

## بررسی اثر نانو پوشش هیبریدی $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ترسیب شده بر روی الیاف پلی‌استر به منظور حصول خواص خود تمیز شونده

خسرو خدابخشی<sup>۱</sup>، ساناز بابادی<sup>۲</sup>

۱ گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

۲ گروه پلاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

این پژوهش به مطالعه خواص خود تمیز شونده پوشش هیبریدی  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  بر روی الیاف پلی‌استر می‌پردازد. استفاده از ترکیبات نانو سیلیکا به منظور کاهش تخریب سطح در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بود. در ابتدا محلول‌های رسوب دهی از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  به طور جداگانه تهیه گردید و سپس محلول‌ها در ترکیب درصدهای مولی مختلف  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به منظور پوشش‌دهی الیاف پلی‌استر آماده شدند. پیک‌های  $1072 \text{ cm}^{-1}$  و  $1527 \text{ cm}^{-1}$  در آزمون‌های FTIR نشان دهنده تشکیل ذرات سیلیکا و دی-اکسید تیتانیوم بوده و پس از فرآیند پوشش‌دهی شناسایی به روش ATR وجود پیوند شیمیایی بین پوشش و الیاف را تایید کرده است. پیک حاصله از آزمون XRD در حدود  $29^\circ$  نیز نشان دهنده تشکیل ذرات دی‌اکسید تیتانیوم با ساختار بلوری آاناتاز می‌باشد. از آزمون SEM به منظور بررسی نحوه‌ی ایجاد پوشش بر سطح الیاف استفاده گردید که تصاویر نشان دادند که در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  پوشش‌دهی بهبود یافته و لایه‌ای یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر روی سطح الیاف مشاهده می‌گردد. نتایج آزمون زاویه‌ی تماس افزایش خاصیت آب دوستی در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  را نشان داد. تصاویر به دست آمده از الیاف پس از قرارگیری در معرض امواج ماورای بنفش نشان می‌دهد که بیشترین میزان تخریب لکه مربوط به الیاف پوشش داده شده با ترکیب ۵۰:۵۰  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  است. آزمون کشش نیز نشان می‌دهد که در اثر پوشش‌دهی و قرارگیری در معرض امواج ماورای بنفش تخریب بستر در الیاف رخ داده و خواص مکانیکی تا ۵۰٪ کاهش می‌یابد که با افزودن نانو ذرات سیلیکا کاهش تخریب در بستر مشاهده گردید.

چکیده

تاریخ دریافت:

۹۴/۹/۲۲

تاریخ پذیرش:

۹۵/۶/۶

خود تمیز شونده، پلی‌استر، نانو دی‌اکسید تیتانیوم،

فتو کاتالیست، نانوسیلیکا

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

اخیراً استفاده از فناوری نانو در نساجی به طور گسترده افزایش یافته است. منسوجات اصلاح شده توسط الیاف نانو، ویژگی‌ها و خصوصیات بهبود یافته‌ی جدیدی را ایجاد می‌کنند. یکی از این ویژگی‌ها خودتمیز شوندگی منسوجات است [۱]. فناوری پوشش‌های خودتمیز شونده در سال‌های اخیر رشد قابل توجهی داشته است. از جمله موارد مصرف اینگونه پوشش‌ها می‌توان به تابلوها و علائم راهنمایی و رانندگی، شیشه‌های خودرو، درب حمام‌ها، صفحات خورشیدی شیشه‌ای، حسگرها و صفحات نوری ویژه گلخانه‌ها (به منظور افزایش راندمان جذب انرژی)، منسوجات شامل البسه و چادرهای مسافرتی و همچنین کاربردهای پزشکی مانند کیسه‌های خنوخو بسیار کاربردهای دیگر اشاره نمود. اثر خود تمیزی مواد نساجی را می‌توان با استفاده از یک پوشش فتوکاتالیز فعال مانند دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) به دست آورد.

پوشش‌های خودتمیز شونده به دو دسته‌ی آب‌دوست (همراه با خاصیت فتوکاتالیزتی) و آبگریز تقسیم می‌شوند. در هر دو دسته، سطح پوشش توسط آب تمیز می‌شود، با این تفاوت که در "انواع آبگریز" غلظتین قطرات آب و در "انواع آب‌دوست" لایه‌ای از آب منجر به زدودن آلاینده‌ها از سطح می‌گردد. البته پوشش‌های آب‌دوست به طور شیمیایی آلاینده‌ی جذب شده روی سطح را تحت تابش نور خورشید تخریب نموده و محصول واکنش تخریب توسط آب از سطح جدا می‌گردد [۲-۵].

همانطور که اشاره شد، سطوح خودتمیز شونده با آب تمیز می‌شوند. مکانیزم خودتمیز شوندگی در سطوح آب‌دوست متفاوت از سطوح آبگریز است. سطوح ابرآب‌گریز، سطوح خودتمیز شونده‌ای هستند که با الگوبرداری از طبیعت ساخته شده‌اند. در اینگونه پوشش‌ها ترکیبی از "شیمی" و "زبری" سطح عامل ایجاد ابرآب‌گریزی بوده و تمیز شدن سطح ناشی از بالا بودن زاویه‌ی تماس آب در سطح آن‌ها بیان شده است. آب بر روی چنین سطوحی قطرات تقریباً کروی را تشکیل داده که گرد و غبار و مواد آلاینده را با خود حمل می‌نمایند. قطره‌های آب حامل مواد آلاینده قبل از تبخیر شدن از روی سطح جدا می‌شوند. در این مکانیزم "حرکت غلظتی قطره‌ها" یک فرآیند حیاتی در پدیده‌ی فیزیکی و پیچیده‌ی خود تمیز شوندگی است [۶-۱۲].

