

تثبیت نانو ذرات TiO_2 بر روی پارچه PET اصلاح شده با عامل کوپلینگ سیلان بوسیله روش هیدروترمال با دمای پایین

مترجم: عباس حاجی پور

پارچه PET در ابتدا با استفاده از عامل جفت کننده سیلان KH-560 اصلاح شد، و سپس با یک لایه از نانوذرات TiO_2 بوسیله تترا بوتیل تیتانات به عنوان پیش ماده توسط روش هیدروترمال دما پایین بارگذاری شد، و سپس با استفاده از رنگزای Disperse Blue 56 رنگریزی شد. مورفولوژی، فاز بلوری، اصلاح شیمیایی، ثبات حرارتی، و خواص نوری لیف PET، قبل و بعد از عملیات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس، اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس، توزین حرارتی و طیف انعکاسی پراکنده مطالعه شدند. خواص کششی، نفوذپذیری هوا، درخشندگی، محافظت در برابر فرابنفش (UV)، فعالیت فوتوکاتالیستی، مقدار K/S و ثبات رنگ نیز ارزیابی شدند. مشخص شد که در مقایسه با پارچه روکش داده شده با TiO_2 بدون اصلاح با KH-560، بارگذاری ذرات TiO_2 بر روی سطح پارچه روکش شده با TiO_2 اصلاح شده با KH-560، به صورت مشهودی بهبود یافته می‌یابد. نانوذرات خالص آنتاز TiO_2 بر روی سطح لیف گرفت شدند. دمای شروع تجزیه افزایش یافت. قابلیت جذب پرتو فرابنفش افزایش یافت. خواص کششی، نفوذپذیری هوا، درخشندگی، مقدار K/S و ثبات رنگ اندکی تغییر یافت. قابلیت محافظت در برابر پرتو UV و تخریب نوری متیل اورانژ تحت پرتو دهی با UV تا حدی افزایش یافت.

مقدمه

شده است. در سال‌های اخیر، بررسی TiO_2 نانو بلوری بر روی زمینه‌های مختلف با استفاده از تکنیک‌های مختلف، از قبیل کاند پرانی، رسوب شیمیایی بخار، رسوب لیزر پالسی، سل-ژل، هیدروترمال و غیره گزارش شده است. مثلاً، Wang و همکارانش، نانوذرات TiO_2 آنتاز و روتایل را بر روی سطح میکرو الیاف کامپوزیت PMMA/MMT بوسیله روکش دهی تصعیدی قرار دادند. جهت ایجاد فعالیت موثر در نور مرئی، و خود تمیز شوندگی، پارچه پنبه‌ای روکش شده با $N-TiO_2$ اصلاح شده با ذرات AgI از طریق روش رسوب حمام پی در پی شیمیایی تهیه شد. معمولاً دو روش جهت افزایش تثبیت نانوذرات بر روی سطح پارچه وجود دارد. روش اول، اصلاح سطح پارچه می‌باشد، اما در این روش، مقاومت مکانیکی الیاف تا حدی کم می‌شود. برای مثال، Chen و همکارانش، زمینه PET را با استفاده از پلاسمای اکسیژن اصلاح کردند، و آن را با محلول پیش ماده $Ti(OR)_4$ روکش کردند، و پس از آن با استفاده از پلاسمای اکسیژن جهت تولید کربن اکسید تیتانیوم اکسید کردند. جهت افزایش جذب نانو ذرات و پایدار سازی بر روی سطح پارچه، Montazer و همکارانش، سطح پارچه پشمی یا PET را با استفاده از پروتاز و لیپاز هیدرولیز کردند. پارچه سپس به حمام مافوق صدای حاوی نانو TiO_2 و عامل ایجاد کننده اتصال وارد شد و سپس پخت شد. پارچه PET اولیه با استفاده از محلول قلیا و ستیل تری متیل آمونیوم برمید هیدرولیز شد و سپس به یک حمام مافوق صوت حاوی نانو

اخیراً، دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل خواص عالیش از قبیل غیر سمی بودن، محافظت در برابر فرابنفش (UV)، ضد باکتری بودن، خواص فوتوکاتالیستی، خود تمیز شوندگی و غیره در زمینه‌های مختلفی به صورت وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرد. TiO_2 عموماً ۳ شکل بلوری دارد: آنتاز، روتایل، و بروکیت. اثبات شده است که شکل آنتاز TiO_2 مقدار بسیشتری فعالیت فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد. مخلوط آنتاز و روتایل فوتوکاتالیست‌های موثرتری نسبت به آنتاز خالص می‌باشند. هنگامیکه TiO_2 در معرض پرتو فرابنفش (کمتر از ۳۸۰ نانومتر) قرار می‌گیرد، جفت‌های الکترون‌های آزاد و حفره‌ها در محدوده نوار رسانایی و والانس TiO_2 تولید می‌شوند، که با اکسیژن و گروه هیدروکسیل جذب شده جهت تشکیل سوپراکسید (O_2^-) و رادیکال‌های هیدروکسیل ($OH\cdot$) واکنش می‌دهد. این گونه‌های اکسیژن بسیار فعال، پتانسیل بالایی اکسید کنندگی دارند که آلاینده‌های آلی را تجزیه می‌کند و باکتری‌ها را نابود می‌کند. برای مثال، Pierre-Alexandre و همکارانش، منسوج نوردی شده روکش شده با فوتوکاتالیست را ارائه دادند، که می‌تواند فرمالدئید ترکیبات آلی فرار را تجزیه کند. Zhang و همکارانش دریافتند که محتوای لیف فوتوکاتالیست پارچه‌ها عملکرد بوزدایی نمونه حاصل را تحت تاثیر قرار می‌دهد. به دلیل مشکلات بازیابی و تجمع نانوذرات، استفاده وسیع TiO_2 تا کنون محدود



همکارانش، نانو کامپوزیت TiO_2/Ag را تحت پرتو دهی UV و سونیکت کردن، سنتز کردند و بر روی پارچه پشمی جهت دستیابی به خواص خود تمییز شوندگی بکار بردند. Shi و همکارانش، روشی را جهت دستیابی به خاصیت فوق آبرگری بوسیله روکش کردن فیلم نازک TiO_2 بر روی پارچه پنبه ای بکار بردند و فیلم را با استفاده از اوکتا دکان تیول اصلاح کردند. نانوذرات TiO_2 آنا تا ز و روتایل نیز سنتز شدند و بر روی سطح پارچه های پنبه ای بوسیله تابش دهی فرا صوت روکش شدند.

