

## سنتز، شناسایی و خواص خود تمیز شوندگی نانوذرات تیتانیا پیوند یافته بر روی پارچه‌های پلی استر

بواسطه خواص فتوکاتالیستی بسیار خوب نانوذرات تیتانیا ( $TiO_2$ ) به عنوان عوامل خود تمیز شونده و ضد باکتری، علاقه وسیعی نسبت به مهندسی کردن پارچه‌های نساجی تکمیل شده با  $TiO_2$  ایجاد شده است. هدف از این مطالعه، ایجاد پارچه‌های نساجی خود تمیز شونده برپایه الیاف پلی استر (PES) و نانوذرات  $TiO_2$  بود. به منظور پیوند دادن  $TiO_2$  به سطح پلی استر بصورت کوالانسی، نانوذرات تجاری  $TiO_2$  ابتدا توسط آمینوپروپیل تری متوكسی سیلان (APTMS) اصلاح شدند و سپس به الیاف پلی استر پیوند داده شدند. الیاف پلی استر روکش شده توسط FT-IR و FESEM شناسایی شدند و خصوصیات آنها با الیاف بدون روکش مقایسه شد. فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$ ، توسط تخریب نوری متین‌بلو در محلول اثبات شد. علاوه بر این، قابلیت  $TiO_2$  برای تخریب نوری لکه‌های متین‌بلوی جذب شده روی سطح پارچه پلی استر نیز، آزمایش شد.

محیطی موجود روی سطوح  $TiO_2$ ، به انضمام ترکیبات فرار شوند و منجر

به تجزیه آلینده‌ها به قطعه‌های با وزن مولکولی کم شوند. تجربه ثبت با عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات  $TiO_2$  و احتمال موفقت تکنیکی و مزایای اقتصادی آن توسط صنایع نساجی شناسایی شده بود و بنابراین افزودن نانوذرات اکسید تیتانیوم روی پارچه‌ها مرکز توجه بسیاری از محققان شده است.

مطالعات زیادی بر روی ایجاد سطوح هوشمند حاوی نانوذرات  $TiO_2$  با خواص فتوکاتالیستی صورت گرفته است که به عنوان سطوح خود تمیز شونده در برابر انواع آلینده‌های آلتی عمل می‌کنند [۸-۱۰]. به منظور طراحی مواد خود تمیز شونده، میکرو و نانوذرات اکسید تیتانیوم روی بسترها مناسب متفاوت با استفاده از تکنیکهای مختلف از قبیل آندی کردن [۱۱,۱۲]، نشاندن یا رسوب‌دهی شیمیایی با بخار [۱۳,۱۴]، اکسایش حرارتی تیتانیوم فلزی، سُل-ژل [۱۵-۱۷] نشانده شده بودند. برخی از روشهای مثل رسوب‌دهی شیمیایی با بخار که احتیاج به دماهای

### مقدمه

نانوذرات اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) غیررسمی، بسیار موثر، ارزان و فتوکاتالیست‌های سازگار با محیط زیست در تخریب آلودگی‌های آلتی هستند [۱,۲]. توانایی از بین بردن آلودگی‌های آلتی از محیط اکسایش-کاهش ایجاد شده از حساسیت نوری  $TiO_2$  ناشی می‌شود [۳]. همین که با نوری دارای طول موج مساوی یا بزرگتر از گاف انرژی خود (۲/۳ eV برای  $TiO_2$ ) تهییج شود، تولید زوج الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب در نوار ظرفیت و رسانش نیمه‌رسانا رخ می‌دهد [۴,۵]. حفره‌ها و الکترون‌های تحریک‌یافته، هریک می‌توانند دوباره به هم پیوسته و واکنش‌های اکسایش-کاهش را با گونه‌های الکترون دهنده و گیرنده حاضر در مجاور نانوذرات  $TiO_2$  ایجاد کنند. بطور کلی تشکیل گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) قادر به فتواکسیده کردن مولکولهای آروماتیک و الیفاتیک به  $CO_2$  رخ می‌دهد [۶,۷]. بنابراین، گونه‌های بدبست‌آمده تحت پرتوودهی می‌توانند باعث اکسایش یا کاهش آلینده‌های زیست



تجزیه نوری متیلن بلو به عنوان ترکیب مدل مورد ارزیابی قرار گرفت.

## مواد

نانوذرات دیوکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با ساختار آناتاز و قطر اسمی کمتر از ۱۰۰ نانومتر از سیگما-آلدریج (سوئیس) خریداری شدند. پارچه‌های Italy Next Technology Tecnotessile (PES) از شرکت (پلی استری) Next Technology Tecnotessile (APTMS) فراهم شدند. این پارچه‌ها متشکل از پلی استر آبدوست با خاصیت حدود ۱ میلی‌متر بودند. (۳-آمینوپروپیل)-تری‌متوكسی‌سیلان (APTMS) بعلاوه همه حلال‌ها از سیگما-آلدریج (سوئیس) تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