در پوشش‌های فتوکاتالیزتی و آب‌دوست تمیز شوندگی سطح فقط ناشی از شستشوی آلاینده‌ها با حرکت آب نمی‌باشد، بلکه وقتی اینگونه سطوح در معرض تابش نور قرار می‌گیرند، ساختار آلاینده

طی یک فرآیند فتوکاتالیزتی به طور شیمیایی شکسته شده و از بین می‌رود [۱۳]. در چنین مکانیزمی پوشش سطحی نقش فتوکاتالیزور را دارد. یکی از مهمترین پوشش‌های آب‌دوست، لایه‌ی شفاف و نازکی از دی‌اکسید تیتانیوم (تیتانیا یا  $\text{TiO}_2$ ) است. این لایه پوششی طبق دو خاصیت مجزای فتوکاتالیزتی و آب‌دوستی، در معرض نور خورشید عمل کرده و سطح را تمیز می‌کند. "خاصیت فتوکاتالیزتی" پوشش باعث می‌شود آلاینده‌ی آلی در معرض نور خورشید به صورت شیمیایی تجزیه شده و "خاصیت آب‌دوستی" آن باعث می‌شود آب به صورت ورقه روی سطح قرار گرفته و محصول تخریب را از سطح جدا نماید [۱۳-۱۸]. البته حضور دی‌اکسید تیتانیوم در یک ماتریس آلی به دلیل برخورداری از خاصیت فتوکاتالیزتی باعث تخریب ماتریس پلیمری و بروز پدیده‌ی گچی شدن می‌گردد [۱۶ و ۱۹]. با اصلاح سطح و تغییر خاصیت فتوکاتالیزتی [۲۰]، دی‌اکسید تیتانیوم می‌تواند انتخاب مناسبی برای تهیه‌ی پوشش‌های آلی خودتمیز شونده باشد. برای تغییر خاصیت فتوکاتالیزتی پودر تیتانیا با استفاده از روش "اصلاح سطحی" در تحقیقات مختلف از مواد و روش‌های متفاوتی استفاده شده است [۱۷]. در سال‌های اخیر پوشش‌دهی نانو ذرات در دامی محیط به روش رسوب دهی محلولی عمومیت یافته است [۲۱]. غالباً ایجاد پوشش کاملی از سیلیکا بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم باعث کاهش خاصیت فتوکاتالیزتی و پیوندزنی یا اتصال جزیره‌ای سیلیکا بر سطح دی‌اکسید تیتانیوم منجر به افزایش خاصیت فتوکاتالیزتی آن می‌گردد [۱۸ و ۲۲]. به بیان دیگر، حضور لایه‌ای ضخیم، کم تخلخل و متراکم از سیلیکا بر سطح تیتانیا با به تأخیر انداختن واکنش رادیکال‌های ایجاد شده در اثر تهییج نوری با مولکول‌های آب و اکسیژن باعث کاهش خاصیت فتوکاتالیزتی می‌شود [۶].

تاکنون ترکیبات سیلیکا/تیتانیا با شکل‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. می‌توان گفت این ترکیبات به دو دسته‌ی اصلی تقسیم می‌شوند. مخلوط اکسید فلزی  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  و ترکیباتی با مورفولوژی هسته/پوسته که تیتانیا یا سیلیکا به ترتیب هسته یا پوسته هستند. فرآیند سنتز ترکیبات  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به روش رسوب دهی محلولی یک واکنش دو مرحله‌ای شامل هیدرولیز و تراکم آلکوکسیدهای فلزی است که نسبت به سایر روش‌ها بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹ و ۱۰].

از خواص فتوکاتالیزتی دی‌اکسید تیتانیوم برای ساخت پوشش‌های خود تمیز شونده بر روی انواع سطوح استفاده شده است [۲۳-۳۰]. استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم آاناتاز جهت بر طرف نمودن

$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  به ترتیب ۲۰:۸۰، ۵۰:۵۰ و ۸۰:۲۰ به منظور پوشش دهی الیاف آماده شدند. برای تهیه محلول تیتانیوم روش های مختلفی وجود دارد. این محلول از اختلاط ۲۵ ml تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید، ۵ ml اسید استیک و ۵۰ mL آب مقطر در یک همزن با سرعت بالا و با کنترل pH محلول در ۳ به دست آمد [۲۷]. محلول سیلیکا از طریق هیدرولیز و واکنش تراکمی TEOS در آب و در حضور هیدروکلریک اسید تهیه شد. هیدروکلریک اسید به میزانی اضافه می گردد که pH محلول در مقدار ۳ ثابت شود. این محلول به مدت ۲ ساعت در همزن قرار گرفته و سپس به مدت یک شبانه روز ثابت نگه داری شد. کامپوزیت محلول های رسوب دهی  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  از طریق اختلاط  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  با نسبت های مولی ۲۰:۸۰، ۵۰:۵۰ و ۸۰:۲۰ در یک همزن به مدت ۱ ساعت تهیه شدند.

### ۲-۳- استخراج ذرات جامد

با توجه به گزارش معافی و همکارانش [۲۸] نانو ذرات تیتانیا خالص و هیبریدی به روش ذکر شده در بخش ۲،۲ بدست می آیند. پس از تهیه محلول ها محلول سدیم کربنات به محلول های  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  اضافه گردید تا نانو ذرات جامد شکل گرفته رسوب کنند. رسوب های تشکیل شده با استفاده از سانتریفیوژ از فاز مایع جدا گردیده و با آب مقطر چندین بار شستشو داده شدند. نانو ذرات به دست آمده به مدت ۸ ساعت در دمای  $60^\circ\text{C}$  در آون خلاء خشک شدند.

### ۲-۴- اصلاح الیاف با مخلوط محلول های رسوب دهی $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

محلول های آماده شده با استفاده از فرآیند غوطه وری، آب گیری، خشک کردن و پخت (Dip-Pad-Dry-Cure) به سطح الیاف اعمال شدند. اتصال ذرات  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  از طریق ایجاد پیوند شیمیایی با گروه های کربونیل موجود بر روی الیاف پلی-استر می باشد. الیاف پس از غوطه وری و آب گیری در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۵ دقیقه پخت شدند و پس از آن با آب سرد شستشو داده شدند. قبل از اعمال محلول ها به الیاف به منظور دفع آلودگی ها، الیاف در حمام حاوی ماده شوینده شست وشو داده شده و سپس آبکشی شدند.

آلودگی های آلی موجود در آب در اثر واکنش فتوکاتالیستی و تجزیه مواد آلی به مواد بی خطر نیز گزارش شده است. همچنین خواص آلودگی زدایی جهت غیرفعال سازی میکرواورگانیزم ها توسط این مکانیزم امکان پذیر بوده است [۱۳]. پیوند دهی عتاصر دیگری مانند نقره نیز جهت کنترل و افزایش کارایی به دی اکسید تیتانیوم آنتاز گزارش شده است [۱۷،۲۸]. تاثیر پوشش دهی دی اکسید تیتانیوم بر روی الیاف طبیعی سلولزی مانند پنبه و همچنین پشم گزارش شده است [۲۷،۲۸،۳۰]. پاکدل و همکارانش جهت اصلاح خاص فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم آنتاز از نانو ذرات سیلیکا بر روی الیاف طبیعی استفاده نمودند [۲۷،۳۰].