به دلیل رفتار حرارتی بد مواد نساجی، روش هیدروترمال با دمای نسبتا کم توسط تعدادی از محققان انجام شد. اخیرا کاربردهای فرآیندهای هیدروترمال و سالوترمال بر روی زمینه های مختلف بررسی شده اند. لایه ای از TiO_2 بر روی سطح پارچه بوسیله سالو ترمال و فرآیند سل-ژل روکش دهی غوطه وری، با $AgNO_3$ یا سل های دوپه شده با ترکیبات آمونیوم نوع چهارم یا با بدون سیلیکا بارگذاری شد. لیف PET به دلیل هزینه کم، وزن کم، انعطاف پذیری، پایداری های حرارتی و شیمیایی، مزایایی زیادی دارد. ما پارچه PET روکش شده با TiO_2 را با استفاده از سولفات تیتانیوم به عنوان پیش ماده تحت شرایط هیدروترمال تهیه کردیم که دارای فعالیت فوتوکاتالیستی برای بی رنگسازی متیل اورانژ (MO) بود. با این حال، بارگذاری نانوذرات TiO_2 چسبیده به پارچه PET محدود بود. نیروی بین لیف PET و TiO_2 نسبتا ضعیف می باشد. در این پژوهش، به منظور حل اتصال ضعیف نانوذرات TiO_2 با لیف PET، ما در ابتدا پارچه PET را با استفاده از عامل جفت کننده KH560 اصلاح کردیم، و سپس پارچه های PET اصلاح شده با استفاده از تترابوتیل تیتانات به عنوان پیش ماده بوسیله روش هیدروترمال عمل شدند و سپس با استفاده از رنگزای Disperse Blue 56 رنگریزی شدند. تاثیرات اصلاح سطحی لیف PET با استفاده از عامل جفت کننده KH-560 بر روی ساختار و خواص پارچه PET رسوب داده شده با TiO_2 بررسی شد. توپوگرافی سطحی، ساختار بلوری، ترکیب، پایداری حرارتی و رفتار نوری پارچه PET، قبل و بعد از عملیات ها، بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، ایبکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، توزین حرارتی (TG) و طیف انعکاس پراکنده (DRS) بررسی شدند. خواص کششی، نفوذپذیری هوا، جلا، محافظت در برابر UV، تخریب نوری MO، مقدار رنگی K/S و ثبات رنگی پارچه PET نیز بررسی شد.

بخش تجربی

مواد

پارچه PET (بافت ساده، رنگریزی نشده) از Liaoning New Times Textiles Co., Ltd تهیه شد. دانسیته خطی تار و پود، ۳/۸ تکس بود. تعداد تار و پود به ترتیب، ۴۱ و ۲۹ عدد در سانتی متر بود. تترابوتیل تیتانات $(Ti(OC_4H_9)_4)$ جهت سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شد. عامل جفت کننده سیلان KH560 (۳-گلی سیدیل اکسی پروپیل تری متوکسی سیلان) از Dow Corning (Shanghai) Co., Ltd تهیه شد. رنگزای Disperse Blue 56 (C. I. No. 63285) از Dystar Trading Co. Ltd بود. عامل دیسپرس کننده NNO از کارخانه رنگریزی محلی تهیه شد. استون، اتانول بی آب، اسید استیک گلاسیال، هیدروکسید سدیم، فسفات دی هیدروژن آمونیوم و کربنات سدیم از درجه آزمایشگاهی بودند. آب دی یونیزه در سرتاسر آزمایش مورد استفاده قرار گرفت.

TiO_2 وارد شد و پس از آن در دمای بالا پخت شد. روش دیگر، اصلاح شیمیایی سطح نانو TiO_2 بوسیله تکنیک شیمیایی یا فیزیکی می باشد. برای مثال، به منظور تجزیه فوتوکاتالیستی کمتر TiO_2 بر روی پوست و منسوجات، کیتوسان کربوکسی متیل جهت روکش کردن نانو ذرات TiO_2 استفاده شد. پلیمر نه تنها به عنوان عامل مسدود کننده فعالیت فوتوکاتالیستی عمل کرد، بلکه نانو ذرات TiO_2 را بهتر دیسپرس کرد تا از تجمع بوسیله نیروی جاذبه آنها جلوگیری شود. همچنین، نانوذرات TiO_2 بر روی سطح پارچه PET بوسیله غلظت های مختلف روکش دهی محلول کلئیدی نانو TiO_2 و Ag و رزین پلی سیلوکسان روکش دهی شدند. همچنین، Jiang و همکارانش نانوذرات TiO_2 را بوسیله پلیمرزاسیون سوسپانسیون مونومرهای اکریلات اصلاح کردند. نانو ذرات دیسپرس شده، بر روی سطح پارچه پنبه بدون هیچگونه چسب یا ماده کمکی متصل شدند. علاوه بر این، Li و همکارانش، روش موثر همگذاری نانوذرات TiO_2 و $TiO_2@Ag$ اصلاح شده بر روی سطح پارچه فیبروئینی ابریشم از طریق اتصال دهی شیمیایی، را با استفاده از روش های pad-dry-cure و عملیات اتو کردن بکار بردند.

کاربرد TiO_2 بر روی سطح منسوج بوسیله روش های مختلف، به صورت وسیع توسط محققان بررسی شده است. به منظور بدست آوردن عملکردهای خودتمییز شوندگی. ضد باکتری کردن، Wu و همکارانش، لایه نازکی از TiO_2 آنا تا ز را بر روی پارچه پنبه ای در دمای محیط بوسیله روش روکش دهی غوطه وری قرار دادند. پارچه پنبه ای با استفاده از نانو سل های تیتانیا تهیه شده توسط فرآیند سل-ژل با تترابوتیل ارتوتیتانات به عنوان ماده موثر تکمیل شد. Yang و همکارانش، فرآیند pad-dry-cure معمولی را جهت ایجاد پارچه تمام پنبه ای مقاوم در برابر چروک بوسیله گرفت کردن نانو کانژوگه های TiO_2 متصل شده به نقره از طریق اتصال اکسید فلزی-لیگاند و آب زدایی رزین استفاده کردند. بعلاوه، Paul و همکارانش، تلاش کردند تا نخ ها و پارچه های نانو پنبه با محافظت بالا در برابر UV را بوسیله روکش دهی با نانوذرات در دمای نسبتا پایین توسعه دهند. پارچه های رنگریزی نشده، بارگذاری بهتر نانوذرات را در مقایسه با پارچه های رنگریزی شده نشان دادند. Ver-onovski و همکارانش، TiO_2 را جهت بررسی کیفی نانوذرات بر روی سطوح لیف، بر روی زمینه سلولزی بکار بردند. جهت بهبود سرعت بارگذاری TiO_2 بر روی پارچه پلی پیرویلین، Han و همکارانش فوتوکاتالیست سبک رسوب داده شده با ساختار لایه ای انواع مختلف نانوذرات TiO_2 تهیه کردند، که شامل روتاسل کوچک گل مانند به عنوان لایه زیرین و TiO_2 آنا تا ز دوپه شده N به عنوان لایه فوقانی بود. Mihailovic و همکارانش، آلیجینات را جهت افزایش بازده اتصال بین نانوذرات کلئیدی TiO_2 و پارچه PES بکار بردند. روکش بسیار نور فعال TiO_2 آنا تا ز، بر روی پارچه PET بوسیله هیدرولیز ساده $Ti(OPr)_4$ در اسید نیتریک رقیق در دمای پایین تشکیل شد. چسبندگی خوب بر روی بستر PET بوسیله پیش روکش دهی یا افزایش اپوکسی سیلان های پلیمری بدست آورده شد. علاوه بر این، Qi و همکارانش، سل کلئیدی با غلظت بالای TiO_2 و مقدار بسیار کم اسید را جهت اصلاح پارچه پنبه ای بوسیله فرآیند ساده dip-pad-dry-cure بکار بردند. پارچه های نایلون TiO_2 بوسیله غوطه ور سازی نایلون در TiO_2 سل-ژل و محلول سیلیکون ساخته شدند تا تخریب متانول تحت پرتو دهی نور UV بهبود یابد. نانوذرات Ag موجود در نانو TiO_2 بر روی زمینه ابریشمی از طریق اتصالات کووالانت، گرفت شدند. بتازگی، Montazer و



