نانو تکنولوژی

سنتز، شناسایی و خواص خودتمیزشوندگیِ نانوذراتِ تیتانیا پیوندیافته بر روی پارچه‌های پلی‌استر

بواسطهٔ خواصِ فتوکاتالیستیِ بسیار خوبِ نانوذراتِ تیتانیا (TiO_2) به عنوانِ عواملِ خود تمیزشونده و ضد باکتری، علاقهٔ وسیعی نسبت به مهندسی‌کردنِ پارچه‌های نساجیِ تکمیل‌شده با TiO_2 ایجاد شده است. هدف از این مطالعه، ایجاد پارچه‌های نساجیِ خودتمیزشونده برپایهٔ الیاف پلی‌استر (PES) و نانوذراتِ TiO_2 بود. به منظورِ پیوند دادنِ TiO_2 به سطحِ پلی‌استر بصورتِ کووالانسی، نانوذراتِ تجاریِ TiO_2 ابتدا توسطِ آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) اصلاح شدند و سپس به الیافِ پلی-استر پیوند داده شدند. الیافِ پلی‌استرِ روکش‌شده توسطِ FT-IR و FESEM شناسایی شدند و خصوصیاتِ آنها با الیافِ بدونِ روکش مقایسه شد. فعالیتِ فتوکاتالیستیِ TiO_2، توسطِ تخریبِ نوریِ متیلن‌بلو در محلول اثبات شد. علاوه بر این، قابلیتِ TiO_2 برای تخریبِ نوریِ لکّه‌های متیلن‌بلویِ جذب‌شده روی سطحِ پارچهٔ پلی‌استر نیز، آزمایش شد.

مقدمه

نانوذرات اکسیدِ تیتانیوم (TiO_2) غیرسمّی، بسیار موثر، ارزان و فتوکاتالیست‌های سازگار با محیط زیست در تخریبِ آلودگی‌های آلی هستند [۱,۲]. توانایی از بین بردنِ آلودگی‌های آلی از محیطِ اکسایش-کاهشِ ایجاد شده از حساسیتِ نوریِ TiO_2 ناشی می‌شود [۳]. همین که با نوری دارای طول‌موجِ مساوی یا بزرگتر از گافِ انرژی خود (۲/۳ eV برای TiO_2) تهییج شود، تولید زوج الکترون‌ها و حفره‌ها به ترتیب در نوارِ 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 گیرندهٔ حاضر در مجاور نانوذرات TiO_2 ایجاد کنند. بطورِ کلّی تشکیلِ گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) قادر به فتواکسیده کردنِ مولکولهای آروماتیک و آلیفاتیک به CO_2 رخ می‌دهد [۶,۷]. بنابراین، گونه‌های بدست‌آمده تحتِ پرتودهی می‌توانند باعثِ اکسایش یا کاهشِ آلاینده‌های زیست محیطیِ موجود رویِ سطوحِ TiO_2، به انضمامِ ترکیبات فرّار شوند و منجر به تجزیهٔ آلاینده‌ها به قطعه‌های با وزنِ مولکولیِ کم شوند.

تجربهٔ مثبت با عملکردِ فتوکاتالیستیِ نانوذراتِ TiO_2 و احتمالِ موفقیتِ تکنیکی و مزایایِ اقتصادیِ آن توسطِ صنایعِ نساجی شناسایی شده بود و بنابراین افزودنِ نانوذراتِ اکسید تیتانیوم روی پارچه‌ها مرکز توجه بسیاری از محققان شده است.

مطالعاتِ زیادی بر روی ایجادِ سطوحِ هوشمند حاویِ نانوذراتِ TiO_2 با خواصِ فتوکاتالیستی صورت گرفته است که به عنوان سطوحِ خودتمیزشونده در برابرِ انواعِ آلاینده‌های آلی عمل می‌کنند [۱۰-۸]. به منظورِ طراحیِ موادِ خودتمیزشونده، میکرو و نانو ذراتِ اکسیدِ تیتانیوم روی بسترهایِ مناسبِ متفاوت با استفاده از تکنیکهای مختلف از قبیلِ آندی‌کردن [۱۱,۱۲]، نشاندن یا رسوب‌دهیِ شیمیایی با بخار [۱۳,۱۴]، اکسایشِ حرارتیِ تیتانیومِ فلزی، سُل-ژل [۱۷-۱۵] نشانده شده بودند. برخی از روشها مثلِ رسوب‌دهی شیمیایی با بخار که احتیاج به دماهای

بالا دارند، موجب گسیختگی یا پوسته پوسته‌شدن فیلم خواهد شد و مانع از ایجاد روکش روی مواد با خواص حرارتی کم مثل پلیمرها می‌شود [۱۸]. در خصوص مواد نساجی افزوده‌شده با نانوذرات، با وجود کاربردها و مزایای بالقوهٔ بیشمار، هنوز نگرانی‌هایی دربارهٔ 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، پنبه با روش سُل-ژل به علت فرایندپذیری آسان و شرایط عملیات قابل‌قبول 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 ورود این گروهها یا 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]، امّا شیمی سطح و توپوگرافی الیاف را تغییر می‌داد. کای و همکارانش تهیهٔ نانوذرات TiO_2 را از طریق فرایند سل-ژل بوسیلهٔ افزودن مقدار کمی اسید گزارش کردند، که باعث بهبود چسبندگی این قبیل نانوذرات به الیاف پلیمری می‌شود [۲۵]. امّا این عملیات اسیدی سطح الیاف را تغییر داده و منجر به افت خواص مکانیکی تمام پارچه می‌شود. هاشمی‌زاد و همکارانش، استفاده از هیدرولیز قلیایی الیاف پلی‌اتیلن‌ترفتالات را به منظور پیوند دادن نانوذرات TiO_2 ارائه کردند [۲۶]، امّا در این مورد نیز برخی تغییرات شیمی سطح و مورفولوژی الیاف اتفاق افتاد.