در این پژوهش برای اولین بار از پوشش فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم آنتاز پیوند داده شده با نانو ذرات سیلیکا بر روی الیاف مصنوعی از جنس پلی استر جهت بررسی کنترل خاصیت خودتمیز شونده استفاده گردید. هدف، دستیابی به فعالیت فتوکاتالیستی مناسب توأم با کنترل گچی شدن و کاهش تخریب در پوشش است. برای تهیه پوشش ها از روش رسوب دهی محلول شیمیایی استفاده گردید. به منظور بررسی خودتمیز شونده پوشش ها از قهوه به عنوان آلاینده استفاده می شود.

### ۲-۲- تجربی

#### ۲-۱- مواد و دستگاه ها

پارچه بافته شده از الیاف ۱۰۰٪ پلی استر تولیدی شرکت ساویس دلیجان به عنوان بستر استفاده گردید. تترا اتیل ارتو سیلیکات (98% Teraethylorthosilicate (TEOS)) و تیتانیوم تترا ایزوپروپوکسید (Titanium tetraiso-) (97% propoxide (TTIP)) از شرکت سیگما-آلدریج و هیدروکلریک اسید، استیک اسید، کربنات سدیم از شرکت مرک آلمان تهیه گردیدند.

#### ۲-۲- تهیه محلول های رسوب دهی

تولید نانو ذرات سیلیکا به روش رسوب دهی به دلیل سهولت فرآیند و امکان تشکیل نانو ذرات هیبریدی سیلیکا-تیتان انجام پذیرفت. سیلیکا ژل در اثر پلیمریزاسیون TEOS پس از هیدرولیز شدن گروه های اتوکسی و تبدیل آنها به گروه هیدروکسی بوجود می آید. در ابتدا محلول هایی از  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SiO}_2$  به طور جداگانه تهیه گردید و سپس محلول ها در ترکیب درصدهای مولی مختلف



## ۲-۵- آزمونهای شناسایی

روش‌های شناسایی گوناگونی جهت حصول یک آنالیز مناسب از نمونه‌های ساخته شده بکار گرفته شدند. آزمون‌های طیف سنجی مادون قرمز با استفاده از دستگاه Bruker Equinox55 FTIR، در محدوده فرکانس ۴۰۰ الی ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> و با استفاده از قرص‌های برمید پتاسیم انجام شد. جهت بررسی وجود برهمکنش بین پوشش اعمالی و الیاف استفاده گردید. برای تعیین فازهای بلورین نانو ذرات و بررسی مورفولوژی سیلیکای پیوند خورده بر سطح نانو ذرات از دستگاه XRD مدل Siemens D 5000 Diffractometer استفاده گردید. در این آزمون با استفاده از منبع تابشی Cu Kα با ولتاژ ۳۵ kv و جریان ۲۰ mA، پراش XRD در محدوده‌ی زاویه‌ی تابشی و انعکاسی (۲θ) از ۲۰ تا ۵۰ درجه اندازه‌گیری شد. به منظور مطالعه‌ی مورفولوژی و نحوه‌ی اعمال پوشش بر سطح الیاف، نمونه‌های پوشش داده شده با طلا با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام VEGAII XMU با ولتاژ ۲۰ kv و ساخت شرکت TESCAN جمهوری چک مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

## ۲-۶- بررسی خواص خود تمیز شونده و فتوکاتالیستی پوشش اعمال شده

اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس استاتیک آب با الیاف پوشش داده شده توسط دستگاه Kruss-Contact angle Mesurment System G10 انجام شد. در هر آزمون حجم قطره‌ها ی آب به طور تقریبی ۵ μl، تعداد قطرات ۳ تا ۵ قطره و پس از ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری زاویه‌ی تماس صورت گرفت. داده‌های رنگی الیاف قبل و پس از پوشش دهی توسط اسپکتروفوتومتر Gretag Macbeth Color-Eye 7000A اندازه گیری و اختلاف رنگ، EΔ، طبق (CIEL\* a\* b\*, D65/10) از رابطه‌ی زیر محاسبه گردید:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

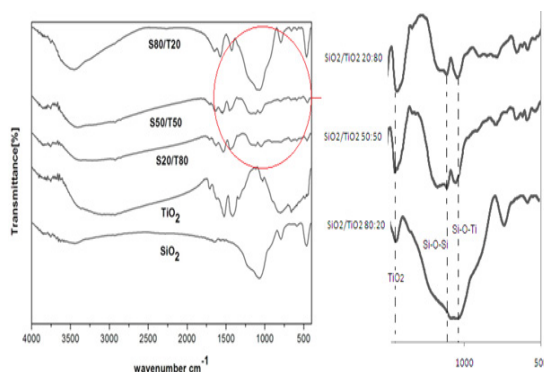
تخریب آلودگی در مجاورت نانو ذرات هنگام تابش دهی با UV-B (لامپ OSRAM ULTRA-VITALUX با توان ۳۰۰ وات، شبیه سازی شده‌ی امواج نور طبیعی خورشید) با دو هدف بررسی خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات و بررسی خاصیت خود تمیز شونده ناشی از فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم در سطح پوشش بررسی شد. به این منظور الیاف در دستگاه Q-panel طبق استاندارد ASTM D 4587 در معرض تابش UV-B

(۳۱۳ nm و ۰/۷۱ w/m<sup>2</sup>) در داخل یک کابین و از فاصله‌ی ۸۰ سانتی متری از سطح نمونه‌ها در دمای ۶۰ °C به مدت ۴۸ ساعت قرار داده شد. پس از پایان تابش دهی نمونه‌ها از دستگاه خارج و پس از تصویر برداری توسط دوربین دیجیتال رنگ سنجی قسمت‌های مختلف هر نمونه انجام گردید. برای محاسبه‌ی میزان اختلاف رنگ ایجاد شده در هر نمونه طی زمان تابش، نمونه‌ای که در معرض تابش قرار نداشت به عنوان استاندارد در نظر گرفته شد. نهایتاً، اندازه‌گیری‌های مربوط به خواص مکانیکی نمونه‌ها به منظور بررسی اثر تخریب بستر به دلیل خاصیت فتوکاتالیستی است با استفاده از دستگاه UNIVERSAL TEST MACHINE با نام SANTAM STM-۲۰ ساخت ایران انجام گرفت. نمونه‌ها به شکل مستطیل با ابعاد تهیه شدند. مقدار بار اعمالی ۵ kn و سرعت کشش ۲۵ mm/min در نظر گرفته شد و آزمون در دمای محیط انجام گردید. هر نمونه سه مرتبه مورد بررسی قرار گرفت و نتایج مربوط به کرنش شکست، استحکام کششی و مدول یانگ به صورت میانگین گزارش شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی اصلاح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با TEOS با استفاده از FTIR

پس از آماده‌سازی محلول‌های SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> به منظور اطمینان از تشکیل محصول مورد نظر از آزمون FTIR استفاده گردید. نتایج برای SiO<sub>2</sub>، TiO<sub>2</sub> و ترکیب درصدهای مختلف محلول ساخته شده از این ذرات در شکل ۱ مشاهده می‌گردد. حضور پیک در عدد موجی ۱۰۷۲ cm<sup>-1</sup> تأییدکننده تشکیل ذرات SiO<sub>2</sub> است. برای تشکیل ذرات TiO<sub>2</sub> پیک‌های ظاهر شده در ۶۶۳ cm<sup>-1</sup>، ۱۵۲۷ cm<sup>-1</sup> و ۳۰۵۶ cm<sup>-1</sup> تأییدکننده هستند.