شدهف در محلول حاوی ۲ گرم بر لیتر کربنات سدیم و ۲ گرم بر لیتر صابون در دمای ۹۵ درجه سانتیگراد برای مدت ۱۰ دقیقه در نسبت حجمی ۱:۳۰ شسته شد. نمونه پارچه سپس در آب دی یونیزه، دوبار در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد آبکشی شد و در دمای اتاق خشک شد.

بررسی و ارزیابی

مورفولوژی سطحی لیف PET، قبل و بعد از عملیات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی JEOL JSM-6700 مشاهده شد.

نمونه پارچه بوسیله XRD با استفاده از پراش سنج 7000S با پرتو دهی $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda=0.154056 \text{ nm}$ ، 40 Kv و 40 mA) در محدوده 2θ ، $10-70$ درجه در نرخ پویش 10 درجه بر دقیقه بررسی شد.

اندازه بلوری از عرض در نیمه ماکزیمم (FWHM) پیک پراش TiO_2 (0.04) در $2\theta=38^\circ$ با استفاده از رابطه شرر $D=(180K\lambda)/(\beta\pi\cos\theta)$ ، بطوریکه D قطر ذرات می باشد، λ طول موج پرتو ایکس می باشد، β FWHM خط پراش می باشد، θ زاویه پراش می باشد، K عدد ثابت 0.149 می باشد) محاسبه شد. ترکیب و حالت شیمیایی لیف PET قبل و بعد از عملیات با استفاده از اسپکترومتر فوتوالکترون اشعه ایکس Thermo Scientific K-Alpha بررسی شد. نمونه ها، با استفاده از منبع اشعه ایکس تک رنگ $\text{Al K}\alpha$ آنالیز شدند (1486.68 الکترون ولت، 12 کیلو ولت و 6 میلی آمپر) و خلاء محفظه آنالیز کمتر از $10^{-6} \times 8$ پاسکال بود. تمام انرژی های اتصال برای اثر باردهی نمونه نسبت به خط $\text{C}1s$ در 285.0 الکترون ولت تصحیح شدند. مساحت سطح های پیک XPS و تجزیه پیک با استفاده از Thermo Scientific Avantage Data System تعیین شدند. در ابتدا، طیف با استفاده از الگوریتم Savitsky-Golay (تغییرات به طور خودکار اعمال می شود) صاف شد.

سپس پیک زمینه با استفاده از الگوریتم هوشمند پردازش شد. پیک با استفاده از الگوریتم ترکیبی Gauss-Lorentz برازش شد. جرم نمونه پارچه با استفاده از آنالیز توزین حرارتی بوسیله TGA/SDTA851e، بر طبق GB/T 13464-2008 تعیین شد. درصد تغییرات وزن بر حسب دما از 50 تا 550 درجه سانتیگراد با نرخ حرارت دهی 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن ارزیابی شد. طیف انعکاس پراکنده نمونه پارچه در طول موج $400-2000$ نانومتر در دمای اتاق بر روی اسپکترومتر U-3010 UV-VIS-NIR با کره جمع کننده در سرعت پویش 120 نانومتر بر دقیقه بررسی شد. نمونه بررسی شده، پشت پوش بود، بطوریکه نور نمی توانست از پارچه عبور کند.

خواص کششی نمونه پارچه بر روی دستگاه تست الکترو مکانیکی HD026N بر طبق GB/T3923.1-1997 بررسی شدند. طول اولیه نمونه 200 میلی متر بود و عرض 50 میلی متر بود. سرعت تست، 100 میلی متر بر دقیقه بود و تنش اولیه 2 نیوتن بود. نفوذپذیری هوا نمونه پارچه بر طبق GB/T 5453-1997 ارزیابی شد. جلا نمونه پارچه بر طبق GB/T 8686-88 بدست آورده شد. محافظت در برابر UV نمونه پارچه بر طبق GB/T 18830-2009 ارزیابی شد. تخریب فوتوکاتالیستی MO، تحت نور UV محیط انجام شد. حدود 0.2 گرم از نمونه پارچه $(5 \times 5 \text{ cm})$ به 50 میلی لیتر از محلول MO در غلظت 10 میلی گرم بر لیتر وارد شد، که در محیطی

اصلاح سطح پارچه PET

در ابتدا، 0.6 گرم از نمونه پارچه PET اولیه با استفاده از 100 گرم بر لیتر محلول هیدروکسید سدیم در دمای 80 درجه سانتیگراد برای مدت 30 دقیقه عمل شد، و سپس به صورت مکرر برای مدت 10 دقیقه به محلول استون در دمای اتاق وارد شد، پس از آن برای مدت 10 دقیقه در محلول اتانول بی آب غوطه ور شد، و سپس با استفاده از آب دی یونیزه به طور کامل شسته شد. سانتیگراد دوم، 40 میلی لیتر از اتانول بی آب با 40 میلی لیتر آب دی یونیزه مخلوط شد. pH با اضافه کردن اسید استیک گلاسیال، در $4/5$ تنظیم شد. 0.06 گرم از عامل جفت کننده سیلان KH560 در محلول مخلوط تحت هم زدن شدید حل شد. نمونه پارچه پیش آماده سازی شده، به محلول فوق در دمای 60 درجه سانتیگراد برای مدت 2 ساعت وارد شد. سرانجام، نمونه پارچه در زیر لامپ UV کوارتز در فاصله 15 سانتی متری قرار داده شد. طول موج اصلی تابش UV، 365 نانومتر بود و توان آن 40 وات بود. پس از 30 دقیقه پرتو دهی، نمونه پارچه در دمای 95 درجه سانتیگراد برای مدت 10 دقیقه خشک شد و سپس در دمای 110 درجه برای مدت 3 دقیقه پخت شد.

تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی پارچه PET

$1/0$ گرم (0.8 میلی لیتر) از تتراپتیل تیتانات در 30 میلی لیتر آب دی یونیزه تحت هم زدن شدید در دمای اتاق حل شد. نمونه پارچه به طور کامل به محلول فوق برای مدت 3 دقیقه وارد شد و سپس به ظرف در بسته 100 میلی لیتر PTFE منتقل شد. سپس، 50 میلی لیتر آب دی یونیزه به ظرف در بسته PTFE اضافه شد، که در اتوکلاو فولاد ضد زنگ قرار داده شده بود. اتوکلاو در آن برای عملیات هیدروترمال قرار داده شده بود. دما تا 120 درجه سانتیگراد با نرخ 2 درجه سانتیگراد بر دقیقه افزایش داد. پس از 4 ساعت، ظرف در بسته PTFE تا دمای اتاق سرد شد. نمونه پارچه در به ترتیب به محلول استون و اتانول، دوبار برای مدت 30 دقیقه وارد شد. نمونه پارچه به صورت مافوق صوت در آب دی یونیزه برای مدت 15 دقیقه در فرکانس 28 کیلو هرتز و توان 100 وات در دمای 50 درجه سانتیگراد شسته شد و سپس در دمای 80 درجه سانتیگراد برای مدت 30 دقیقه خشک شد. وزن نمونه پارچه، قبل و بعد از عملیات با بوسیله ترازو تجزیه AL54 اندازه گیری شد. برداشت نانوذرات TiO_2 بار گذاری شده بر روی پارچه PET به صورت وزنی نسبت به نمونه اولیه محاسبه شد.

روش رنگرزی

نمونه پارچه PET بوسیله Disperse Blue 56 در ظرف در بسته PTFE رنگرزی شد. رنگزا در 1% owf در نسبت وزن به حجم $50:1$ بکار برده شد. 2 گرم بر لیتر فسفات دی هیدروژن آمونیوم و 1 گرم بر لیتر عامل دیسپرس کننده NNO در حمام رنگزا استفاده شدند. pH در $4/5$ با استفاده از اسید استیک تنظیم شد. نمونه پارچه در دمای 50 درجه سانتیگراد برای مدت 10 دقیقه رنگرزی شد. حمام رنگرزی سپس تا دمای 90 درجه سانتیگراد با نرخ 2 درجه سانتیگراد بر دقیقه گرم شد. پس از 10 دقیقه، حمام رنگرزی تا دمای 120 درجه سانتیگراد در نرخ 2 درجه سانتیگراد بر دقیقه حرارت دهی شد، و رنگرزی برای مدت 30 دقیقه ادامه یافت. نمونه پارچه رنگرزی



محلول رنگرزی باقیمانده با نمونه می‌باشد، n_1 و n_0 به ترتیب رقیق سازی چند گانه محلول های رنگرزی اولیه و باقیمانده بودند.

مقدار بازده رنگ K/S در ۶۳۰ نانومتر، تحت روشنایی D65 و مشاهده کننده ۱۰ درجه با استفاده از کالریمتر Datacolor SF300 Plus بوسیله مساحت اندازه گیری با قطر ۹ میلی متر ثبت شد. کالریمتر قبل از تیت بر حسب صفحه سفید استاندارد کالیبره شد. ثبات نسبت به سایش و شستشو به ترتیب بر طبق GB/T 3920-2008 و GB/T 420-2009 ارزیابی شدند. ثبات های رنگی بوسیله مقیاس خاکستری به منظور بررسی تغییر در رنگ و مقیاس خاکستری به منظور بررسی لکه گذاری، بررسی شدند. تمام آزمایشات ۵ بار انجام شدند و متوسط اندازه گیری ها ارائه شد.

نتایج و بحث

SEM

سطوح الیاف PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در شکل ۱ نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد که در مقایسه با لیف اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، فیلم ضخیمی بر روی سطح لیف PET عمل شده

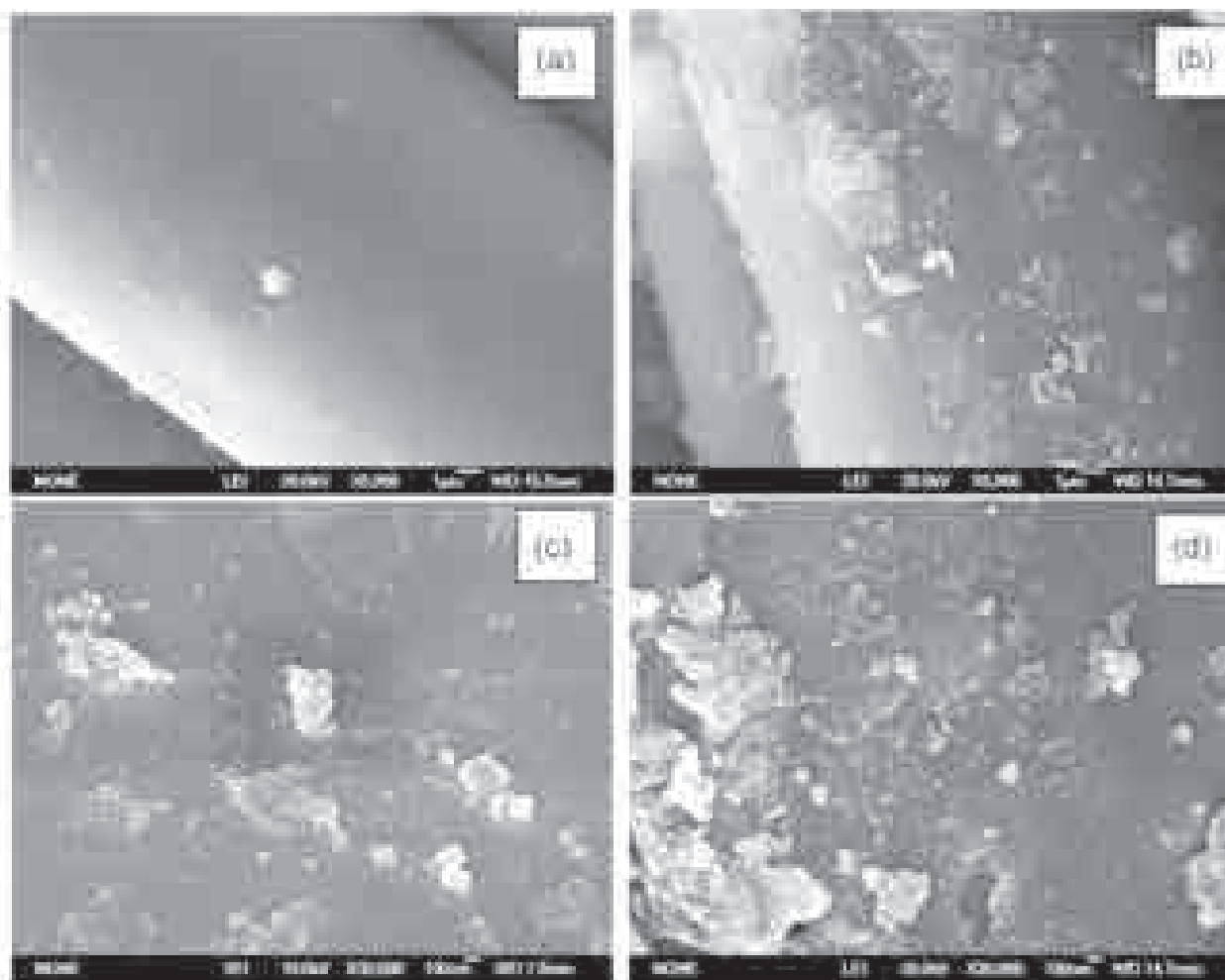
تاریک برای مدت ۲ ساعت، جهت دستیابی به تعادل جذب قرار داده شد. سپس، لامپ فرابنفش TUV 30 W Philips با طول موج اصلی ۲۵۴ نانومتر در بالای محلول در فاصله ۱۰ سانتی متر قرار داده شد. قدرت جذب محلول MO در ۴۶۴ نانومتر بوسیله اسپکتروفتومتر مرئی در فواصل معین اندازه گیری شد. نرخ تخریب D (%) توسط رابطه (۱) محاسبه شد.