در این مقاله، ما یک روش ساده و مؤثر برای روکش‌نمودن 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 روکش‌شده‌اند، پلی‌استر به علت هزینهٔ کم، انعطاف پذیری، مقاومت و محدودهٔ وسیعی از کاربردهای آن، از فیلتر برای تصفیه هوا گرفته تا پارچه‌های نساجی برای پوشاک، یکی از چالش‌انگیزترین آنها می‌باشد [۲۹-۲۷]. شیوهٔ ما ابتدا شامل عامل‌دار کردن نانوذرات TiO_2 با مولکول آمینوسیلان و سپس پیوند دادن نانوذرات سیلان‌دار شده به الیاف پلی‌استر می‌باشد. جذب و برهمکنش ارگانوسیلان‌ها بر روی نانوذرات TiO_2 از طریق تشکیل پیوندهای Si—O—Ti رخ می‌دهد. در نتیجهٔ ورود گروه‌های آمین اولیه، نانوذرات TiO_2 سیلان‌دار شده می‌توانند از طریق شکست پیوندهای استری و در ادامه تشکیل پیوند آمیدی، بطور کووالانسی به پلی‌استر متصل شوند. الیاف روکش‌یافته توسط طیف‌سنجی تبدیل فوریهٔ مادون قرمز تجهیز شده با بازتابش کلی کاهش یافته (ATR-FTIR) بطور شیمیایی آنالیز شدند. آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌سنجی متفرق‌کنندهٔ انرژی پرتوی ایکس (EDX) برای شناسایی مورفولوژی الیاف روکش‌یافته و توزیع نانوذرات روی الیاف استفاده شدند. عملکرد فتوکاتالیستی الیاف روکش‌یافته توسط تجزیهٔ 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-آلدریچ (سوئیس) خریداری شدند. پارچه‌های پلی‌استری (PES) از شرکت Next Technology Tecnotessile (Italy) فراهم شدند. این پارچه‌ها متشکل از پلی‌استر آبدوست با ضخامت حدود ۱میلی‌متر بودند. (۳-آمینوپروپیل)-تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) بعلاوهٔ همهٔ حلّال‌ها از سیگما-آلدریچ (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 (-۳آمینوپروپیل)-تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) تحت عامل‌دار کردن سطحی قرار گرفتند، همانطور که قبلاً ارائه شده بود [۳۱]. بطور خلاصه، ۵ میلی‌لیتر از (-۳آمینوپروپیل)-تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) به تعلیق 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 بوسیلهٔ مافوق سانتریفیوژ در rpm ۶۰۰۰ به مدّت ۱۵ دقیقه رسوب داده شدند و قبل از اینکه در آون خلاء به مدت یک شب در ۷۰ درجهٔ سانتیگراد قرار گیرند، ۲ مرتبه با اتانول شسته شدند. نانوذرات عامل‌دار شده با APTMS، با عنوان نانوذرات TiO_2-NH_2 معرفی شده‌اند.

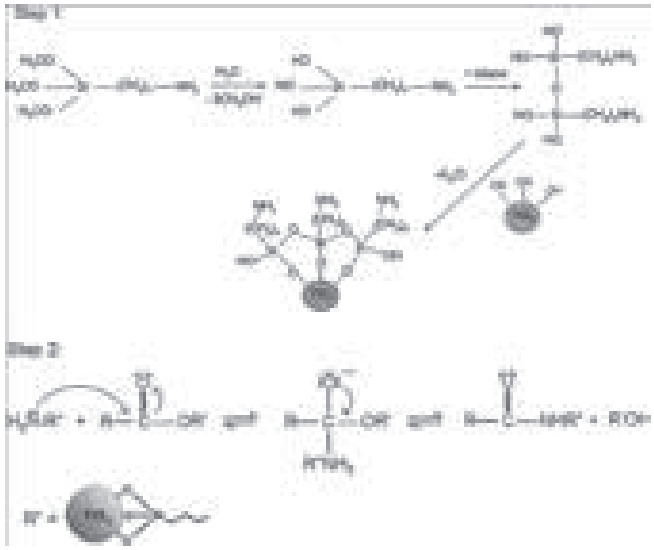
فرایند پیونددادن نانوذرات TiO_2-NH_2

پارچه‌های پلی‌استر ابتدا در تعلیق حاوی نانوذرات TiO_2-NH_2 در غلظت ۱ mg/ml برای ۳۰ دقیقه غوطه‌ور شدند و سپس در ۷۰ درجهٔ سانتیگراد در آون برای ۳۰ دقیقه حرارت داده شدند. پارچه‌های پیوندیافته با TiO_2 جهت حذف نانوذرات پیوندنداده 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 مادون‌قرمز با استفاده از طیف‌سنج FTIR (Biorad FTS 6000)، راه‌اندازی شده در حالت انعکاس کلی کاهش یافته (ATR)، ثبت شد. طیف‌ها میانگین ۵۱۲ پویش در قدرت تفکیک ۲ cm^{-1} بودند. طیف‌ها نسبت به خط مبنا تصحیح شده و صاف شده بودند.