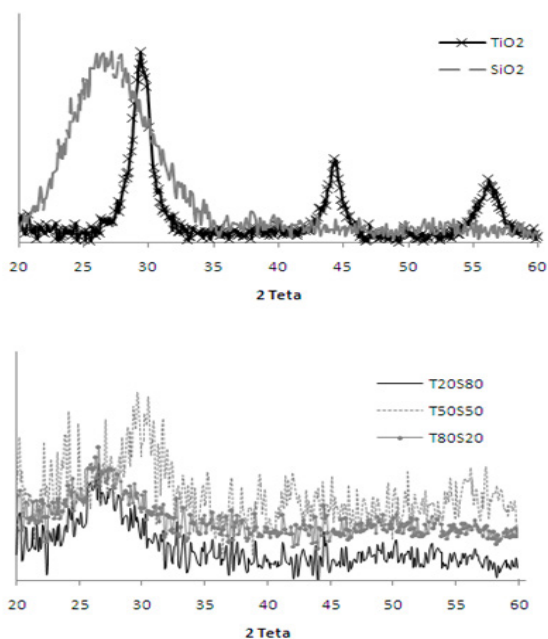
شکل ۱) طیف FTIR نانو ذرات سیلیکا، تیتانیوم و محلول‌های رسوب دهی ساخته شده.

### ۳-۲- طیف سنجی تفرق پرتو ایکس XRD

اثر اصلاح سطح بر ساختار بلورینگی نانو ذرات اصلاح شده بررسی شده است. نمودارهای تفرق پرتو X برای نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، سیلیکا و نانو ذرات اصلاح شده با درصدهای مختلف در شکل ۳ مشاهده می‌گردد همان‌طور که مشاهده می‌گردد وجود پیک در  $2\theta = 29/42^\circ$  ساختارهای بلوری آناتاز را برای دی اکسید تیتانیوم تأیید می‌کند. می‌توان استنباط کرد که سنتز نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با استفاده از این روش در دمای  $60^\circ\text{C}$  منجر به ایجاد ساختار بلوری آناتاز گردیده است.

### ۳-۳- میکروسکوپ الکترونی (SEM)

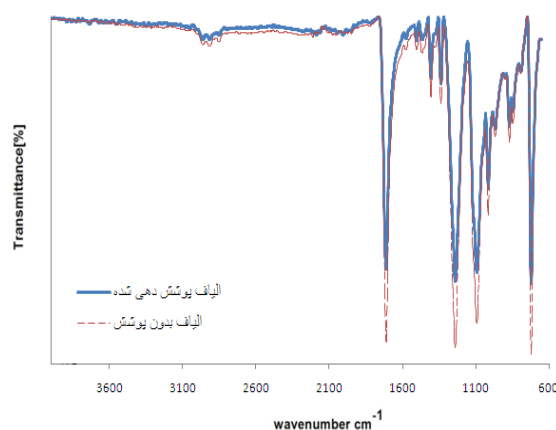
به منظور بررسی نحوه پوشش دهی بر روی سطح الیاف تصاویر SEM از الیاف فاقد پوشش و دارای پوشش تهیه گردید. همانگونه که در شکل ۴ دیده می‌شود الیاف پوشش داده شده با نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  میزان پوشش دهی بر سطح الیاف بسیار جزئی و غیر یکنواخت دارند. تصاویر SEM برای الیاف پوشش داده شده با ترکیب درصدی مختلف از محلول  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  نیز قابل مشاهده‌اند. هم‌طور که در تصاویر مشاهده می‌گردد در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  پوشش‌دهی بهبود یافته است و لایه‌ای یکنواخت تر و ضخیم تر روی سطح الیاف مشاهده می‌گردد.



شکل ۳) طیف XRD برای نانو ذرات سیلیکا و تیتانیوم و ترکیب درصدی مختلف  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

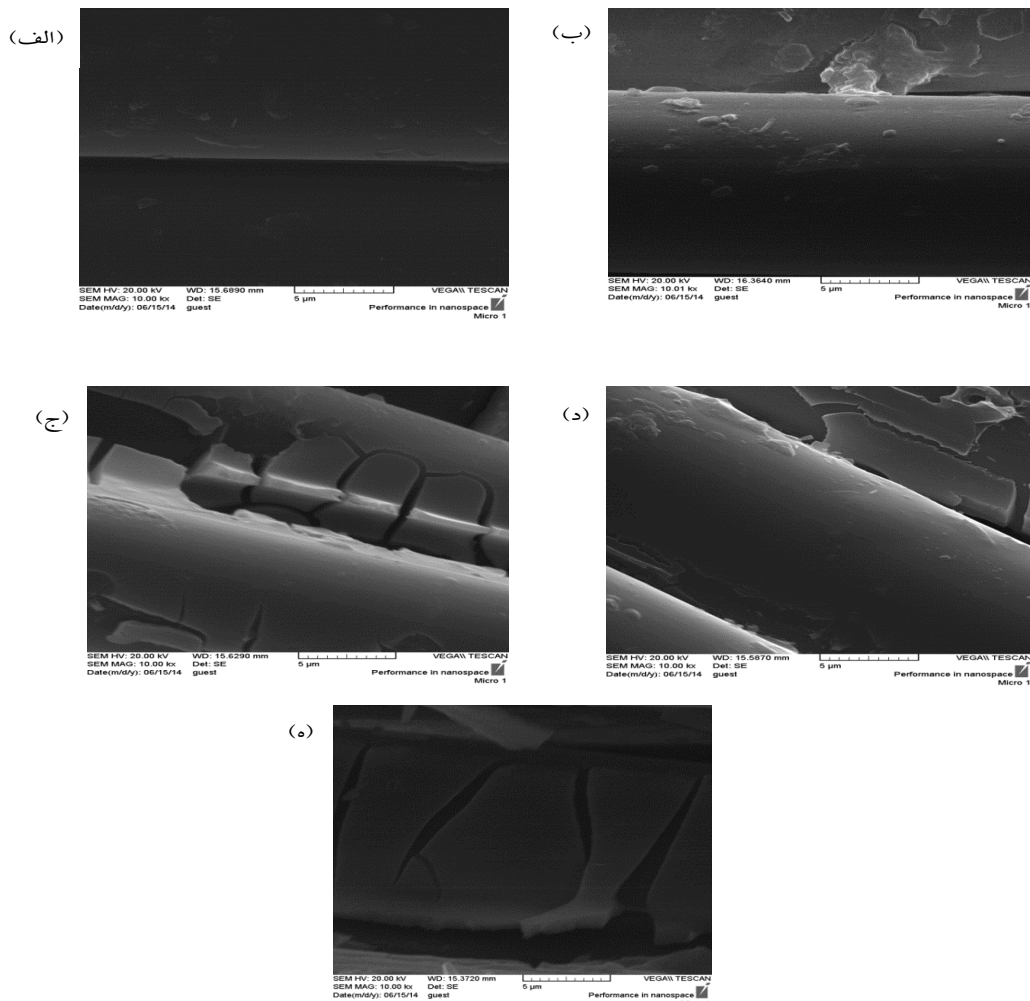
اتصالات Ti-O-Si پیکی در نزدیکی عدد موجی  $11000\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهند که در تمامی ترکیب درصدها این پیک قابل مشاهده است [۲۷-۲۹]. پیک پهن OH که در محدوده  $13400\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است احتمالاً ناشی از حضور رطوبت مربوط به جذب فیزیکی آب است. با توجه به شدت پیک‌ها می‌توان انتظار داشت که بهترین اتصال برای ترکیب درصد ۸۰:۲۰  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ایجاد شده است.

