایه غیریکنواختی را ایجاد می‌کنند که وجود ترکیب عامل شبکه کننده می‌تواند سبب سختی زبردست یا به عبارت دیگر افزایش طول خمش شود. با افزایش مقدار عامل شبکه کننده میزان طول خمش نیز افزایش یافته است. این شاخص به عنوان تعیین کننده زبردست می‌تواند در نظر گرفته شود که به هر حال سبب سختی زبردست شده است.

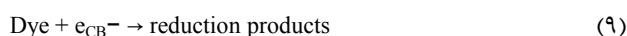
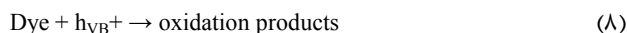
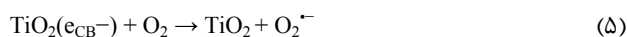
در حضور  $TiO_2$  افزایش جذب قطره آب و کاهش زمان جذب قطره آب مشاهده می‌شود. خاصیت آبدوستی  $TiO_2$  در اثر تابش پرتو فرابنفش به وجود می‌آید. خاصیت آبدوستی این ماده باعث می‌شود تا قطرات آب روی سطوحی که با  $TiO_2$  پوشانیده شده‌اند، همواره با زاویه‌ای بسیار کم قرار گیرند و تمایل به پخش شدن روی سطح و خیس کردن آن را داشته باشند. یکی از مکانیزم‌های مطرح در فرآیند آبدوستی  $TiO_2$  به این صورت است که در اثر تابش پرتو فرابنفش با طول موج‌های کمتر از ۳۸۸ nm، الکترون‌ها انرژی لازم برای رفتن از تراز ظرفیت به تراز رسانا را پیدا می‌کنند و تشکیل زوج الکترون-حفره می‌دهند. الکترون‌ها تمایل دارند تا کاتیون‌های  $Ti^{4+}$  را به  $Ti^{3+}$  تبدیل کنند.  $Ti^{3+}$  تولید شده با اکسیژن مولکولی موجود در هوا واکنش داده و تبدیل به  $O_2^-$  شده و جذب سطح می‌شود. در اثر این واکنش، کاتیون‌های  $Ti^{3+}$  به کاتیون‌های  $Ti^{4+}$  تبدیل می‌شوند. حفره‌ها آنیون‌های  $O_2^-$  جذب شده روی سطح را اکسید کرده و در نتیجه مولکول  $TiO_2$  به حالت اولیه خود بازگشته و اکسیژن مولکولی به صورت گاز از روی سطح خارج می‌شود. در اثر خارج شدن مولکول‌های اکسیژن از روی سطح فضاهای خالی اکسیژن به وجود می‌آیند که مولکول‌ها در این فضاهای خالی قرار گرفته و باعث می‌شوند تا سطح خاصیت آبدوستی پیدا کند. این خاصیت باعث می‌شود تا همواره

که در آن X Y Z محرکه‌های سه گانه رنگ هستند. توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر انعکاس نمونه‌ها به دست آورده می‌شود که با محاسبه مقادیر X Y Z از روی انعکاس، زردی از رابطه ۱ به دست می‌آید. محاسبه مقدار زردی نمونه‌ها حاکی از این است که پارچه عمل داده شده با  $TiO_2$  قبل از پرتو دهی از نمونه خام سفیدتر است که این نشان دهنده وجود  $TiO_2$  روی سطح لیف پشم/ پلی‌استر است. یکی از کاربردهای  $TiO_2$  روی کالای پشمی استفاده از نقش محافظتی این ماده در برابر پرتوهای فرابنفش است. وجود ذرات  $TiO_2$  روی سطح کالا مانع رسیدن نور به سطح پارچه شده و از زرد شدن و اکسیداسیون نوری پشم بر اثر پرتوهای فرابنفش جلوگیری می‌کند. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌هایی که درصد  $TiO_2$  بر سطح آنها بیشتر است زردی کمتری را پس از پرتو دهی نسبت به قبل از آن از خود نشان می‌دهند. این نتایج با نتایجی که از تحقیق مشابه توسط دانشمندان استرالیایی به دست آمده مطابقت دارد [۱۵، ۱۶].