الیاف پلی‌استر پیوندیافته و خام (اصلاح نشده) توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (SIGMA VP Zeiss, Germany) مجهز به طیف‌سنج متفرق‌کنندهٔ 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. همهٔ نمونه‌ها با استفاده از پارامترها و شرایط تقریباً یکسان میکروسکوپ آنالیز شدند: ولتاژ شتاب‌دهندهٔ ۱۵ و ۲۰ کیلوولت، فاصلهٔ کاری حدود ۷ میلی‌متر و شدت پرتوی الکترون ۴/۲ آمپر. از سطوح همچنین در حالت الکترون بازگشتی نیز به منظور

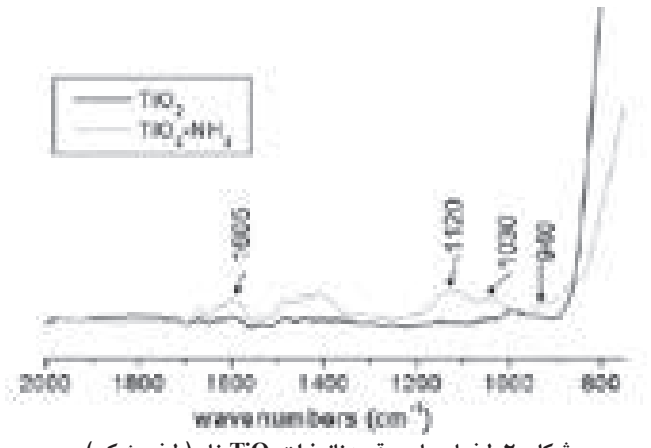


شکل -۱ شماتیک عامل‌دار کردن سطحی نانوذرات TiO_2 توسط APTMS (مرحلهٔ ۱) و پیوند سطحی نانوذرات TiO_2 عامل‌دار شده با آمینو روی سطح الیاف (مرحلهٔ ۲)

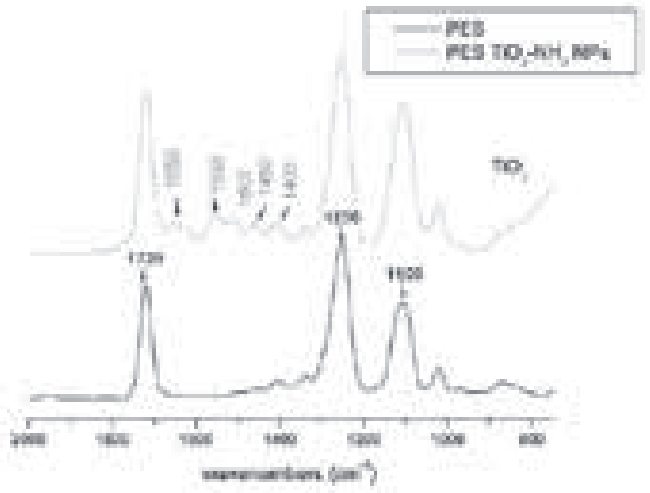
تشخیص نانوذرات معدنی از پارچه‌های آلی عکس گرفته شد. آنالیز عنصری توسط طیف‌سنجی متفرق‌کنندهٔ پرتوی ایکس (EDX)، با استفاده از سیستم OXFORD INCA انجام شد. نقشه‌های هوشمند نقطه به نقطه نیز توسط عکسبرداری سیگنال‌های Ti و Si روی سطح، جهت تعیین توزیع نانوذرات TiO_2 روی سطح حاصل شد.

تجزیه یا تخریب فتوکاتالیستی متیلن‌بلو تحت تابش نور UV

خواص فتوکاتالیستی پارچهٔ پیوندخورده با نانوذرات TiO_2 توسط سنجش تجزیهٔ نوری متیلن‌بلو (MB) در محلول آبی با غلظت اولیهٔ ۱۰-۵ M ارزیابی شد. پارچه‌های پیوندخورده با نانوذرات TiO_2 (قطعه‌های گرد با شعاع حدود ۳ cm) در ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰-۵ M متیلن‌بلو غوطه‌ور شدند و تحت شرایط تاریک جهت دستیابی به تعادل جذب برای ۲ ساعت هم‌زده شدند. سپس نمونه‌ها توسط لامپ جیوهٔ ۴۰۰ UV-Vis وات (Helios Ital Quartz) در محدودهٔ بین ۲۰۰ و ۸۰۰ نانومتر در فاصلهٔ ۳۰ سانتی‌متری تحت تابش قرار گرفتند. محلول متیلن‌بلو در فواصل



شکل -۲ طیفهای مادون قرمز نانوذرات TiO_2 خام (طیف مشکی) و نانوذرات عامل‌دار شده با APTMS (طیف خاکستری)