به منظور اطمینان از برقراری پیوند بین الیاف و محلول‌های تهیه شده آزمون ATR بر روی الیاف پوشش داده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۴۰۰-۴۰۰۰ انجام گردید. نتایج مربوط در شکل ۲ ارائه شده است.



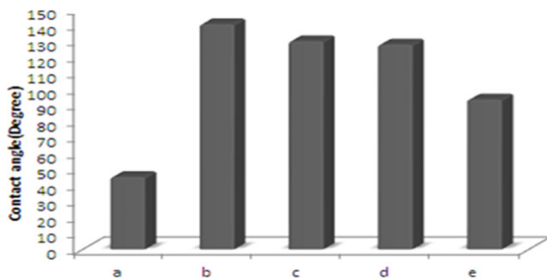
شکل ۲) طیف ATR برای الیاف خام و پوشش داده شده با محلول رسوب  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  دهی

شکل ۲ نتایج را برای الیاف فاقد پوشش و پوشش داده شده با محلول  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  ۲۰:۸۰ نشان می‌دهد. گروه‌های عاملی روی سطح الیاف شامل گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیلی که در واقع محل‌های فعال برای واکنش با نانو ذرات می‌باشند در عددی موجی  $1714/406\text{ cm}^{-1}$ ،  $1243/93\text{ cm}^{-1}$ ،  $1097/297\text{ cm}^{-1}$  و  $719/318\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌گردند. نشانیدن گروه‌های عاملی اضافی روی بستر به پایداری نانو ذرات روی الیاف کمک می‌کند [۷]. اما در این پروژه الیاف قبل از عامل‌دار شدن تحت اصلاح اولیه قرار نگرفتند و بنابراین واکنش‌های پیوند احتمالی بین ذرات تیتانیوم و گروه‌های عاملی که به طور طبیعی در ساختار الیاف وجود دارند اتفاق می‌افتد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد پس از اصلاح الیاف با محلول‌های اسیدی نانو ذرات شدت پیک‌ها در برخی نواحی کاهش می‌یابد که دلیل کاهش تعداد این گروه‌های فعال پس از واکنش با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و سیلیکا می‌باشد.



شکل ۴) تصاویر SEM برای الیاف (الف) فاقد پوشش، الیاف پوشش داده شده با (ب) TiO<sub>۲</sub>، (ج) TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۲۰:۸۰، (د) TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۵۰:۵۰ و (ه) TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۸۰:۲۰

دلیل مقدار بیشتر گروه‌های هیدروکسیل سطحی باشد. مقدار بیشتر گروه‌های هیدروکسیل از حضور اتصالات Ti-O-Si ناشی می‌گردد [۳۱]. بار الکتریکی نامتعادل ایجاد شده که موقعیت‌های اسید لوئیس ایجاد می‌کنند موجب جذب بیشتر گروه‌های هیدروکسیل روی سطح فوتوکاتالیست می‌گردد.



شکل ۵) زاویه‌ی تماس آب بر روی الیاف (a) فاقد پوشش، الیاف پوشش داده شده با (b) ۱۰۰٪ TiO<sub>۲</sub> و (c) TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۸۰:۲۰ و (d) SiO<sub>۲</sub> و TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۵۰:۵۰ و (e) TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> ۲۰:۸۰

### ۳-۴- زاویه‌ی تماس پوشش‌های خود تمیز شونده

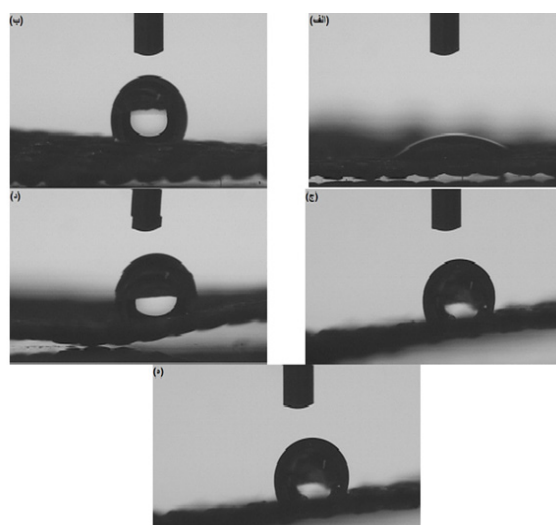
آزمون زاویه تماس با آب با استفاده از دستگاه G10 در دمای ۲۵ °C و شرایط ۳۰٪ رطوبت برای نمونه‌ی پرچم پارچه‌ای قبل و بعد از پوشش‌دهی با TiO<sub>۲</sub> و محلول‌های TiO<sub>۲</sub>/SiO<sub>۲</sub> در ترکیب درصد‌های مختلف ۲۰:۸۰، ۵۰:۵۰ و ۸۰:۲۰ انجام گردید. نتایج نشان می‌دهد که در اثر افزودن سیلیکا میزان آب‌دوستی سطح افزایش می‌یابد. نتایج در اشکال ۵ و ۶ نشان داده شده‌اند.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود زاویه‌ی تماس آب با سطح الیاف دارای پوشش TiO<sub>۲</sub>، ۱۴۵° است که در اثر افزودن SiO<sub>۲</sub> میزان آب‌دوستی سطح الیاف افزایش و در نتیجه زاویه‌ی تماس کاهش می‌یابد. آب دوستی با افزایش درصد SiO<sub>۲</sub> بیشتر می‌گردد که این روند به خوبی در شکل ۶ قابل مشاهده است. در واقع افزودن SiO<sub>۲</sub> منجر به افزایش انرژی سطحی و در نتیجه افزایش توانایی ترشوندگی می‌گردد. افزایش انرژی سطحی الیاف در حضور سیلیکا می‌تواند ناشی از اسیدی بودن بیشتر سطح به