## روش‌ها

### عامل‌دار کردن نانوذرات $TiO_2$ با APTMS

نانوذرات تجاری تیتانیا ( $TiO_2$ ) با استفاده از (۳-آمینوپروپیل)-تری‌متوكسی‌سیلان (APTMS) تحت عامل‌دار کردن سطحی قرار گرفتند، همانطور که فعلاً ارائه شده بود [۳۱]. بطور خلاصه، ۵ میلی‌لیتر از (۳-آمینوپروپیل)-تری‌متوكسی‌سیلان (APTMS) به تعیق یا سوسپانسیون نانوذرات، حاوی ۵/۰ گرم نانوپودر  $TiO_2$  در مخلوط اتانول/آب ۵/۹۵ درصد در pH=۵ اضافه شد. نانوذرات عامل‌دار شده بوسیله مافوق سانتیفیوژ در ۶۰۰۰ rpm به مدت ۱۵ دقیقه رسوب داده شدند و قبل از اینکه در آون خلاء به مدت یک شب در ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گیرند، ۲ مرتبه با اتانول شسته شدند. نانوذرات عامل‌دار شده با APTMS، با عنوان نانوذرات  $TiO_2-NH_2$  معرفی شده‌اند.

### فرایند پیونددادن نانوذرات $TiO_2-NH_2$

پارچه‌های پلی‌استر ابتدا در تعیق حاوی نانوذرات  $NH_2-TiO_2$  در غلظت ۱ mg/ml ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شدند و سپس در ۷۰ درجه سانتیگراد در آون برای ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. پارچه‌های پیوندداده با  $TiO_2$  جهت حذف نانوذرات پیوندداده از سطح بطور ممتد با آب دیونیزه شسته شدند و اجازه داده شد که در هوا خشک شوند.

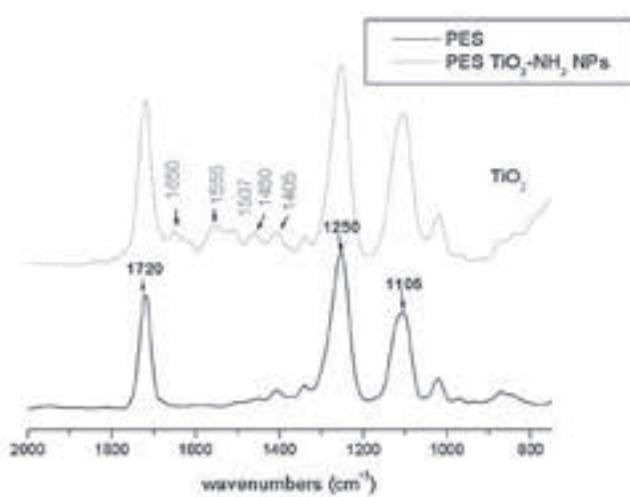
### شناسایی خواص پارچه‌های دارای نانوذرات $TiO_2-NH_2$

طیف‌های مادون قرمز با استفاده از طیفسنج (FTIR) (Biorad FTS 4000)، راهاندازی شده در حالت انعکاس کلی کاهش یافته (ATR)، ثبت شد. طیف‌ها میانگین ۵۱۲ پویش در قدرت تکیک  $2\text{ cm}^{-1}$  بودند. طیف‌ها نسبت به خط مینا تصحیح شده و صاف شده بودند.

الیاف پلی‌استر پیوندیافته و خام (اصلاح نشده) توسط میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (SIGMA VP Zeiss, Germany) با مجهز به طیفسنج متفرق کننده انرژی پرتو ایکس (EDX) با آشکارساز Oxford INCA، تجزیه و تحلیل شدند. نمونه‌ها تحت فشار جزئی با استفاده از آشکارساز VPSE زمانی که در مکان مخصوص سوار شده بود، مشاهده شدند. همه نمونه‌ها با استفاده از پارامترها و شرایط تقریباً یکسان میکروسکوپ آنالیز شدند: ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۵ و ۲۰ کیلوولت، فاصله کاری حدود ۷ میلی‌متر و شدت پرتوی الکترون ۴۲ آمپر. از سطوح همچنین در حالت الکترون بازگشتی نیز به منظور

بالا دارند، موجب گسیختگی یا پوسته‌پوسته شدن فیلم خواهد شد و مانع از ایجاد روکش روی مواد با خواص حرارتی کم مثل پلیمرها می‌شود [۱۸]. در خصوص مواد نساجی افوده شده با نانوذرات، با وجود کاربردها و مزایای بالقوه بیشمار، هنوز نگرانی‌هایی درباره تولید آنها برای تجاری‌شدن وجود دارد. مسائل مشکل‌سازی در مورد حفظ خواص الیاف زمانی که با نانوذرات روکش می‌شوند، وجود دارند [۱۹]. اغلب روش‌ها برای نشاندن  $TiO_2$  بر روی بستر پلیمری شامل پارچه‌های پلی‌استر، پلی‌استایرن، پنهانه با روش سل-تل به علت فرایند پذیری آسان و شرایط عملیات قابل قبول آن، سر و کار دارند [۲۱، ۲۲]. اخیراً به منظور بهبود راندمان پیوند نانوذرات  $TiO_2$  روی سطوح پلیمری، عاملهای شیمیایی مختلفی روی سطح پلیمر وارد شده بود. با در نظر گرفتن اینکه گروههای هیدروکسیل و کربوکسیلیک اسید، محل بالقوه مناسبی برای پیوند نانوذرات  $TiO_2$  هستند، بیشتر استراتژی‌ها تاکنون اهمیت ورد این گروههای مولکولهای حامل آنها را توسط تکنیکهای مختلف شامل عملیات پلاسما یا واکنشهای شیمیایی، توصیه می‌کنند [۲۲، ۲۳]. عملیات پلاسما برای اصلاح سطح پارچه‌ها با هدف وارد کردن گروههای کربوکسیل و هیدروکسیل جدید مخصوصاً برای الیاف پلی‌استر و پلی‌اکریلیک بکار گرفته شده بود [۲۴]، اما شیمی سطح و توپوگرافی الیاف را تغییر می‌داد. کای و همکارانش تهیه نانوذرات  $TiO_2$  را از طریق فرایند سل-تل بوسیله افزودن مقدار کمی اسید گزارش کردند، که باعث بهبود چسبندگی این قبیل نانوذرات به الیاف پلیمری می‌شود [۲۵]. اما این عملیات اسیدی سطح الیاف را تغییر داده و منجر به افت خواص مکانیکی تمام پارچه می‌شود. هاشمی‌زاد و همکارانش، استفاده از هیدرولیز قلایی الیاف پلی‌اتیلن ترفلات را به منظور پیوند دادن نانوذرات  $TiO_2$  ارائه کردند [۲۶]، اما در این مورد نیز برخی تغییرات شیمی سطح و مورفوЛОژی الیاف اتفاق افتاد.