$$(1)$$

بطوریکه، A_0 قدرت جذب اولیه محلول MO می باشد که قدرت جذب به تعادل رسید، و A_t قدرت جذب محلول MO در زمان t می باشد. نرخ رمق کشی رنگزا E (%) بوسیله رابطه (۲) محاسبه شد:

$$(2)$$

بطوریکه D_1 جذب محلول رنگرزی اولیه بدون اضافه کردن نمونه بود، D_2 جذب



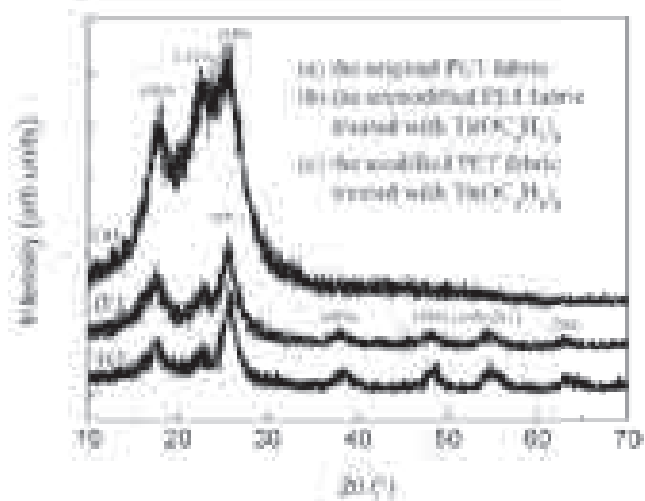
شکل ۱. تصاویر SEM الیاف PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ (a) و 5000x (b) و 30000x الیاف اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ (c) و 30000x الیاف اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ (d)



طیف‌های Survey، طیف‌های واحد سطح هسته مواد پیوند (Ti_{2p} و O_{1s} ، Si_{2p}) برای پارچه PET اولیه، پارچه PET اصلاح شده و پارچه PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در شکل ۳ نشان داده شده است. داده‌های کمی XPS در جدول ۱ ارائه شده است. مشهود است که سیگنال سیلیکون، هنگامیکه پارچه PET با عامل جفت کننده KH560 اصلاح شده است، مشاهده می‌شود. پیک O_{1s} از $Ti(OC_4H_9)_4$ سیگنال تیتانیوم مشاهده شد اما سیگنال سیلیکون از بین رفت. این امر می‌تواند بدیت دلیل باشد که روکش نانوذرات TiO_2 به اندازه کافی جهت جلوگیری از ارزیابی عنصر سیلیکون ضخیم بوده است. سپس پیک O_{1s} تا $529/21$ الکترون ولت (شکل (a) و جدول ۱) کاهش یافت. پیک‌های زیری $102/49$ الکترون ولت، $101/60$ الکترون ولت و $100/67$ الکترون ولت در منحنی برازش طیف Si_{2p} در لیف PET اصلاح شده به ترتیب مربوط به $Si-O-H$ ، $Si-O-Si$ و $Si-O-Si$ (شکل (b) ۳) بودند. گروه‌های متوکسی عامل جفت کننده KH560 در ابتدا هیدرولیز شدند تا گروه‌های سیلانول فعال جهت تشکیل پلی سیلوکسان‌ها تولید شوند. پلی سیلوکسان‌ها سپس با استفاده از گروه‌های OH لیف هیدروژنه شدند. سرانجام، پیوند کووالانت با لیف PET پس از پخت، تشکیل شد. پیک‌های زیری در $531/90$ الکترون ولت و $533/32$ الکترون ولت در طیف‌های O_{1s} برای لیف PET اولیه به ترتیب مربوط به $O-C=O$ و $O-C$ (شکل (c) ۳) شدند. پس از اصلاح شدن با KH560، پیک زیری جدید در $530/96$ الکترون ولت ($O-Si$) مشاهده شد (شکل (d) ۳). هنگامیکه پارچه PET اصلاح شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ عمل شد، پیک زیری $O-Si$ از بین رفت. در عین حال، دو پیک زیری جدید در انرژی‌های اتصال $529/11$ الکترون ولت و $530/60$ الکترون ولت (شکل (e) ۳) مشاهده شدند. پیک زیری در $529/11$ الکترون ولت مربوط به اتصال اتم‌های O با Ti نانوذرات TiO_2 ($O-Ti^{4+}$) بود. پیک زیری در $530/60$ الکترون ولت به اتم‌های O لیف PET یا اتصال KH560 به Ti نانوذرات TiO_2 ($O-Ti^{3+}$) مربوط می‌باشد. طیف XPS Ti_{2p} ، شامل ۴ پیک مشخص (شکل (f) ۳) بود. پیک‌های زیری در $457/77$ الکترون ولت و $463/49$ الکترون ولت به ترتیب نشان دهنده $Ti_{2p1/2}^{4+}$ و $Ti_{2p3/2}^{4+}$ نانوذرات TiO_2 بودند. پیک‌های زیری در $458/71$ الکترون ولت ($Ti_{2p3/2}^{3+}$) و $464/78$ الکترون ولت ($Ti_{2p1/2}^{3+}$) به اتم‌های Ti نانوذرات TiO_2 متصل به O لیف PET یا KH560 مربوط بودند. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که نانوذره TiO_2 بر روی سطح لیف PET گرفت شده است.