شکل ۳- طیفهای مادون‌قرمز پلی‌استر خام (طیف مشکی) و پارچهٔ پلی‌استر پیوند داده با نانوذرات TiO_2 (طیف خاکستری)

زمانی منظم ۱۰ دقیقه خارج شد و غلظت باقی‌ماندهٔ متیلن‌بلو توسط اسپکتوفتومتر UV (Lambda 650 Perkin Elmer) در λ_{max}=۶۶۴nm اندازه‌گیری شد تا اینکه جذب نزدیک به صفر شد. پارچه‌های پیوند داده با نانوذرات TiO_2 پرتودهی نشده و پارچه‌های پرتودهی‌شدهٔ بدون نانوذرات TiO_2 به عنوان نمونه‌های مرجع در نظر گرفته شدند.

تجزیهٔ فتوکاتالیزوری توسط رابطهٔ زیر محاسبه شد:

$$C/C_0$$

بطوریکه C_0 غلظت متیلن‌بلوی اولیهٔ رنگ و C غلظت در هر زمان آزمایش متفاوت را ارائه می‌دهند.

علاوه بر این به منظور ارزیابی قابلیت نانوذرات TiO_2 برای تجزیهٔ نوری لکهٔ رنگ متیلن‌بلو روی سطح پلی‌استر، پارچه‌های پیوند داده با TiO_2 با ۱میلی‌لیتر محلول ۱۰M-۵ متیلن‌بلو لکه‌گذاری شده و در دمای اتاق خشک شدند و سپس توسط لامپ UV تحت شرایط یکسان پرتودهی شدند. رنگ متیلن‌بلو باقی‌مانده بر روی پارچه‌ها توسط اندازه‌گیریهای طیف-نورسنجی UV محاسبه شد. نمونه‌ها روی حفرهٔ گوی جمع‌کننده محکم شدند و جذب متیلن‌بلو لکه‌گذاری شده روی سطوح در λ_{max}=۶۶۴ nm هر ۱۰ دقیقه تا اینکه به صفر نزدیک شود، اندازه‌گیری شد.

نتایج

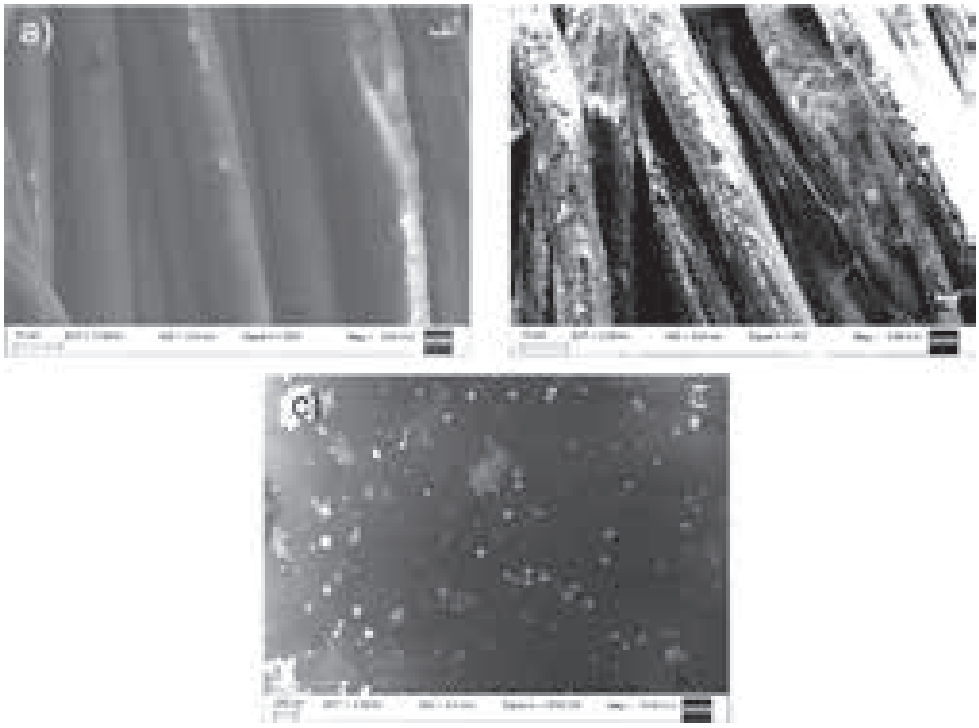
پیوند دادن نانوذرات TiO_2-NH_2 روی پارچه‌های پلی‌استر

پیونددادن نانوذرات TiO_2 روی الیاف پلی‌استر در دو مرحله انجام شده بود، بطوریکه در شکل ۱ نشان داده شده است:

(۱) عامل‌دار کردن نانوذرات TiO_2 توسط (۳-آمینوپروپیل)-تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS).