در رابطه با تأثیر سیستمین موجود در پشم روی زردی، تحقیقات زیادی شده است. محصولات حاصل از اکسیداسیون سیستمین در طول مدت پرتو دهی روی سطح خارجی سلول‌های کوتیکول تشکیل می‌شوند [۱۳، ۱۴]. مقدار زیاد اینگونه محصولات که جاذب امواج فرابنفش هستند نوعی پوشش را روی لایه خارجی لیف ایجاد می‌کنند که سبب نوعی مقاومت در برابر پرتوهای دریافتی خواهند شد، مخصوصاً اینکه این محصولات بدون رنگ هستند. بر طبق این نتایج سیستمین مسؤو زردی پشم نیست و نقش محافظتی در برابر نور دارد و در مدت زمان زیاد نوردهی باعث کاهش زردشدگی است [۱۴، ۱۶].

دی‌اکسید تیتانیوم به طور ذاتی جاذب پرتو فرابنفش است و از رسیدن پرتوهای مضر به سطح لیف جلوگیری می‌کند. شکل ۲ طیف انعکاسی نمونه خام، نمونه اکسید شده و نمونه عمل شده با نانو  $TiO_2$  را نشان می‌دهد. طبق شکل ۲ نمونه عمل شده با ۰.۵٪  $TiO_2$  انعکاس کمتری در محدوده فرابنفش دارد و نشان می‌دهد این ماده جاذب نور فرابنفش است در نتیجه از زرد شدن نمونه‌ها جلوگیری می‌کند. یکی از نشانه‌های تخریب کالای نساجی زردی آن است. با توجه به اینکه زردی کالا پس از عمل با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم کاهش یافته است در نتیجه به نظر می‌رسد که نه تنها تأثیر منفی روی کالا نداشته بلکه به عنوان یک جاذب فرابنفش عمل کرده و از تخریب نوری کالا نیز جلوگیری کرده است.

نتایج نشان می‌دهد که زاویه بازگشت از چروک نمونه‌ها نسبت به نمونه خام به مقدار کم کاهش می‌یابد. این کاهش جزئی می‌تواند به دلیل ایجاد پیوندهای جدید در ساختار پروتئین پشم در نظر گرفته شود که سبب می‌شود تا نظم اولیه اتصالات زنجیرها به هم خورده و نظم جدیدی ایجاد شود. این نظم جدید همراه با کاهش کمی در زاویه بازگشت از چروک است. همچنین مقادیر طول خمش نمونه‌های عمل شده نسبت به نمونه خام افزایش یافته است. با کاربرد ترکیب نانو

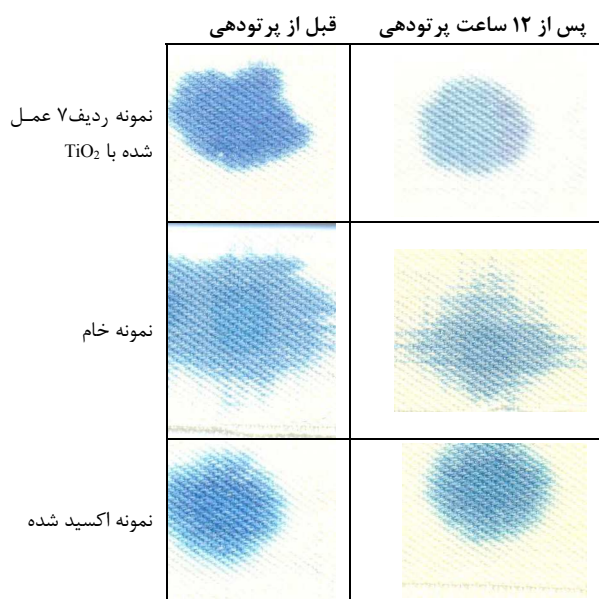
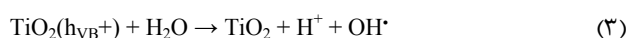
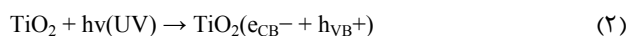


به جای قطره‌های آب با زاویه زیاد روی سطح، یک لایه نازک از آب روی سطح تشکیل شود [۱۷-۱۹]. افزایش آبدوستی به وسیله به کارگیری نانو اکسید تیتانیوم با توجه به نوع نانو دی اکسید تیتانیوم با یافته‌های دیگران در خصوص ترکیب Degussa-P25, TiO<sub>2</sub> مطابقت دارد [۲۰].