آن‌ها تصویربرداری شده که در شکل ۷ تصاویر مربوط به الیاف دارای پوشش و فاقد پوشش قبل و بعد از قرارگیری در شرایط جوی تسریع شده در دستگاه Q-Panel نشان داده شده است. زمان قرارگیری نمونه‌ها در دستگاه به عنوان زمان صفر تابش دهی در نظر گرفته شد. برای نمونه‌ها تغییر در رنگ لکه‌ی ایجاد شده و میزان تخریب آلودگی بررسی گردید. با افزایش زمان اثر لکه‌ی قهوه بر روی سطح به تدریج کاهش یافته است و بیشترین میزان کاهش مربوط به الیاف پوشش داده شده با ترکیب  $TiO_2/SiO_2$  ۵۰:۵۰ است. در اثر افزودن سیلیکا خاصیت خودتمیزشوندگی افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش آب‌دوستی سطح در اثر افزودن سیلیکاست که منجر به جذب آب بیشتری می‌گردد. نتایج به دست آمده از آزمون زاویه‌ی تماس نیز تأییدکننده‌ی افزایش آب‌دوستی در اثر افزودن سیلیکا به ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است.

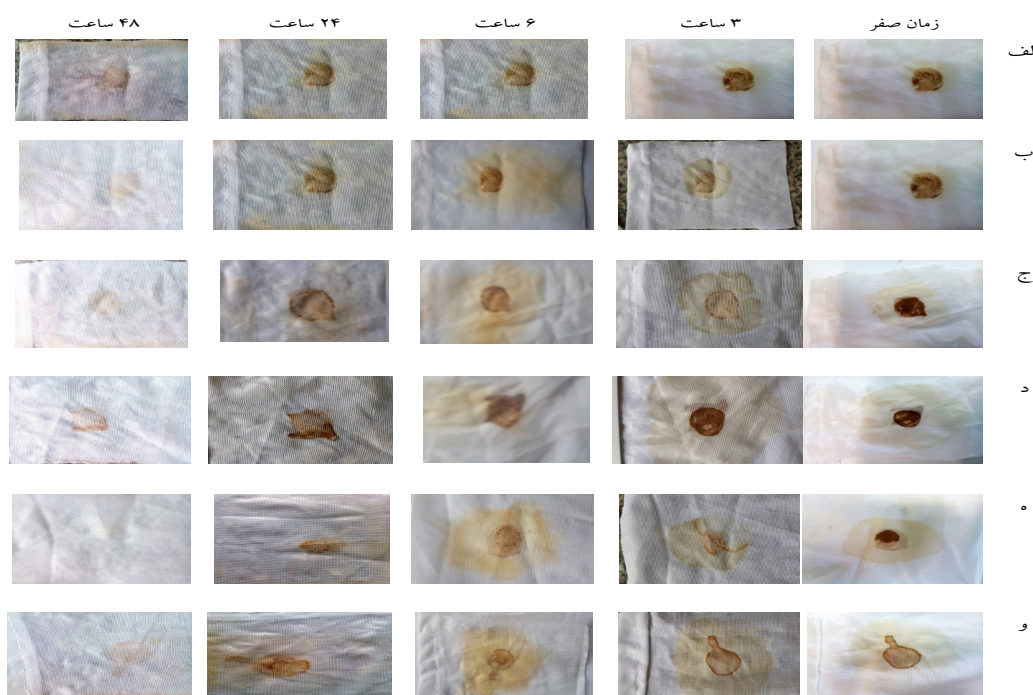
پاکدل [۳۲] و همکارانش نیز اثر سیلیکا را در ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی در الیاف کتان بررسی کردند و نشان دادند که سیلیکا منجر به افزایش خاصیت خودتمیزشوندگی می‌گردد. شایان ذکر است که تغییر رنگ ناشی از دو عامل تخریب مستقیم آلودگی در اثر تابش UV و تخریب ناشی از فعالیت فتوکاتالیستی  $TiO_2$  می‌باشد.



شکل ۶) زاویه‌ی تماس آب بر روی الیاف (الف) فاقد پوشش و الیاف پوشش داده شده با (ب)  $TiO_2$ ، (ج)  $TiO_2/SiO_2$  ۸۰:۲۰، (د)  $TiO_2/SiO_2$  ۵۰:۵۰، (ه)  $TiO_2/SiO_2$  ۲۰:۸۰

### ۳-۵- خاصیت خودتمیزشوندگی در شرایط جوی تسریع شده

به منظور بررسی دوام پوشش نمونه‌های دارای پوشش‌های  $TiO_2$ ،  $SiO_2$  و ترکیب‌درصدهای مختلف ۲۰:۸۰، ۵۰:۵۰ و ۸۰:۲۰ از  $TiO_2/SiO_2$  در دستگاه Q-Panel در معرض تابش UV قرار گرفتند. نمونه‌ها در زمان‌های ۰، ۳، ۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت از دستگاه خارج شدند و از



شکل ۷) دفع لکه از الیاف (الف) فاقد پوشش، الیاف پوشش داده شده با (ب)  $TiO_2$ ، (ج)  $SiO_2$ ، (د)  $TiO_2/SiO_2$  ۲۰:۸۰، (ه)  $TiO_2/SiO_2$  ۵۰:۵۰ و (و)  $TiO_2/SiO_2$  ۸۰:۲۰

جدول ۱) نتایج آزمون رنگ سنجی برای الیاف فاقد پوشش و دارای پوشش TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

نتایج، میانگین ۵ بار									نمونه
ΔE	L*	a*	b*	قدر مطلق dYI	Y1	X	X	Z	
۱/۹۵	۸۵/۸۴	۳/۲۲	- ۶/۴۰	۴/۶۱	- ۱۱/۲۵	۶۵/۶۰	۶۷/۶۶	۸۰/۸۶	سفید خالص
	۸۵/۵۷	۳/۷۸	- ۴/۵۵		- ۶/۶۴	۶۵/۳۳	۶۷/۱۳	۷۷/۱۲	سفید دارای پوشش
۸/۸۰	۸۴/۰۳	۱/۵۶	۳/۰۹	-	۷/۸۷	۶۱/۴۸	۶۴/۱۱	۸۶/۱۹	سفید دارای پوشش پس از ۴۸ ساعت QUV

خاصیت فتوکاتالیستی میزان ازدیاد طول در پارگی و استحکام کششی کاهش می‌یابد که ناشی از تخریب الیاف در اثر ایجاد خاصیت فتوکاتالیستی است. شکل ۹ نشان می‌دهد که الیاف دارای پوشش که در معرض تابش امواج ماورای بنفش قرار می‌گیرد استحکام و ازدیاد طول کمتری در مقایسه با الیاف فاقد پوشش دارد.