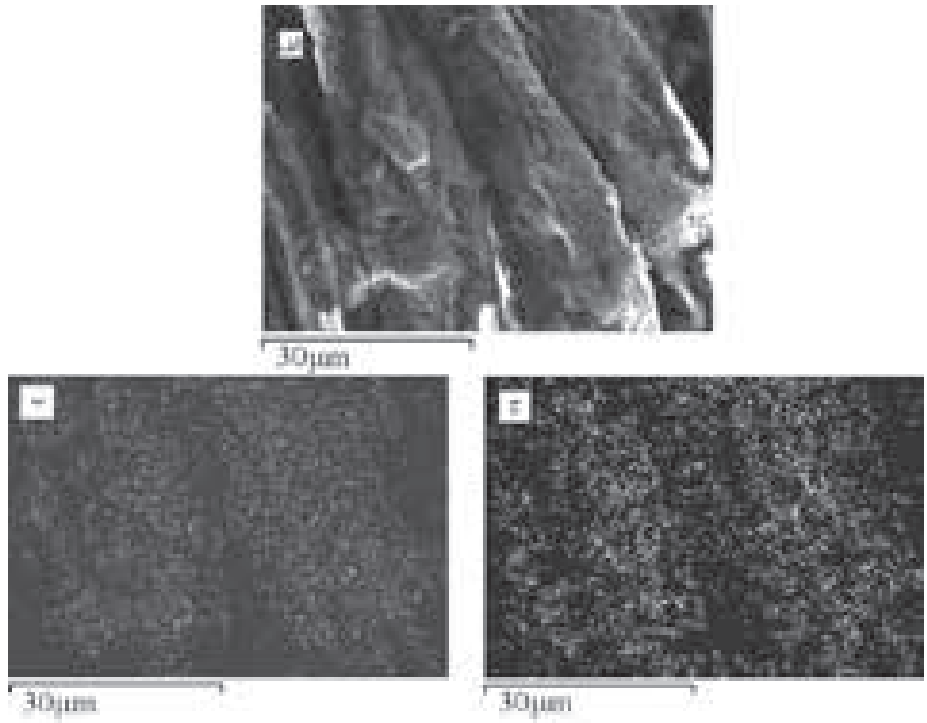
(۲) اتصال ناوذرات TiO_2-NH_2 روی الیاف پلی‌استر.

عامل‌دار کردن سطحی نانوذرات TiO_2 از طریق تشکیل پیوند Ti—O—Si با گروه‌های متوکسی APTMS اتفاق می‌افتد و همانطور که قبلاً گزارش شده بود، انجام شد [۳۱]. طیف مادون‌قرمز نانوذرات



شکل٤- عکس‌های FESEM در بزرگنمایی‌های مختلف: الف) الیاف پلی‌استر خام (اصلاح‌نشده)، (ب) الیاف پلی‌استر روکش‌شده با نانوذرات و (ج) الیاف پلی‌استر پیوندیافته با نانوذرات در بزرگنمایی‌های بالاتر

عامل‌دار شده، سازگار با طیف‌های گزارش‌شده در مقالات بود (شکل ۲) [۳۰،۳۲،۳۳]. پیکِ پهن زیر $800cm^{-1}$ به علتِ اتصالِ Ti—O و Ti—O—Ti در تیتانیا می‌باشد. دو پیکِ موجود در $1030\ cm^{-1}$ و $1120\ cm^{-1}$ مربوط به کششِ نامتقارنِ Si—O—Si است و پیکِ پهن در $1605\ cm^{-1}$ متعلّق به خمشِ گروه‌های آمین اولّیهٔ موجود در APTMS می‌باشد. همهٔ این داده‌ها حضورِ APTMS روی سطحِ نانوذرات را ثابت می‌کنند. علاوه بر این، پیکِ موجود در $940\ cm^{-1}$ به علّتِ کششِ پیوندِ Ti—O—Si، نشان می‌دهد که پیوند شیمیاییِ سیلان به سطحِ



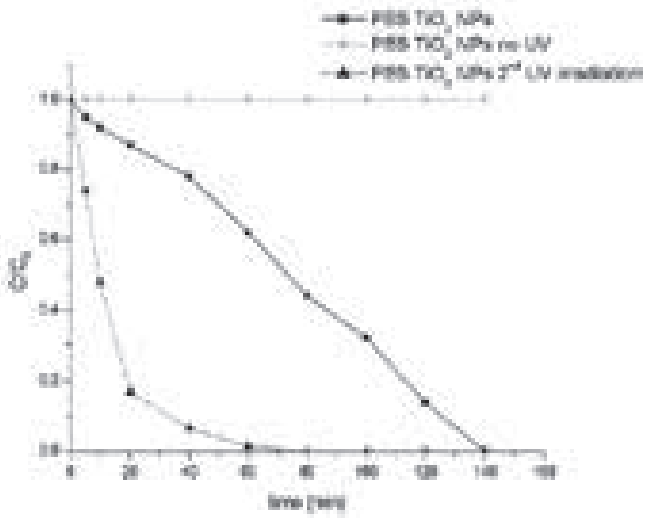
شکل٥- نقشه‌های نقطه به نقطهٔ نشان‌دهندهٔ توزیع عنصریِ Ti (نقاط قرمز) (ب) و Si (نقاط سبز) (ج) روی الیافِ پلی‌استر آبدوستِ روکش‌شده با نانوذرات TiO_2 توسطِ EDX. سیگنالهای Ti و Si روی سطح تداخل‌یافته اند. عکس (الف) مورفولوژی اصلیِ الیاف بعد از روکش با نانوذرات را نشان می‌دهد.