TG

طیف‌های لیف PET اولیه و لیف PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در شکل ۴ نشان داده شده است. مشهود است که دماهای تجزیه اولیه و انتهای برای لیف PET اولیه به ترتیب در $376/7$ و $416/5$ درجه سانتیگراد اتفاق افتاده است. کاهش وزن حدود 9.5% در دمای 550 درجه سانتیگراد بود. برای پارچه PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، دماهای تجزیه اولیه و انتهای به ترتیب تا $370/7$ و $411/4$ درجه سانتیگراد کاهش یافت. کاهش وزن مربوطه حدود 8.4% بود. هنگامیکه پارچه PET اصلاح شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ عمل شد، پایداری حرارتی لیف PET بهبود یافت. دماهای تجزیه اولیه و انتهای به ترتیب تا $382/9$



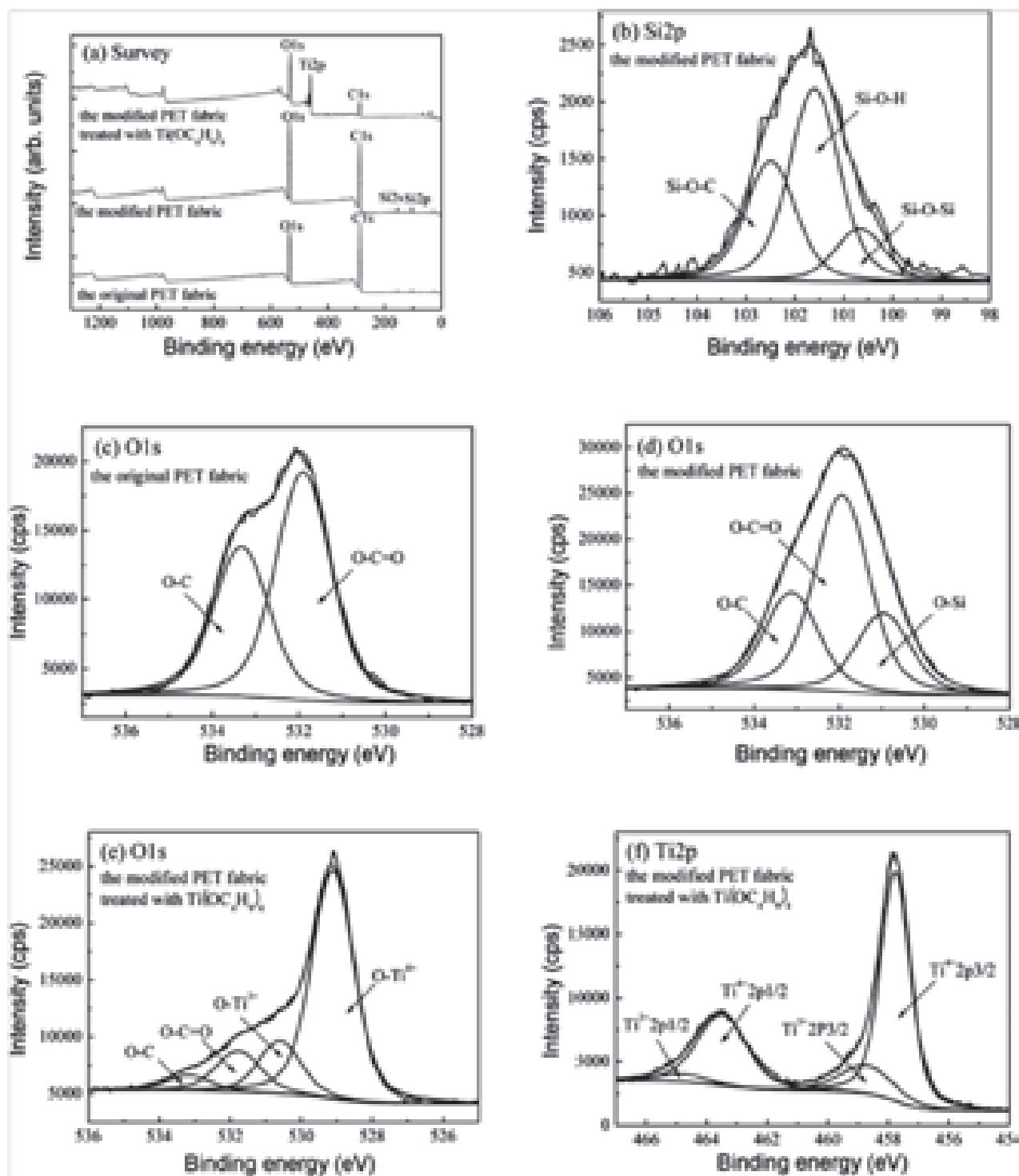
شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس پارچه PET قبل و بعد از تکمیل

با $Ti(OC_4H_9)_4$ مشاهده می‌شود، که متشکل از ساختار دانه دانه‌ای می‌باشد. برخی ذرات بزرگ در ابعاد میکرومتر با هم تجمع کرده‌اند. با توجه به تصاویر SEM رزولوشن بالا لیف PET، سطح لیف PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ با مقداری ذرات در ابعاد نانومتر پوشانده شده است. اما برای لیف PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، نانوذرات بیشتری مشاهده شد. اندازه نانوذرات برای هر دو نمونه کمتر از 100 نانومتر بود. پس از شستشو و سونیک کردن در آب دی یونیزه، ذرات بر روی سطح لیف متصل شدند. وزن نمونه پارچه قبل و بعد از عملیات‌ها اندازه‌گیری شد. برداشت برای پارچه اصلاح نشده عمل نشده با $Ti(OC_4H_9)_4$ $5/4\%$ (وزنی/وزنی) و برای پارچه اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ $7/8\%$ بود.

XRD

الگوهای XRD پارچه PET اولیه و پارچه‌های PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در شکل ۲ نشان داده شده است. از تصاویر می‌توان دریافت که شدت پیک‌های پراش در 2θ برابر با 18 ، 23 و 26 درجه مطابق با صفحات بلوری $\{100\}$ ، $\{110\}$ ، $\{101\}$ فاز معمولی PET بودند. مجموعه‌ای از پیک‌های مشخصه در الگوهای XRD پارچه‌های PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در 2θ برابر با 25 ، 38 ، 49 ، 54 ، 56 و 62 درجه مشاهده شدند. این پیک‌ها مربوط به صفحات $\{101\}$ ، $\{004\}$ ، $\{200\}$ ، $\{105\}$ ، $\{211\}$ و $\{204\}$ ساختار آاناتاز TiO_2 بودند. از آنجا که پیک پراش در 26 درجه برای پارچه PET اولیه با نمونه روکش شده با TiO_2 همپوشانی داشت، اندازه بلوری نانوذرات TiO_2 بر اساس عرض پیک در 2θ برابر با 38 درجه با استفاده از رابطه شرر محاسبه شد. اندازه بلوری نانوذرات TiO_2 از $12/8$ نانومتر برای پارچه PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ تا $9/2$ نانومتر برای پارچه PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ کاهش یافت. وجود عامل جفت کننده KH560 بر روی لیف PET می‌تواند رشد بلور نانوذرات TiO_2 را محدود کند. علاوه بر این، افزایش نانوذرات TiO_2 می‌تواند به شدت پراش بالاتر مربوط باشد.