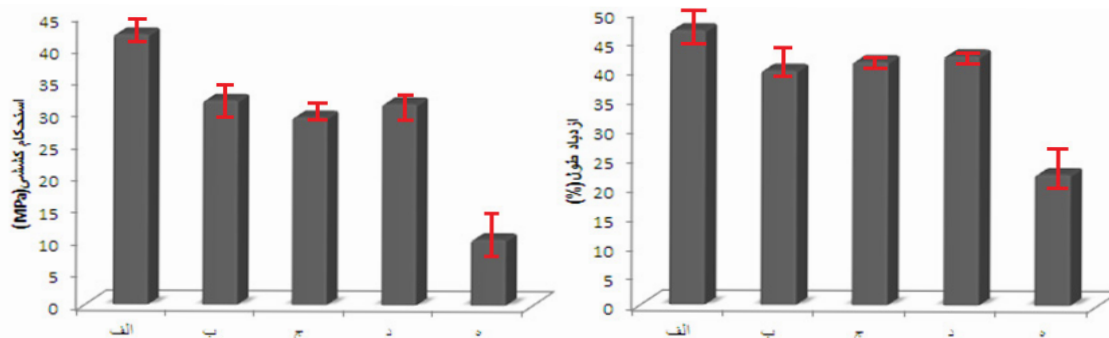
#### ۴- نتیجه گیری

در تحقیق فوق برای ایجاد خاصیت خود تمیز شونده در یک الیاف پلی استر، از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده گردید. همچنین به منظور کنترل خاصیت خود تمیز شونده و کاهش تخریب ماتریس پلیمری در اثر فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات سطح نانو ذرات با ترکیبات سیلانی اصلاح گردید. برای تهیه پوشش‌ها از روش رسوب دهی محلولی استفاده گردید. از لکه‌ی قهوه به عنوان آلاینده

#### ۳-۶- بررسی تاثیر پوشش بر روی الیاف پس از قرار گیری در شرایط جوی تسریع شده

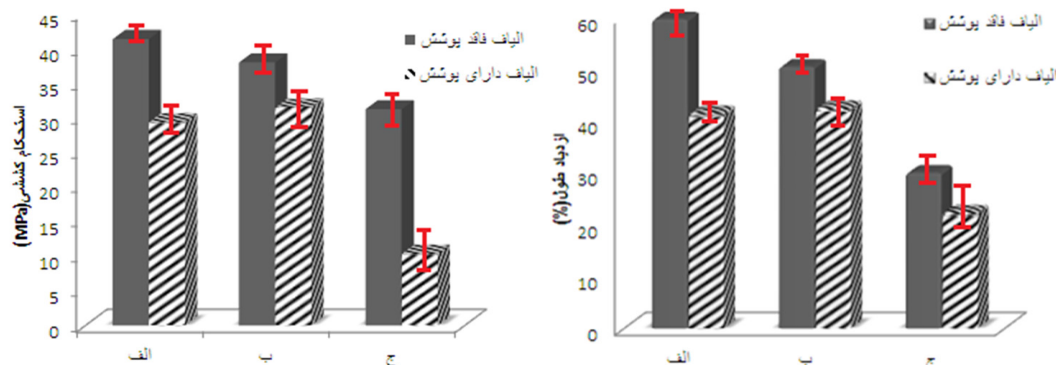
نمونه‌ها قبل و بعد از پوشش دهی و همچنین بعد از قرار گیری در دستگاه Q-Panel تحت رنگ سنجی قرار گرفتند. نتایج آزمون رنگ سنجی در جدول ۱ موجود است.

به منظور بررسی میزان تخریب الیاف در اثر پوشش دهی و خاصیت فتوکاتالیستی نانو ذرات از آزمون کشش استفاده گردید. آزمون برای الیاف فاقد پوشش و دارای پوشش TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> که به مدت ۳، ۶، ۲۴ و ۴۸ ساعت در معرض تابش امواج ماورای بنفش بودند انجام شد. نتایج مربوط به استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی برای نمونه‌های مختلف در شکل ۸ رسم گردیده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد در اثر اعمال امواج ماورای بنفش به الیاف و ایجاد خاصیت فتوکاتالیستی میزان ازدیاد طول در پارگی و استحکام کششی کاهش می‌یابد که ناشی از تخریب الیاف در اثر ایجاد



شکل ۸) خواص کششی الیاف پوشش دهی شده و قرار گرفته در معرض تابش امواج ماورای بنفش به مدت (الف) ۰ ساعت، (ب) ۳ ساعت (ج) ۶ ساعت (د) ۲۴ ساعت و (ه) ۴۸ ساعت





شکل ۹) مقایسه‌ی خواص کششی برای یاف فاقد پوشش و یاف دارای پوشش قرار گرفته در معرض UV به (الف) ۳ ساعت (ب) ۶ ساعت، (ج) ۴۸ ساعت

[2] Ghosh SK, Functional coatings by polymer micro-encapsulation, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.,Ch. 1,2,2006.

[3] Num E, Oles M, Schleich B, Lotus-Effect Surface, Macromol.Symp.,187, 2005, 677-682.

[4] Ma M, Hill RM, Superhydrophobic surface, Curr. Opin. Colloid Interface Sci., 114, 2006, 193-202.

[5] Furstner R, Barthlott W, Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic surfaces, Langmuir,21, 2005, 956-961.

[6] Eustathopoulos N, Nicholas, MG Drevet B, Wettability at high temperatures. Oxford, UK, Pergamon, 1999.

[7] Johnson RE, Wettability, Marcel Dekker, Inc. New York, 1993.

[8] Marmur A, Wetting of Hydrophobic Rough Surfaces: To be heterogeneous or not to be, Langmuir, 19, 2003, 8343- 8348.

[9] Neimittakoolchai O, Supothina S, Deposition of organic-based super hydrophobic films for anti-adhesion and self-cleaning applications, J. Eur. Ceram. Soc., 28, 2008, 947-952.