نانوذرات از طریق پیوندهای Ti—O—Si تحقق یافته است [۳۰]. اتصال نانوذرات TiO_2–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 قطع‌شدن گروه‌های استری برای حملهٔ هسته‌دوستی TiO_2–NH_2 با تشکیل گروه آمیدی و رهاسازی مولکول الکل، می‌شود [۳۴].

شکل ۳ طیف مادون قرمز پلی‌استر اتصال‌یافته با TiO_2–NH_2 را در مقایسه با طیف پلی‌استر خام، بین ۲۰۰۰ و $750\ cm^{-1}$ نشان می‌دهد. طیف پلی‌استر خام یک پیک شدید در $1720\ cm^{-1}$ مربوط به کشش گروه‌های استر C=O، به انضمام دو پیک شدید دیگر در $1250\ cm^{-1}$ و $1105\ cm^{-1}$ مرتبط با گروه‌های C—O—C ، نشان می‌دهد. علاوه بر این، یک باند کوچک در $1340\ cm^{-1}$ یافت شد که مربوط به حالت ارتعاش CH_2 می‌باشد [۳۵]. طیف الیاف دارای نانوذرات، یک پیک پهن حدود $800\ cm^{-1}$ به علت حضور TiO_2 نشان می‌دهد [۳۶]. پیک‌های موجود در $1650\ cm^{-1}$ و $1555\ cm^{-1}$ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C=O آمید و خمش N—H آمید، تشکیل گروه آمید بین آمین اولیهٔ نانوذرات عامل‌دار شده با APTMS پلی‌استر را ثابت می‌کند. پیک شدید در $1720\ cm^{-1}$ متعلق به گروه‌های استر C=O، که هنوز وجود دارد، نشان می‌دهد که الیاف بواسطهٔ پیوند با نانوذرات TiO_2 آسیب ندیده‌اند. این امر نشان می‌دهد که اتصال TiO_2 محدود به سطح الیاف پلی‌استر می‌باشد.

شناسایی خصوصیات مورفولوژیکی

شکل ۴ مورفولوژی الیاف پلی‌استر را قبل و بعد از پیوند نانوذرات TiO_2–NH_2 نشان می‌دهد. الیاف پلی‌استر دارای شعاع حدود ۱۰ میکرومتر هستند و سطح نسبتاً صافی نشان می‌دهند (شکل ۴-الف). شکل ۴-ب الیاف روکش‌شدهٔ پلی‌استر را بعد از شستشو جهت حذف نانوذرات متصل‌نشده نشان می‌دهد. عکس‌های با بزرگنمایی بیشتر نمایش 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 اتصال‌یافته با نانوذرات TiO_2، مخصوصاً در مقایسه با شکلهای پلی‌استر عمل‌نشده مشاهده نمی‌شود. عکسهای نشان‌دهندهٔ توزیع سیگنال‌های Ti و Si بر روی سطوح پلی‌استر بدست‌آمده توسط طیف‌سنجی متفرق‌کنندهٔ‌پرتوی ایکس (EDX) در شکل ۵ ارائه شده‌اند. توزیع تداخلی Ti و Si روی الیاف، حضور لایهٔ تقریباً یکنواخت نانوذرات TiO_2 سیلان‌دار شده را روی الیاف پلی‌استر نشان می‌دهد.



شکل۶- تخریب نوری محلول حاوی متیلن‌بلو (غلظت M ۱۰-۵) در حضور پارچه‌های روکش‌شده با نانوذرات TiO_2 تحت (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)

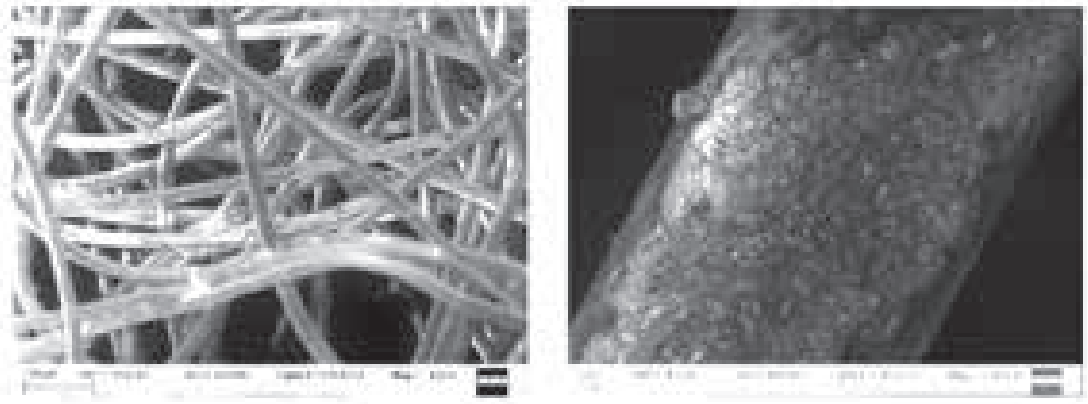
تجزیهٔ نوری متیلن‌بلو

فعالیت فتوکاتالیستی الیاف پلی‌استر پیوندیافته با نانوذرات TiO_2 توسط تخریب متیلن‌بلو (MB) تحت تابش نور UV ارزیابی شد. متیلن‌بلو با موفقیت توسط فتوکاتالیزور بر پایهٔ تیتانیا در دمای اتاق طبق مکانیزم شرح‌داده شده [۳۷]، بی‌رنگ و تخریب شد.