در این مقاله، مایک روش ساده و مؤثر برای روکش نمودن الیاف پلی‌استر با نانوذرات  $TiO_2$ ، بدون تغییر خواص الیاف، به منظور دستیابی به پارچه‌های پلی‌استری (PES) خودتمیزشونده ارائه نمودیم. از میان مواد مختلف نساجی که توسط نانوذرات  $TiO_2$  روکش شده‌اند، پلی‌استر به علت هزینه کم، انعطاف پذیری، مقاومت و محدوده وسیعی از کاربردهای آن، از فیلتر برای تصفیه هوای گرفته تا پارچه‌های نساجی برای پوشاسک، یکی از چالش‌انگیزترین آنها می‌باشد [۲۷-۲۹]. شیوه ما ابتدا شامل عامل‌دار کردن نانوذرات  $TiO_2$  با مولکول آمینو سیلان و سپس پیوند دادن نانوذرات سیلان دار شده به الیاف پلی‌استر می‌باشد. جذب و برهمکنش ارگانوسیلان‌ها بر روی نانوذرات  $TiO_2$  از طریق تشکیل پیوندهای Si—O—Ti—Si دهد. در نتیجه ورد گروههای آمین اولیه، نانوذرات  $TiO_2$  سیلان دار شده می‌توانند از طریق شکست پیوندهای استری و در ادامه تشکیل پیوند آمیدی، بطور کووالانسی به پلی‌استر متصل شوند. الیاف روکش یافته توسط طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز تجهیز شده با بازتابش کلی کاهش یافته (ATR-FTIR) (Biorad FTS 4000) بطور شیمیایی آنالیز شدند. آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روشنی تحت گسیل میدانی (FESEM) و طیفسنجی متفرق کننده انرژی پرتوی ایکس (EDX) برای شناسایی مورفو‌لوجی الیاف روکش یافته و توزیع نانوذرات روی الیاف استفاده شدند. عملکرد فتوکاتالیستی الیاف روکش یافته توسط



شکل ۳- طیفهای مادون قرمز پلی استر خام (طیف مشکی) و پارچه پلی استر پیوند داده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (طیف خاکستری)

زمانی منظم ۱۰ دقیقه خارج شد و غلظت باقی مانده متیلن بلو توسط اسپکتروفوتومتر UV (Lambda 650 Perkin Elmer) در  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$  اندازه گیری شد تا اینکه جذب نزدیک به صفر شد. پارچه های پیوند داده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  پرتودهی نشده و پارچه های پرتودهی شده بدون نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به عنوان نمونه های مرجع در نظر گرفته شدند.

تجزیه فتوکاتالیزوری توسط رابطه زیر محاسبه شد:

$$\frac{\text{C/C}_0}{\text{C/C}_0}$$

بطوریکه  $\text{C}_0$  غلظت متیلن بلوی اولیه رنگ و C غلظت در هر زمان آزمایش متفاوت را ارائه می دهد. علاوه بر این به منظور ارزیابی قابلیت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  برای تجزیه نوری لکه متیلن بلو روی سطح پلی استر، پارچه های پیوند داده با  $\text{TiO}_2$  با ۱ میلی لیتر محلول  $5-10 \text{ M}$  متیلن بلو لکه گذاری شده و در دمای اتان خشک شدن و سپس توسط لامپ UV تحت شرایط یکسان پرتودهی شدند. رنگ متیلن بلو باقی مانده بر روی پارچه ها توسط اندازه گیریهای طیف نور سنجی UV محسوبه شد. نمونه ها روی حفره گویی جمع کننده محکم شدند و جذب متیلن بلو لکه گذاری شده روی سطح در  $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$  هر ۱۰ دقیقه تا اینکه به صفر نزدیک شود، اندازه گیری شد.