XPS



شکل ۳. طیف های XPS پارچه PET قبل و بعد از عملیات. (a) طیف های Survey; (b) طیف های Si_{2p} ; (c) پارچه های PET اصلی; (d) پارچه های PET اصلاح شده و (e) طیف های O_{1s} ; (f) طیف های Ti_{2p} پارچه های PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$

اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در شکل ۵ نشان داده شده است. پیک جذبی در 304 نانومتر برای پارچه PET اولیه، به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ در حلقه بنزن می باشد. در مقایسه با پارچه PET اولیه، انعکاسات متوسط برای پارچه PET اصلاح نشده، به ترتیب حدود $6/3\%$ در محدوده UVA ($280-200$ نانومتر)، $1/9\%$

و $422/0\%$ درجه سانتیگراد افزایش یافت. کاهش وزن مربوطه تا 76% کاهش یافت.

DRS

طیف های انعکاسی پراکنده پارچه PET اصلی و پارچه های PET اصلاح نشده و



جدول ۱. آنالیز عنصری XPS پارچه PET قبل و بعد از تکمیل

Sample	Peak	Binding energy (eV)	FWHM (eV)	Area (CT% eV)	Atomic concentration (%)
Original PET fabric	C _{1s}	284.68	1.34	58798.72	75.92
	O _{1s}	532.18	2.68	17558.88	24.08
Modified PET fabric	C _{1s}	284.68	2.58	69624.57	62.44
	O _{1s}	531.84	2.55	31281.42	27.55
	Ti _{2p}	457.78	1.92	4895.18	5.01
Modified PET fabric treated with Ti(OCC ₂ H ₅) ₄	C _{1s}	284.61	2.61	58516.53	75.19
	O _{1s}	529.21	1.53	49258.64	45.69
	Ti _{2p}	457.88	1.78	48006.53	45.18

جدول ۲. نتایج حاصل از دانسیته و خواص کششی پارچه PET قبل و بعد از تکمیل

Sample	Tensile strength (N/cm ²)		Breaking force (%)		Breaking elongation (%)	
	Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft
Original PET fabric	439	359	413	405	21.6	27.6
Unmodified PET fabric treated with Ti(OCC ₂ H ₅) ₄	443	329	674	452	28.1	28.5
Modified PET fabric treated with Ti(OCC ₂ H ₅) ₄	441	322	691	465	30.9	31.1

در جهت تار و پود، مقداری افزایش یافته است. تقلیل طولها در مقایسه با نمونه اصلی در جهت‌های تار و پود، برای پارچه اصلاح نشده، ۷/۵٪ و ۹/۴٪، و برای پارچه اصلاح شده ۷/۰٪ و ۹/۹٪ بود. بنابراین، نیروی پارگی و ازدیاد طول تا حد پارگی در هر دو جهت، به دلیل تقلیل طول اندازه پارچه، اندکی افزایش یافت.

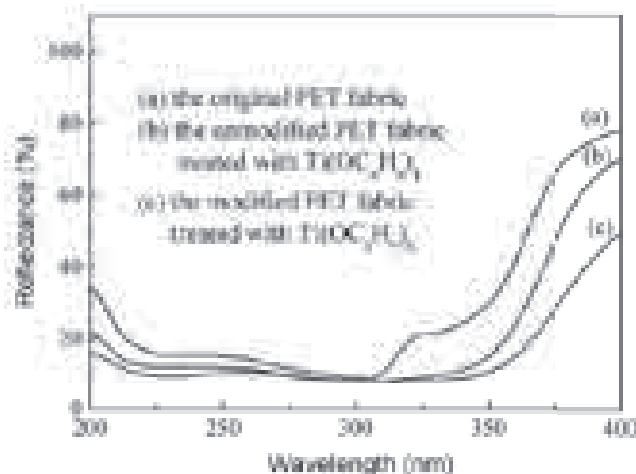
نفوذپذیری هوا

نفوذپذیری هوای پارچه PET اصلی ۴۲۲/۸ میلی متر بر ثانیه بود. هنگامی که پارچه PET اصلاح نشده با $Ti(OC_2H_5)_4$ عمل شد، نفوذپذیری هوا تا ۹۸/۷ میلی متر بر ثانیه کاهش یافت، که عمدتاً به دلیل افزایش دانسیته در جهت‌های تار و پود می‌باشد. نفوذپذیری هوای پارچه PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_2H_5)_4$ به مقدار کمی تا ۱۰۴/۳ میلی متر بر ثانیه افزایش یافت.

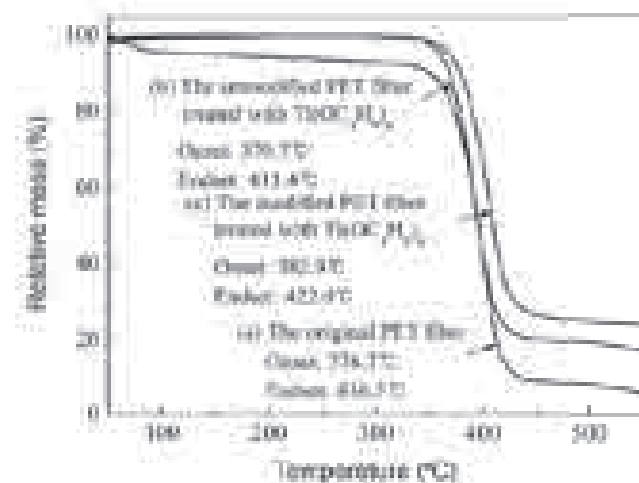
در محدوده UVB (۲۸۰-۳۱۵ نانومتر) و ۱۴/۰٪ در ناحیه UVC (۳۱۵-۴۰۰ نانومتر) کاهش یافت. این کاهش‌ها با دلیل انتقال نوار ممنوعه نانوذرات TiO_2 بود. اما برای پارچه PET اصلاح شده، انعکاس متوسط حدود ۱/۴٪ در محدوده‌های UVA و UVB افزایش یافت. انعکاس متوسط در محدوده UVC نسبت به نمونه اصلاح نشده، ۱۰/۳٪ کاهش یافت. این نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 به سطح لیف متصل شده‌اند.