سینتیک تخریب نوری متیلن‌بلو توسط بررسی جذب در λ_{max} = ۶۶۴ nm 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 بطور کامل تخریب نوری شد و محلول بی‌رنگ شد. هیچگونه آزادسازی نانوذرات TiO_2 در محلول حاوی متیلن‌بلو بواسطهٔ غیاب باند جذبی تشخیصی در ۳۲۰ نانومتر مربوط به TiO_2، تأیید نشد. البته، بی‌رنگ شدن متیلن‌بلو هنگام تماس محلول متیلن‌بلو با الیاف پلی‌استر خام رخ نداد. رفتار مشابهی نیز برای پلی‌استر روکش‌یافته با نانوذرات TiO_2 توسط روشهای مختلف نشاندن، مشاهده شده بود. روند تخریب نوری متیلن‌بلو وابسته به اندازه و دانسیتهٔ نانوذرات روی الیاف بود [۲۲].

به منظور بررسی اینکه آیا وقتی که پارچهٔ پلی‌استر در معرض نور UV قرار می‌گیرد، خواص فتوکاتالیستی TiO_2 حفظ می‌شود یا نه، تخریب نوری محلول متیلن‌بلو با استفاده از نمونهٔ پلی‌استر یکسان، چندین مرتبه تکرار شد. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات TiO_2 متصل‌شده به پارچهٔ پلی‌استر برای حداقل ۳مرتبه پرتودهی نور UV، حفظ شد (شکل ۶).

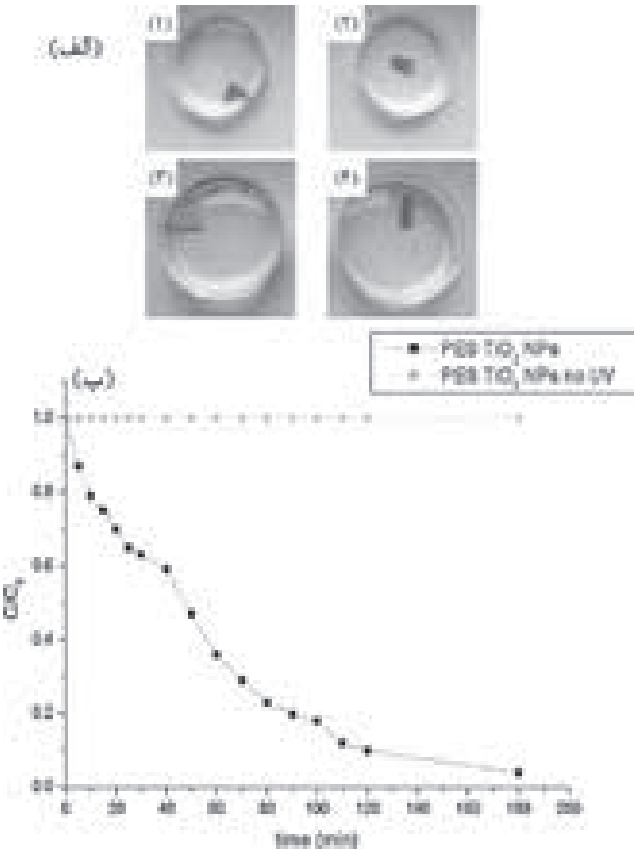
می‌توان متوجه شد که فرایند تخریب متیلن‌بلو در دورهای بعدی سریعتر است؛ در حقیقت به جای ۲ ساعت که برای پرتودهی اول مشاهده شد، ۴۰ دقیقه طول می‌کشد تا متیلن‌بلو بطور کامل تخریب شود. این رفتار قبلاً مشاهده شده بود و مربوط به تمیز شدن ذرات سطحی از ترکیبات ناخالصیها در طول دور اوّل بود [۲۲،۳۸]. از آنجایی که پلیمرها و در نتیجه پارچه‌های نساجی ممکن است توسط گونه‌های فعّال اکسیژن تشکیل‌شده تحت پرتودهی ماوراء بنفش تیتانیا تخریب شوند [۳۹]، همچنین این امر که آیا سطح الیاف بعد از پرتودهی با نور ماوراءبنفش آسیب می‌بینند 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 باقی‌مانده اند (شکل ۷).