#### نتایج

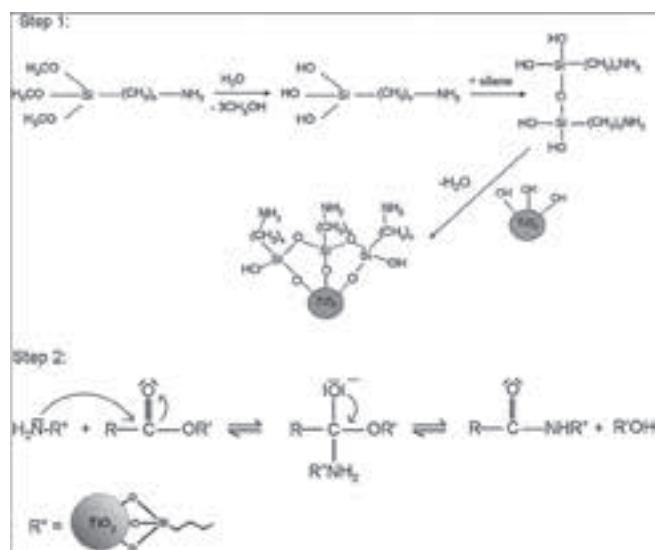
پیوند دادن نانوذرات  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  روی پارچه های پلی استر

پیوند دادن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  روی الیاف پلی استر در دو مرحله انجام شده بود، بطوریکه در شکل ۱ نشان داده شده است:

(۱) عامل دار کردن نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط (۳-آمینوپروپیل)-تری متوكسی سیلان (APTMS).

(۲) اتصال نانوذرات  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  روی الیاف پلی استر.

عامل دار کردن سطحی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  از طریق تشکیل پیوند  $-\text{Ti}-\text{O}-$   $\text{Si}$  با گروه های متوكسی APTMS اتفاق می افتد و همانطور که قلائلاً گزارش شده بود، انجام شد [۳۱]. طیف مادون قرمز نانوذرات

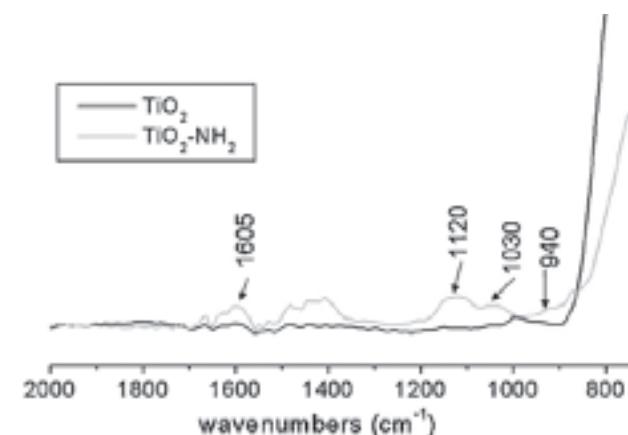


شکل ۱- شماتیک عامل دار کردن سطحی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط APTMS (مرحله ۱) و پیوند سطحی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  عامل دار شده با آمینو روی سطح الیاف (مرحله ۲)

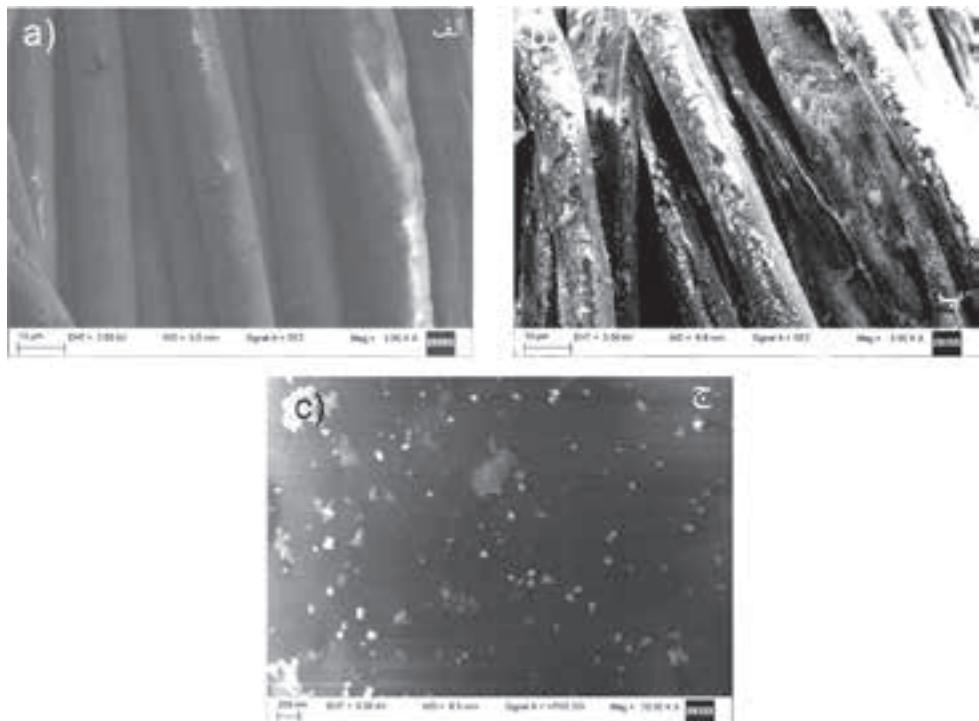
تشخیص نانوذرات معدنی از پارچه های آلی عکس گرفته شد. آنالیز عنصری توسط طیف سنجی متفرق کننده پرتوزی ایکس (EDX)، با استفاده از سیستم OXFORD INCA انجام شد. نقشه های هوشمند نقطه به نقطه نیز توسط عکسبرداری سیگنال های Si و Ti روی سطح، جهت تعیین توزیع نانوذرات  $\text{TiO}_2$  روی سطح حاصل شد.