[10] Bico J, Marzolin C, Quere D, Pearl drops, Europhys. Lett., 47, 1999, 220-226.

[11] Chen W, Fadeev AY, Hsieh MC, Oner D, Youngblood J, McCarthy TJ, Ultrahydrophobic and Ultra-lyophobic Surfaces: Some Comments and Examples, Langmuir, 15, 1999, 3395-3399.

مدل برای بررسی خاصیت فتوکاتالیستی و خود تمیزشوندگی نانو ذرات اصلاح شده با عوامل سیلانی استفاده گردید. اصلاح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم با سیلان به روش رسوب دهی در محیط اسیدی نشان داد که مکانیزم جذب عمدتاً شیمیایی بوده است. ظهور پیک مربوط به اتصال Si-O-Ti تأیید کننده برقراری پیوند بین ذرات تیتانیوم و سیلان است. از آنالیز XRD می‌توان نتیجه گرفت که سیلان در ساختار داخلی، انحلال یا رشد بلور در نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تغییری ایجاد نکرده است. تصاویر SEM نشان می‌دهند که در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  پوشش دهی بهبود یافته است و لایه‌ای یکنواخت تر و ضخیم تر روی سطح یاف مشاهده می‌گردد. نتایج آزمون زاویه تماس نیز نشان می‌دهد که در اثر افزودن  $\text{SiO}_2$  خاصیت آب دوستی بیشتر سطح می‌گردد که ناشی از مقدار بیشتر گروه‌های هیدروکسیل در اثر حضور اتصالات Si-O-Ti است. تصاویر به دست آمده از یاف دارای پوشش پس از قرارگیری در معرض امواج ماورای بنفش نشان می‌دهد که بیشترین میزان تخریب لکه مربوط به یاف پوشش داده شده با ترکیب  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ۵۰:۵۰ است. نتایج مربوط به آزمون کشش نیز نشان می‌دهد که در اثر پوشش دهی و قرارگیری در معرض امواج ماورای بنفش تخریب بستر رخ داده و مدول، استحکام کششی و ازدیاد طول در پارگی کاهش می‌یابند.

## مراجع

[1] Dodiuk H, Rios PF, Dotan A, Kenig S, Hydrophobic and self-cleaning coatings, Polym. Adv. Technol., 18, 2007, 746-750.

- [23] Khadem-Hosseini A, Mirabedini SM, Pazokifard S, Photocatalytic activity and colloidal stability of various combinations of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites, *J. Mat. Sci.*, 51, 2016, 3219-3230.
- [24] Isaev AB, Orudjev FF, Shabanov NS, Magomedova GA, Gasanova FG, Khizrieva IK, Synthesis and studies of photocatalytic activity of composite based on nanodispersed TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>, *Nanotechnologies in Russia*, 10, 2015, 357-361.
- [25] Pazokifard S, Mirabedini SM, Esfande M, Mohseni M, Ranjbar Z, Silane grafting of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: dispersibility and photoactivity in aqueous solutions, *Surf. Interface Ananl.*, 47, 2012, 41-47.
- [26] Roldan MV, Castro Y, Pellegrini N, Duran A, Enhanced photocatalytic activity of mesoporous SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> sol-gel coatings doped with Ag nanoparticles, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 76, 2015, 180-194.
- [27] Pakdel E, Daoud WA, Wang X, Self-cleaning and superhydrophilic wool by TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite, *J. Appl. Surf Sci.*, 275, 2013, 397-402.
- [28] Moafi HF, Shojaie AF, Zanjanchi MA, Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity, *Chem. Eng. J.* 166, 2011, 413-419.
- [29] Almeida RM, Sol-Gel Science and Technology Processing Characterization and Applications, Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2004.
- [30] Ren J, Li Z, Liu S, Xing Y, Xie K, Silica-titania mixed oxides: Si O Ti connectivity, coordination of titanium, and surface acidic properties, *Catalysis Letters* 124, 2088, 185-194.
- [31] Zhang M, Shi L, Yuan S, Zhao Y, Fang J, Synthesis and photocatalytic properties of highly stable and neutral TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> hydrosol, *J. Colloid Interf. Sci.*, 330, 2009, 113-118.
- [32] Pakdel E, Daoud W, Self-cleaning cotton functionalized with TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>: focus on the role of silica, *J. Colloid Interf. Sci.*, 401, 2013, 1-7.
- [12] Farrokhpay S, A review of polymeric dispersant stabilization of titania pigment, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 151, 2009, 24-32.
- [13] Yamauchi G, Riko Y, Yasuno Y, Shimizu T, Funakoshi N, Nanostructured titanium dioxide films for self-cleaning and self-decontaminating surfaces, *Nano and Hybrid Coatings*, Paint Research Association, Manchester, UK, paper 20, 2005.
- [14] Allen N, Edge M, Ortega A, Sandoval G, Liaw C, Verran J, Stratton J, McIntyre R, Degradation and stabilization of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles, *Polym. Degrad. Stab.*, 85, 2004, 927-946.
- [15] Mills A, Lepre A, Elliott N, S Bhopal, Parkin IP, O Neill S, Characterisation of the photocatalyst Pilkington Active TM: a reference film photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A*, 160, 2003, 213-224.
- [16] Pappas SP, Frscher RM, Photochemistry of pigments: studies on the mechanism of chalking, *J. Paint Technol.*, 46, 1974, 65-72.
- [17] Tryba B, Piszcz M, Morawski AW, Photocatalytic and Self-Cleaning Properties of Ag-Doped TiO<sub>2</sub>, *Open Mater. Sci. J.*, 4, 2010, 5-8.
- [18] Wilhelm P, Dietmear S, Photodegradation of rhodamine B in aqueous solution via SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanospheres, *J. Photochem. Photobiol. A*, 185, 2007, 19-25.
- [19] Ohko Y, Utsumi Y, Niwa C, Tatsuma T, Kobayakawa K, Satoh Y, Kubota Y, Fujishima A, Self-sterilizing and self-cleaning of silicane catheters coated with TiO<sub>2</sub> photocatalyst thin films: A preclinical work, *J. Biomed. Master. Res.*, 58, 2001, 97-101.
- [20] Fujishima A, Zhang X, Tryk D, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.*, 63, 2008, 515-582.
- [21] فریدون محمدی: تهیه، خواص الکتروشیمیایی و پایداری پوشش های نانو کامپوزیت اکسید روتنیم و نیکل به روش سل-زل، فصلنامه مواد پیشرفته و پوشش های نوین، 11، 777-786، 1393.
- [22] Nur H, Modification of titanium surface species of titania by attachment of silica nanoparticles, *Mater. Sci., Eng., B*, 133, 2006, 49-54.