### رنگ‌سنجی و تجزیه فتوکاتالیستی لکه متیلن بلو در شرایط پرتودهی فرابنفش

نتایج رنگ‌سنجی نمونه‌های عمل شده و لکه‌گذاری با متیلن بلو، نمونه خام، نمونه اکسید شده قبل و بعد از پرتودهی در جدول ۳ آمده است. نتایج خود تمیز شوندگی لکه MB روی نمونه‌های مختلف پس از پرتودهی با پرتو فرابنفش به مدت ۱۲ ساعت با مشاهده بصری مطابقت دارد. شکل ۳ نتایج بی‌رنگی لکه‌ها پس از پرتودهی را نشان می‌دهد. شکل ۳ شامل نمونه خام، اکسید شده و نمونه حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم است. در این شکل نشان داده شده است که نمونه حاوی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم خودتمیزشوندگی بیشتری دارد.

خودتمیزشوندگی منسوجات عمل شده با TiO<sub>2</sub> می‌تواند به دلیل ایجاد واسطه‌های اکسند در سطح منسوج در نظر گرفته شود. تجزیه متیلن بلو نیز توسط نانو دی اکسید تیتانیوم می‌تواند بر همین اساس انجام شود. واکنش‌های اکسایشی انجام شده پس از پرتودهی، در واکنش‌های ۲ تا ۹ آورده شده است [۲۱].



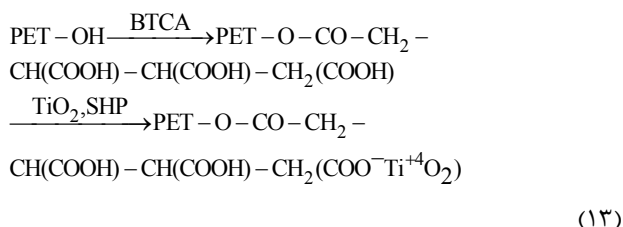
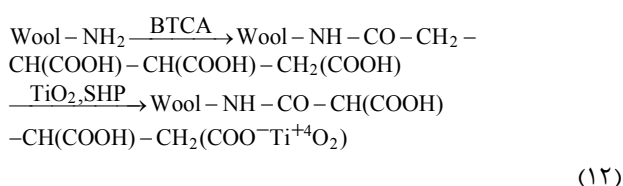
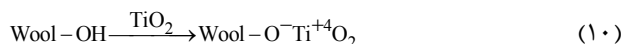
شکل ۳: خودتمیزشوندگی لکه متیلن بلو پس از ۱۲ ساعت پرتودهی فرابنفش ۸ وات.

جدول ۳: مقادیر مؤلفه‌های رنگی و اختلاف رنگ نمونه‌های لکه شده با متیلن بلو.

شماره نمونه	قبل از پرتودهی			پس از پرتودهی			$\Delta E (D 65-10^2)$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
۱	۶۵	-۵	-۳۶	۸۱	-۸	-۱۷	۲۵,۰
۲	۶۰	-۸	-۳۵	۶۲	-۱۰	-۱۹	۱۶,۳
۳	۵۷	-۴	-۳۶	۶۱	-۶	-۲۲	۱۴,۷
۴	۶۰	-۴	-۳۶	۸۰	-۱۰	-۲۲	۲۵,۴
۵	۵۸	-۵	-۳۸	۸۱	-۱۱	-۲۰	۲۹,۸
۶	۵۸	-۵	-۳۶	۸۲	-۱۲	-۱۸	۳۰,۸
۷	۵۶	-۲	-۳۹	۸۳	-۱۲	-۱۷	۳۶,۲
نمونه خام	۶۱	-۱۲	-۳۰	۶۰	-۱۳	-۲۱	۹,۱
نمونه اکسید شده	۶۱	-۱۱	-۳۴	۶۳	-۱۲	-۲۲	۱۲,۲