تجزیه یا تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو تحت تابش نور UV

خصوصیات فتوکاتالیستی پارچه پیوند خورده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط سنجش تجزیه نوری متیلن بلو (MB) در محلول آبی با غلظت اولیه  $M 5-10$  ارزیابی شد. پارچه های پیوند خورده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (قطبه های گرد با شعاع حدود  $3 \text{ cm}$ ) در  $10 \text{ میلی لیتر محلول } M 5-10$  متیلن بلو غوطه ور شدند و تحت شرایط تاریک جهت دستیابی به تعادل جذب برای ۲ ساعت همزده شدند. سپس نمونه ها توسط لامپ جبوه UV-Vis  $400 \text{ nm}$  در محدوده بین  $200$  و  $800 \text{ nm}$  (Helios Ital Quartz) در فاصله ۳۰ سانتی متری تحت تابش قرار گرفتند. محلول متیلن بلو در فواصل

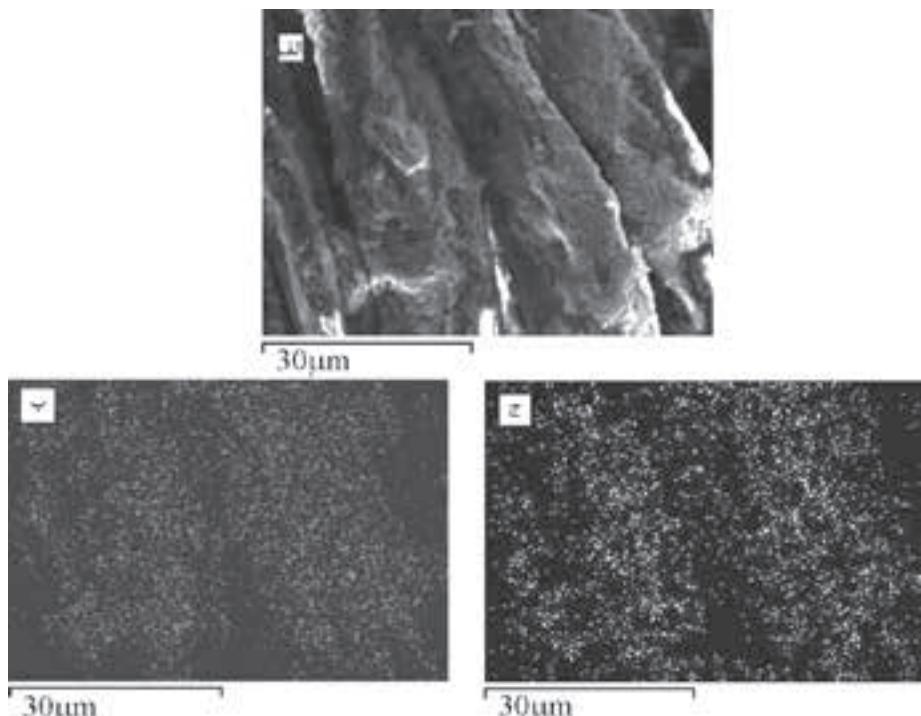


شکل ۲- طیفهای مادون قرمز نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (طیف مشکی) و نانوذرات عامل دار شده با APTMS (طیف خاکستری)



شکل ۴- عکس‌های FESEM در بزرگنمایی‌های مختلف: (الف) الیاف پلی استر خام (اصلاح نشده)،  
(ب) الیاف پلی استر روکش شده با نانوذرات و (ج) الیاف پلی استر پیوند یافته با نانوذرات در بزرگنمایی‌های بالاتر

عامل دار شده، سازگار با طیف‌های گزارش شده در مقالات بود (شکل ۲) [۳۰, ۳۲, ۳۳]. پیک پهنه زیر  $80\text{ cm}^{-1}$  به علت اتصال  $\text{O}-\text{Ti}$  و  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$  در تیتانیا می‌باشد. همچنان که در اینجا آمده است، دو پیک موجود در  $940\text{ cm}^{-1}$  و  $1030\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش نامتناهی  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  است و پیک پهنه در  $1120\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش شیمیایی سیلان به سطح



شکل ۵- نقشه‌های نقطه به نقطه نشان دهنده توزیع عنصری  $\text{Ti}$  (نقاط قرمز) (ب) و  $\text{Si}$  (نقاط سبز) (ج) روی الیاف پلی استر آبدوست روکش شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط EDX. سیگنالهای  $\text{Ti}$  و  $\text{Si}$  روی سطح تداخل یافته‌اند. عکس (الف) مورفولوژی اصلی الیاف بعد از روکش با نانوذرات را نشان می‌دهد.



می‌دهد که برخی نانوذرات به علت تجمع، شکل‌های نامنظم با شعاع چند میکرومتر تشکیل داده‌اند ولی اغلب آنها تقریباً نانوذرات منفرد با ابعاد از ۵۰ تا ۸۰ نانومتر هستند (شکل ۴-ج). مطابق شکل‌ها، هیچ‌گونه تغییری در الیاف اتصال یافته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، مخصوصاً در مقایسه با شکل‌های پلی‌استر عمل نشده مشاهده نمی‌شود. عکس‌های نشان‌دهنده توزیع سیگال‌های  $\text{Ti}$  و  $\text{Si}$  بر روی سطوح پلی‌استر بدست آمده توسط طیف‌سنجه متفرق کنندۀ پرتوی ایکس (EDX) در شکل ۵ ارائه شده‌اند. توزیع تداخلی  $\text{Ti}$  و  $\text{Si}$  روی الیاف، حضور لایه تقریباً یکنواخت نانوذرات  $\text{TiO}_2$  سیلان‌دار شده را روی الیاف پلی‌استر نشان می‌دهد.