کشش

دانسیته‌های پارچه و خواص کششی پارچه PET قبل و بعد از تکمیلها در جدول ۲ بر طبق 1997-GB/T3923.1 نشان داده شده است. به دلیل آنکه پارچه PET تحت شرایط هیدروترمال برای مدت طولانی عمل شده است، دانسیته‌ها



شکل ۵. طیف‌های انعکاسی پراکنده پارچه PET قبل و بعد از تکمیل



شکل ۴. منحنی‌های TG الیاف PET قبل و بعد از عملیات



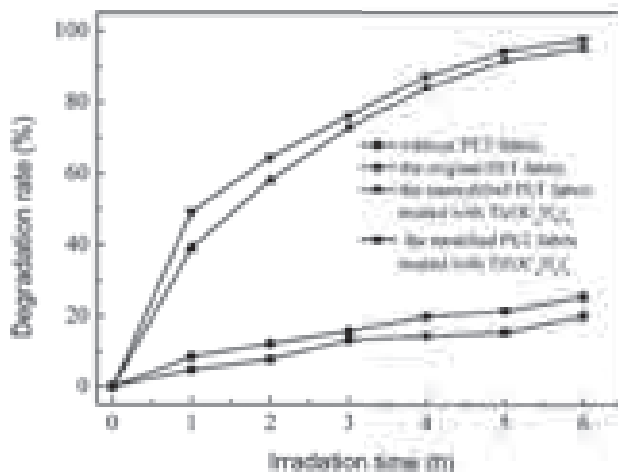
لیف بود. نرخ تجزیه نمونه پارچه اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، ۹۸٪ بود که بیشتر از نمونه اصلاح نشده بود. این بیشتر بودن بدین دلیل می‌باشد که نانوذرات TiO_2 بیشتری بر روی سطح پارچه رسوب داده شده‌اند.

خواص رنگرزی

سرعت رمق کشی رنگزا و مقدار K/S برای پارچه PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ و سپس رنگرزی شده با ۱ owf٪ از رنگزای Disperse Blue 56، به ترتیب ۸۰٪، ۵۲٪ در مقایسه با ۸۵٪ و ۵۸٪ برای نمونه اصلی بودند. این نتایج نشان می‌دهند که سطح PET آب دوست رسوب داده شده با نانوذرات TiO_2 می‌تواند آفینیت رنگزای آب گریز را کم کند. فیلم TiO_2 جذب رنگزا را به مقدار زیادی محدود می‌کند. سرعت رمق کشی رنگزا و مقدار K/S برای پارچه PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ تغییر نکرد. ثبات‌های رنگ نسبت به سایب خشک و تر برای پارچه PET اولیه و پارچه‌های PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، ۵ بود. پس از شستشوی تر، مقادیر K/S به مقدار کمی، به ترتیب تا ۵/۶ برای پارچه اصلاح نشده و ۵/۵ برای پارچه اصلاح شده افزایش یافت. این کاهش بدین دلیل بود که نانوذرات TiO_2 تا حدی از خارجی ترین قسمت سطح لیف حذف می‌شوند.

نتیجه گیری

در این مطالعه، پارچه PET با استفاده از عامل جفت کننده سیلان KH-560 اصلاح شد و سپس با $Ti(OC_4H_9)_4$ بوسیله فرآیند هیدروترمال عمل شدند و سپس با رنگزای Disperse Blue 56 رنگرزی شد. فیلم حاوی نانوذرات TiO_2 و ذرات تجمع یافته بر روی سطح لیف PET تثبیت شد. توپوگرافی سطحی، ساختار بلوری، واکنش شیمیایی، رفتار حرارتی و خواص نوری لیف PET قبل و بعد از عملیات‌ها توسط تکنیک‌های XPS، XRD، SEM، DRS تعیین شدند. خواص کششی، نفوذ پذیری هوا، جلا، محافظت در برابر UV، تخریب نوری MO و رنگرزی برای پارچه PET نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در مقایسه با پارچه PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، لایه‌های ضخیم از نانوذرات TiO_2 در فاز بلوری آناتاز بر روی سطح لیف PET اصلاح شده از طریق واکنش شیمیایی رسوب داده شده است. اندازه بلور نانوذرات TiO_2 به مقدار کمی کاهش یافت. پایداری حرارتی نیز تا حدی بهبود یافت. قابلیت مسدود کنندگی فرابنفش بهبود یافت. تغییرات خواص کششی، نفوذپذیری هوا، جلا، مقدار K/S و ثبات رنگ قابل ملاحظه نبودند. با این حال، خواص محافظت در برابر UV و تخریب نوری MO تحت پرتودهی UV بهبود یافتند.



شکل ۶. نرخ تجزیه محلول متیل اورانژ در مقابل پرتوهای UV در زمانهای مختلف

جلا

در مقایسه با پارچه PET اولیه، جلا پارچه PET اصلاح نشده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، از ۱۴/۲ تا ۹/۱ کاهش یافت. این بدین دلیل است که سطح لیف PET با لایه‌ای از نانوذرات TiO_2 روکش شده است. برای پارچه PET اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، جلا در حدود ۹/۵ بود.

محافظت در برابر UV

مقادیر محافظت در برابر فرابنفش (UPF) پارچه PET اولیه و پارچه‌های PET اصلاح نشده و اصلاح شده عمل شده با $Ti(OC_4H_9)_4$ در جدول ۳ آورده شده است. پس از تکمیل با $Ti(OC_4H_9)_4$ ، مشخصات محافظت در برابر UV عالی برای پارچه‌های PET اصلاح نشده و اصلاح شده بدست آورده شد. پارچه PET اصلاح شده، مقدار جذب UV بالاتر، مقدار انتقال کمتر در محدوده‌های UVA و UVB با توجه به نمونه اصلاح نشده داشت.

فوتوکاتالیستی

تأثیر زمان پرتودهی بر روی نرخ تجزیه محلول MO تحت تابش UV در شکل ۶ نشان داده شده است. نرخ تجزیه MO با افزایش زمان پرتودهی برای تمام حالات مورد بررسی، افزایش یافت. پس از ۶ ساعت پرتودهی UV، حدود 20٪ از MO برای محلول MO بدون نمونه پارچه تجزیه شد، که نشان می‌دهد که نور UV، تأثیر کمی بر روی تخریب نوری MO داشته است. نرخ تجزیه MO به مقدار کمی در حضور پارچه PET اصلی افزایش یافت، که به دلیل جذب MO بر روی سطح

جدول ۳. خواص محافظت در برابر UV پارچه PET قبل و بعد از تکمیل

Sample	UPF rating	Mean UVA (%)	Mean UVB (%)
Original PET fabric	40+	14.62	0.62
Unmodified PET fabric treated with $Ti(OC_4H_9)_4$	40+	7.35	0.21
Modified PET fabric treated with $Ti(OC_4H_9)_4$	50+	4.82	0.11