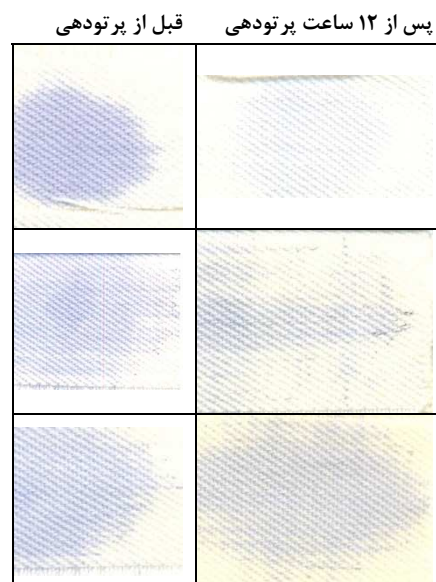


عاملی آن محدود است. در نتیجه فرآیند تکمیل روی کالای پلی‌استر بیشتر به شکل حبس فیزیکی نانو ذرات در نظر گرفته می‌شود. در حالی که در الیاف پشم به جهت ساختار باز آن و دارا بودن گروه‌های عاملی زیاد به همراه عملیات اکسیداسیون، توانایی ایجاد پیوند یونی با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را علاوه بر حبس فیزیکی دارا می‌باشد. به این ترتیب پیوندهای محکمی با سطح منسوج و  $TiO_2$  برقرار می‌شود. تعدادی از پیوندهای صورت گرفته در واکنش‌های ۱۰ تا ۱۳ آمده است.



#### ۴- نتیجه‌گیری

این تحقیق با هدف بهبود ویژگی خودتمیزشوندگی پایدار روی کالای پشم/پلی‌استر با استفاده از انجام عملیات قبلی با اکسیدکننده به همراه نانو دی‌اکسید تیتانیوم دنبال شده است. نتایج نشان می‌دهند که استفاده از عملیات قبلی با اکسیدکننده می‌تواند به بهبود جذب نانو دی‌اکسید تیتانیوم کمک کند و با استفاده از نانو  $TiO_2$  به همراه BTCA به روش غوطه‌وری در حمام فراصوت می‌توان خودتمیزشوندگی پایدار روی کالای پشم/پلی‌استر به دست آورد. نمونه‌های عمل شده با  $TiO_2$  و لکه‌گذاری شده پس از پرتو دهی با پرتو فرابنفش خودتمیزشوندگی از خود نشان می‌دهند. زردی نمونه‌های عمل شده با  $TiO_2$  نسبت به نمونه‌های خام و اکسید شده کمتر است و  $TiO_2$  به عنوان محافظت از کالا در برابر پرتو فرابنفش می‌تواند در نظر گرفته شود. میزان جذب قطره آب نمونه‌های عمل شده بهبود یافته ولی میزان زاویه بازگشت از چروک به مقداری کمی کاهش یافته و میزان طول خمش افزایش یافته است. با توجه به روش به کار گرفته شده در این تحقیق امکان تولید زیاد به روش مذکور وجود دارد.



شکل ۴: خودتمیزشوندگی لکه اسید بلو ۱۱۳ پس از ۱۲ ساعت پرتو دهی نور فرابنفش ۸ وات.

مقدار  $TiO_2$ ، مقدار BTCA، زمان غوطه‌وری در حمام فراصوت از پارامترهای مؤثر بر نتایج بی‌رنگی لکه‌ها و خودتمیزشوندگی است. الیاف پشم با کمتر از ۵۰٪ گروه‌های عاملی باید یک اصلاح شیمیایی را تحمل کنند تا بتوانند پیوند پایدار با نانو بلورهای  $TiO_2$  دهند. بنابراین، نمونه‌های اکسید شده از آنجایی که جز پشمی برای پیوند با  $TiO_2$  آماده می‌شود، در مقایسه با نمونه‌های اکسید نشده اختلاف رنگ مناسب‌تری را نشان می‌دهند، که به دلیل اکسایش و ایجاد گروه‌های عاملی قوی روی منسوج علاوه بر گروه‌های عاملی اسیدهای آمینه پشم مثل آمین، هیدروکسیل، فنل و تیول می‌باشد. یکی دیگر از عوامل مؤثر بر نتایج خودتمیزشوندگی نوع لکه رنگزا و ماهیت آن است، به طوری که در نمونه عمل شده با  $TiO_2$  که با رنگزای اسید بلو ۱۱۳ لکه‌گذاری شده است، بی‌رنگی بیشتری نسبت به متیلن بلو پس از پرتو دهی به دست آمده است. این بی‌رنگی در شکل ۴ نشان داده شده است.