#### تجزیه نوری متیلن‌بلو

فعالیت فتوکاتالیستی الیاف پلی‌استر پیوندیافته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط تخریب متیلن‌بلو (MB) تحت تابش نور UV ارزیابی شد. متیلن‌بلو با موقوفیت توسط فتوکاتالیزور بر پایه تیتانیا در دمای اتاق طبق مکانیزم شرح داده شده [۳۷]، بی‌رنگ و تخریب شد. سینتیک تخریب نوری متیلن‌بلو توسط برسی جذب در  $664\text{ nm}$   $= \lambda_{\text{max}}$  به عنوان تابعی از زمان پرتودهی، بررسی شد. شکل ۶ وابستگی تخریب نوری محلول متیلن‌بلو را با زمان نشان می‌دهد. بعد از ۱۴۰ دقیقه تابش، رنگ بطرور کامل تخریب نوری شد و محلول بی‌رنگ شد. هیچ‌گونه آزادسازی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  در محلول حاوی متیلن‌بلو بواسطه غیاب باند جذبی تშیخی در ۳۲۰ نانومتر مربوط به  $\text{TiO}_2$ ، تأیید نشد. البته، بی‌رنگ شدن متیلن‌بلو هنگام تماس محلول متیلن‌بلو با الیاف پلی‌استر خام رخ نداد. رفتار مشابهی نیز برای پلی‌استر روشیافته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  توسط روش‌های مختلف نشان‌دهنده بود. روند تخریب نوری متیلن‌بلو وابسته به اندازه و دانسیتۀ نانوذرات روی الیاف بود [۲۲].

به منظور بررسی اینکه آیا وقتی که پارچه پلی‌استر در معرض نور UV قرار می‌گیرد، خواص فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2$  حفظ می‌شود یا نه، تخریب نوری محلول متیلن‌بلو با استفاده از نمونه پلی‌استر یکسان، چندین مرتبه تکرار شد. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  متصل شده به پارچه پلی‌استر برای حداقل ۳ مرتبه پرتودهی نور UV، حفظ شد (شکل ۶).

می‌توان متوجه شد که فرایند تخریب متیلن‌بلو در دوره‌های بعدی سریعتر است؛ در حقیقت به جای ۲ ساعت که برای پرتودهی اول مشاهده شد، دقیقه طول می‌کشد تا متیلن‌بلو بطور کامل تخریب شود. این رفتار قبلاً مشاهده شده بود و مربوط به تمیز شدن ذرات سطحی از ترکیبات ناخالصیها در طول دور اول بود [۲۲، ۳۸]. از آنجایی که پلیمرها و در نتیجه پارچه‌های نساجی ممکن است توسط گونه‌های فتال اکسیئن تشکیل شده تحت پرتودهی مأموره بنشف تیتانیا تخریب شوند [۳۹]، همچنین این امر که آیا سطح الیاف بعد از پرتودهی با نور مأموره بنشف آسیب می‌بیند یا نه، توسط آنالیز FESEM بررسی شد. عکس‌های FESEM نشان می‌دهد که توپوگرافی سطحی الیاف پلی‌استر بعد از تابش UV بدون تغییر باقی مانده است و نانوذرات تیتانیا هنوز متصل به الیاف باقی مانده اند (شکل ۷).

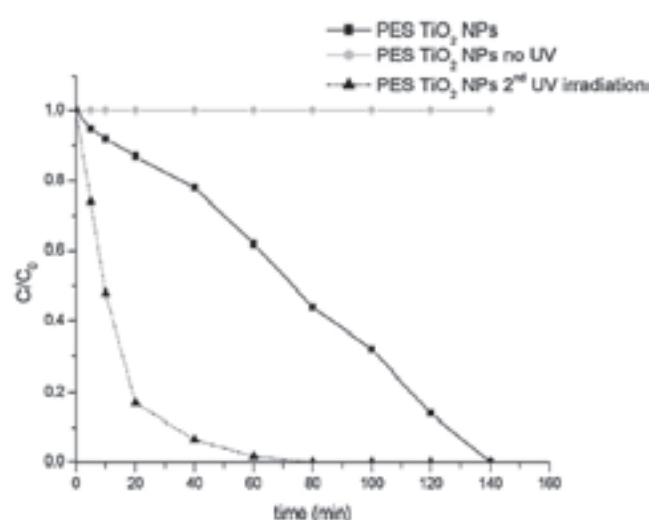
علاوه بر این، خواص خودتمیزشوندگی فتوکاتالیستی نانوذرات  $\text{TiO}_2$

نانوذرات از طریق پیوندهای  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$  تحقق یافته است [۳۰]. اتصال نانوذرات  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  از طریق تشکیل پیوند بین گروه‌های آمین نانوذرات و گروه‌های استر الیاف پلی‌استر فراهم می‌شود (شکل ۱ را مشاهده کنید). این واکنش که همچنین آمینولیز نامیده می‌شود، منجر به قطع شدن گروه‌های استر حمله هسته دوستی  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  با تشکیل گروه آمیدی و رهاسازی مولکولِ الكل، می‌شود [۳۴].