شکل۷- عکس‌های FESEM نانوذراتِ پیوندیافته با الیاف پلی‌استر بعد از ٦ ساعت پرتودهیِ نور ماوراءبنفش

عـلاوه بـر ایـن، خـواصِ خودتمیزشـوندگیِ فتوکاتالیسـتیِ نانـوذراتِ TiO_2 پیونـد خـورده بـه الیـاف پلی‌اسـتر، توسـطِ تجزیـهٔ متیلن‌بلـو لکه-گـذاری شـده بـر روی سـطحِ پارچـه بررسـی شـد. شـکل -۸الـف (عکسـهای a و c) رنگ‌زدایـیِ لکّـهٔ متیلن‌بلـو بـر روی الیـاف پلی‌اسـتر را بعـد از ۶ سـاعت پرتودهـیِ ماوراءبنفـش نشـان می‌دهـد. پارچـهٔ پلی‌اسـتر، رنـگ سـفید خـود را دوبـاره بدسـت آورد، همانطـور کـه قبـل از لکه‌گـذاری بـا متیلن‌بلـو بـود. برعکـس، هیچگونـه رنگ‌زدایـیِ متیلن‌بلـو در الیـاف خـامِ پلی‌اسـتر (بـدونِ نانـوذراتِ TiO_2) حتـی بعـد از تابـش طولانی‌مـدتِ نـور ماوراءبنفـش (UV) مشـاهده نشـد (شـکل۸- الـف: عکسـهای b و d). عـلاوه بـر ایـن شـکل ۸- ب رونـدِ تخریـبِ نـوریِ متیلن‌بلـوی جذب‌شـده بـر روی پارچه‌هـای پلی‌اسـتر را نشـان می‌دهـد، کـه بطـور مسـتقیم روی پارچه‌هـا بـا اسـتفاده از گـویِ جمع-کننـدهٔ اسـپکتوفتومترِ UV اندازه‌گیـری شـده اسـت. همانطـور کـه بـرای متیلن‌بلـو در محلـول رخ داد، لکـهٔ متیلن‌بلـو تخریـبِ نـوری شـد و بعـد از ۳ سـاعت پرتودهـی، بطـور کامـل از پارچـه زدوده شـد. ایـن یعنـی کـه نانـوذراتِ TiO_2، خـواصِ فتوکاتالیسـتیِ خـود را حتـی روی الیـافِ پلی‌اسـتر نشـان می‌دهنـد و پارچه‌هـا را تبدیـل بـه یـک سـطحِ خودتمیـز شـونده در برابـرِ لکه‌هـای متیلن‌بلـو می‌کننـد.

بـه منظـور شناسـاییِ اینکـه آیـا فعالیـتِ TiO_2 می‌توانـد بـه رنـگِ طبیعـی پارچـه صدمـه بزنـد یـا نـه، قطعه‌هـای پنبـهٔ مشـکی توسـطِ نانـوذراتِ TiO_2 روکـش شـدند و تحـتِ تابـش نـور UV بـه مـدتِ ۶ سـاعت قـرار گرفتنـد. هیچگونـه رنگ‌زدایـیِ الیـافِ بـا رنـگِ سـیاه، مشـاهده نشـد.



شکل ۸ - (الف) عکسهای: (۱) پارچه پلی‌استر روکش‌یافته با نانوذرات TiO_2 و (۲) پارچهٔ پلی‌استر خام قبل از پرتودهی UV؛ (۳) پارچه روکش‌شده با نانوذرات TiO_2 و (٤) پارچه پلی‌استر خام بعد از ٦ ساعت تابش نور UV. حضور نانوذرات TiO_2 امکانِ حذف کاملِ رنگ متیلن‌بلو را از پارچهٔ پلی‌استر فراهم می‌کند. (ب) روند تخریب نوری متیلن‌بلو لکه‌گذاری شده روی پارچهٔ پلی‌استر روکش‌یافته با نانوذراتِ TiO_2 تحت و بدونِ تابش UV.

نتیجه‌گیری

روشـی سـاده و مؤثـر جهـتِ اتصـالِ کووالانسـیِ نانـوذراتِ TiO_2 بـه الیـافِ پلی‌اسـتر از طریـقِ تشـکیلِ پیونـد آمیـدی ایجـاد شـد. الیـافِ پلی-اسـتر پیوندیافتـه بـا TiO_2، بطوریکـه توسـطِ آنالیـزِ FT-IR و FESEM تأییـد شـد، در مقایسـه بـا الیـافِ بـدونِ TiO_2 هیچگونـه آسـیبِ شـیمیایی و مورفولوژیکـی ندیدنـد. نانـوذراتِ TiO_2 بـا شـعاع متوسـط در محـدودهٔ بیـنِ ۵۰ تـا ۸۰ نانومتـر، تقریبـاً بطـور کامـل و یکنواخـت سـطحِ الیـاف را پوشـش دادنـد. الیـافِ پلی‌اسـتر اصلاح‌شـده، متیلن‌بلـو را هـم در محلـول و هـم در حالـتِ جذب‌شـده روی سـطحِ منسـوج تحـتِ پرتودهـیِ نـور ماوراءبنفـش، تخریـب نـوری کردنـد. TiO_2، از پارچـه جـدا نشـد و تخریـب لیـف تحـتِ نـورِ ماوراءبنفـش رخ نـداد. روی هـم رفتـه، ایـن نتایـج نشـان می‌دهـد کـه نانـوذراتِ TiO_2 هنگامـی کـه بطـور کووالانسـی بـا پارچه‌هـای پلی‌اسـتر پیونـد می‌دهنـد، خـواصِ فتوکاتالیسـتیِ آنهـا حفـظ می‌شـود. الیـاف پلی‌اسـتر روکش‌شـده بـا نانـوذرات می‌تواننـد بـه عنـوانِ سـطوحِ خودتمیزشـونده، بـا کاربردهـای بالقـوهٔ امیدبخـش در نظـر گرفتـه شـوند.