پیوند نانو  $TiO_2$  با سطح پارچه طبیعت الکترواستاتیک دارد، یعنی  $TiO_2$  شارژ مثبت و سطح منسوج عمل شده شارژ منفی دارد. BTCA به دلیل داشتن ۴ گروه عاملی، پیوند دهنده قویتری نسبت به سیتریک اسید است و امکان پیوند بیشتر بین  $TiO_2$  و سطح منسوج را دارد و تجزیه فتوکاتالیستی ناشی از آن نتایج بهتری می‌دهد. واکنش با گروه‌های عاملی منسوج نیز به خصوص گروه‌های عاملی پشم مثل گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل و در پلی‌استر گروه کربوکسیل و هیدروکسیل، با توجه به مقدار بسیار کم این گروه‌ها در پلی‌استر انجام می‌گیرد. الیاف پلی‌استر ساختار متراکم داشته و دسترسی به گروه‌های



## ۵- مراجع

1. A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning of modified cotton textiles by TiO<sub>2</sub> at low temperatures under daylight irradiation. *Photochem. Photobiol. A*: 174(2005), 156-164.
2. R. Zukerman, MSc. thesis, Photocatalytic properties of nanocrystalline Titania, *Ben-Gurion University of the Negev*. (2003), 1-14.
3. R. Bhava, MSc thesis, Synthesis and photocatalysis study of brookite phase titanium dioxide nanoparticles. *Clemson University*, (2007), 1-28.
4. M. J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. scarano, A. Zecchina, Photoactive TiO<sub>2</sub> film on cellulose fibers: Synthesis and characterization. *Photochem. Photobiol. A*. 189(2007), 286-294.
5. D. Zare-Hosseini-abadi, A. Ershad-Langroudi, A. Rahimi, Preparation of anatase nanoparticles thin film coatings by sol-gel method at low temperature and investigation of their photocatalytic activities. *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 121-129.
6. T. Yuranova, D. Laub, J. Kiwi, Synthesis, activity and characterization of textile showing self-cleaning activity under daylight irradiation. *Catal. Today*. 122(2007), 109-117.
7. T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive, SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating. *Mol. Catal. A*. 244(2006), 160-167.
8. A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, Self-cleaning of wool/polyamide and polyester textiles by TiO<sub>2</sub>-rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Photochem. Photobiol. A*. 1172(2005), 27-34.
9. W. A. Daoud, S. K. Leung, Self-cleaning keratins. *Chem. Mater.* 20(2008), 1242-1244.
10. K. T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi, Photocatalytic self-cleaning of modified cotton textile by TiO<sub>2</sub> clusters attached by chemical spacer. *Mol. Catal. A*. 237(2005), 101-108.
11. B. Movasegh, Introduction to Spectroscopy, elmi & fanni Pub. Tehran (2001), 17 (in Persian).
12. M. Ivanda, S. Music, S. Popović, M. Gotić, XRD, Raman and FT-IR spectroscopic observation of nanosized TiO<sub>2</sub> synthesized by the sol-gel method based on an esterification reaction. *Mol. Struct.* 480(1999), 645-649.
13. B. Ma, C. Zheng, R. Sun, Physical properties of surface oxidized wool. *Text. Res. J.* 73 (2003), 1100-1102.
14. J. Dusenbury, E. H. Mercer, J. H. Wakelin, The influence of chemical treatment on the properties of wool: Alkali solubility as a measure of sulfuric acid degradation. *Text. Res. J.* 24(1954), 890-893.
15. H. Zhang, K. R. Millington, X. Wang, The photostability of wool doped with photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. *Polym. Degrad. Stab.* 94(2009), 278-283.
16. M. Montazer, E. Pakdel, Improving the stability of wool fabric against ultraviolet using nano titanium dioxide and butane tetra carboxylic acid (BTCA). *J. Color Sci. Technol.* 3(2009), 233-241.
17. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, Light-induced amphiphilic surface. *Nat.* 388(1997), 431-432.
18. J. Yu, X. Zhao, Effect of surface treatment on the photocatalytic activity and hydrophilic property of the sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin film. *Mater. Res. Bull.* 36(2001), 97-107.
19. K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nat.* 238(1972), 37-38.
20. B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, XPS and FT-IR surface characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation. *Langmuir*. 17(2001), 2664-2669.
21. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Appl. Catal. B*. 49(2004), 1-14.