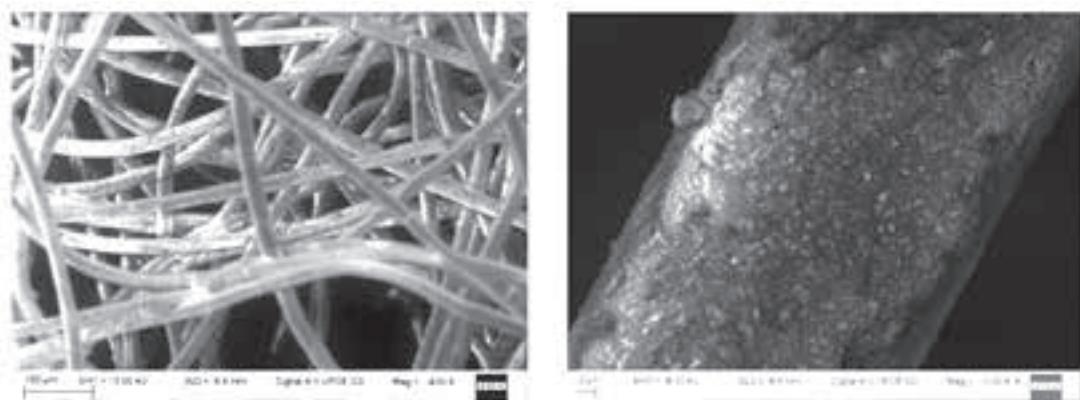
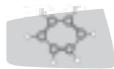
شکل ۳ طیفِ مادون قرمز پلی‌استر اتصال یافته با  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  را در مقایسه با طیف پلی‌استر خام، بین  $2000$  و  $750\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. طیف پلی‌استر خام یک پیک شدید در  $1720\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کشش گروه‌های استر  $\text{C=O}$ ، به انضمام دو پیک شدید دیگر در  $1250\text{ cm}^{-1}$  و  $1105\text{ cm}^{-1}$  مرتبط با گروه‌های  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ، نشان می‌دهد. علاوه بر این، یک باند کوچک در  $1430\text{ cm}^{-1}$  یافت شد که مربوط به ارتعاش اتیلن  $\text{CH}_2$  می‌باشد [۳۵]. طیفِ الیاف دارای نانوذرات، یک پیک پهن حدود  $800\text{ cm}^{-1}$  به علت حضور  $\text{TiO}_2$  نشان می‌دهد [۳۶]. پیک‌های موجود در  $1650\text{ cm}^{-1}$  و  $1555\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی  $\text{C=O}$  آمید و خمیش  $\text{N}-\text{H}$ -گروه آمید می‌باشند. نانوذراتِ عامل دار شده با APTMS پلی‌استر را ثابت می‌کند. پیک شدید در  $1720\text{ cm}^{-1}$  متعلق به گروه‌های استر  $\text{C=O}$ ، که هنوز وجود دارد، نشان می‌دهد که الیاف بواسطه پیوند با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  آسیب ندیده‌اند. این اصر نشان می‌دهد که اتصال  $\text{TiO}_2$  محدود به سطح الیاف پلی‌استر می‌باشد.

#### شناسایی خصوصیات مورفولوژیکی

شکل ۴ مورفولوژی الیاف پلی‌استر را قبل و بعد از پیوند نانوذرات  $\text{TiO}_2-\text{NH}_2$  نشان می‌دهد. الیاف پلی‌استر دارای شعاع حدود  $10\text{ }\mu\text{m}$  میکرومتر هستند و سطح نسبتاً صافی نشان می‌دهند (شکل ۴-الف). شکل ۴-ب الیاف روش شده پلی‌استر را بعد از سنتشو جهت حذف نانوذرات متصل نشده نشان می‌دهد. عکس‌های با بزرگنمایی بیشتر نمایش



شکل ۶- تخریب نوری محلول حاوی متیلن‌بلو (غله  $\text{M}-10$ ) در حضور پارچه‌های روکش شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  (مربع‌های مشکی) و بدون تابش UV (دایره‌های خاکستری). روند تخریب نوری متیلن‌بلو تحت تابش بیشتر نور UV (دور دوم) نیز ارائه شده است ( مثلث‌های مشکی )



شکل ۷- عکس‌های FESEM نانوذرات پیوندیافته با الیاف پلی استر بعد از ۶ ساعت پرتودهی نور ماوراء بنفش

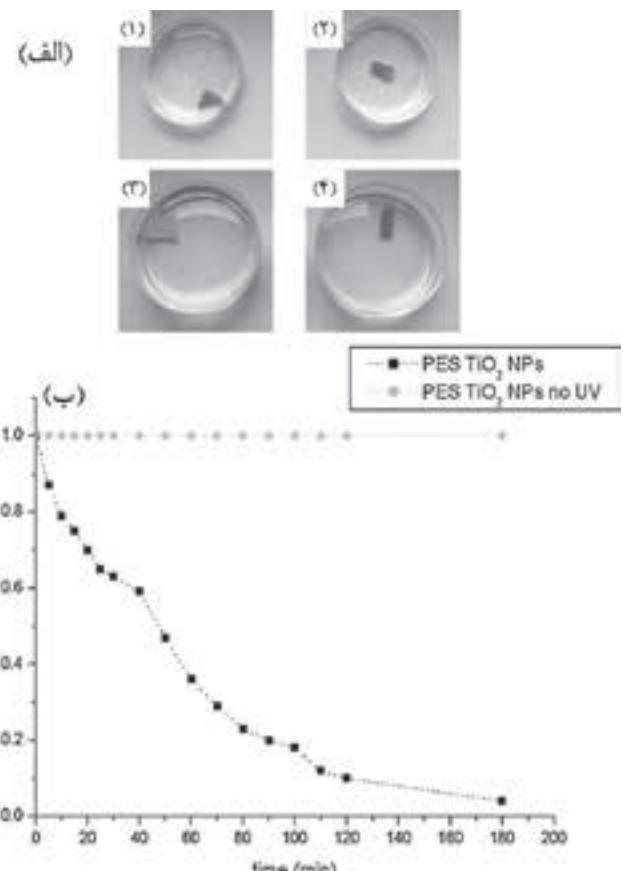
بر عکس، هیچگونه رنگ‌زدایی متیلن‌بلو در الیاف خام پلی استر (بدون نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ) حتی بعد از تابش طولانی مدت نور ماوراء بنفش (UV) مشاهده نشد (شکل ۸-الف؛ عکس‌های b و d). علاوه بر این شکل ۸-ب روند تخریب نوری متیلن‌بلوی جذب‌شده بر روی پارچه‌های پلی استر را نشان می‌دهد، که بطور مستقیم روی پارچه‌ها با استفاده از گویی جمع-کننده اسپکتروفوتومتر UV اندازه‌گیری شده است. همانطور که برای متیلن‌بلو در محلول رخ داد، لکه متیلن‌بلو تخریب نوری شد و بعد از ۳ ساعت پرتودهی، بطور کامل از پارچه زدوده شد. این یعنی که نانوذرات  $\text{TiO}_2$ ، خواص فتوکاتالیستی خود را حتی روی الیاف پلی استر نشان می‌دهند و پارچه‌ها را تبدیل به یک سطح خودتمیز شونده در برابر لکه‌های متیلن‌بلو می‌کنند.

به منظور شناسایی اینکه آیا فعالیت  $\text{TiO}_2$  می‌تواند به رنگ طبیعی پارچه صدمه بزند یا نه، قطعه‌های پنبه مشکی توسط نانوذرات  $\text{TiO}_2$  روکش شدن و تحت تابش نور UV به مدت ۶ ساعت قرار گرفتند. هیچگونه رنگ‌زدایی الیاف با رنگ سیاه، مشاهده نشد.

#### نتیجه‌گیری

روشی ساده و مؤثر جهت اتصال کووالانسی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  به الیاف پلی استر از طریق تشکیل پیوند آمیدی ایجاد شد. الیاف پلی استر پیوندیافته با  $\text{TiO}_2$ ، بطوریکه توسط آنالیز FESEM و FT-IR تأیید شد، در مقایسه با الیاف بدون  $\text{TiO}_2$  هیچگونه آسیب شیمیایی و مورفو‌لوزیکی ندیدند. نانوذرات  $\text{TiO}_2$  با شاعع متوسط در محدوده بین ۵۰ تا ۸۰ نانومتر، تقریباً بطور کامل و یکنواخت سطح الیاف را پوشش دادند. الیاف پلی استر اصلاح شده، متیلن‌بلو را هم در محلول و هم در حالت جذب‌شده روی سطح منسوج تحت پرتودهی نور ماوراء بنفش، تخریب نوری کردند.  $\text{TiO}_2$  از پارچه جدا نشد و تخریب لیف تحت نور ماوراء بنفش رخ نداد. روی هم رفته، این نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات  $\text{TiO}_2$  هنگامی که بطور کووالانسی با پارچه‌های پلی استر پیوند می‌دهند، خواص فتوکاتالیستی آنها حفظ می‌شود. الیاف پلی استر روکش شده با نانوذرات می‌توانند به عنوان سطوح خودتمیزشونده، با کاربردهای بالقوه امیدبخش در نظر گرفته شوند.

پیوند خورده به الیاف پلی استر، توسط تجزیه متیلن‌بلو لکه-گذاری شده بر روی سطح پارچه بررسی شد. شکل ۸-الف (عکس‌های a و c) رنگ‌زدایی لکه متیلن‌بلو بر روی الیاف پلی استر را بعد از ۶ ساعت پرتودهی ماوراء بنفش نشان می‌دهد. پارچه پلی استر، رنگ سفید خود را دوباره بدست آورد، همانطور که قبل از لکه‌گذاری با متیلن‌بلو بود.



شکل ۸- (الف) عکس‌های: (۱) پارچه پلی استر روکش‌بافته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و (۲) پارچه پلی استر خام قبل از پرتودهی UV: (۳) پارچه روکش شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  و (۴) پارچه پلی استر خام بعد از ۶ ساعت تابش نور UV. حضور نانوذرات  $\text{TiO}_2$  امکان حذف کامل رنگ متیلن‌بلو از پارچه پلی استر فراهم می‌کند. (ب) روند تخریب نوری متیلن‌بلو لکه‌گذاری شده روی پارچه پلی استر روکش‌بافته با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  تحت و بدون تابش UV.