

## تولید پارچه پنبه‌ای چند منظوره با استفاده از نانوکامپوزیت گرافن اکسید/تیتانیوم دی‌اکسید

لقمان کریمی<sup>۱\*</sup>، محمد اسماعیل یزدان‌شناس<sup>۲</sup>، رامین خواجوی<sup>۳</sup>، ابوسعید رشیدی<sup>۱</sup> و محمد میرجلیلی<sup>۲</sup>

- ۱- دانشکده مهندسی نساجی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران
- ۲- دانشکده مهندسی نساجی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران
- ۳- دانشکده مهندسی نساجی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۷/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۹/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۱۰/۱۷

### چکیده

در این پژوهش، روشی جدید برای تولید پارچه پنبه‌ای با ویژگی‌های چند منظوره همچون خود تمیز شوندگی، رسانش الکتریکی، مسدود کنندگی اشعه فرابنفش و ضد میکروبی بررسی شده است. برای تولید نانوکامپوزیت از گرافن اکسید (GO) و پودر  $\text{TiO}_2$  (P25) استفاده شده است. نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  با استفاده از روش هم‌زدن و حمام فراصوت تهیه شده و برای حصول پارچه پنبه‌ای با ویژگی‌های چند منظوره استفاده شده است. تاثیر غلظت‌های متفاوت GO و  $\text{TiO}_2$  بر خواص پارچه‌های تکمیلی بررسی شده است. شکل‌شناسی GO و نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) انجام شده است. همچنین، شکل‌شناسی سطح پارچه بوسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) و ساختار شیمیایی آن به کمک طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) مطالعه شده است. تصاویر میکروسکوپی نشان داد، ذرات  $\text{TiO}_2$  با اندازه متوسط  $21 \sim \text{nm}$  به سطح GO متصل شده‌اند. پارچه‌های پنبه‌ای عمل شده با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  فعالیت فتوکاتالیستی بالایی در تخریب محلول رنگینه متیلن‌بلو تحت تابش نور خورشید نشان دادند. همچنین، فعالیت ضد میکروبی پارچه‌های تکمیل شده به کمک یک باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* و یک باکتری گرم منفی *Escherichia coli* بررسی و تایید شده است. نتایج نشان دادند که تابش نور خورشید سبب احیای فتوکاتالیستی GO و بهبود رسانش الکتریکی پارچه‌های تکمیلی با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  شده است. افزون بر این، خاصیت ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش پارچه‌های تکمیل شده تایید شده است.

**واژه‌های کلیدی:** نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ ، پنبه، خود تمیز شوندگی، رسانش الکتریکی، ضد میکروبی.

### ۱- مقدمه

فتوکاتالیستی بالا، ثبات شیمیایی و غیرسمی بودن از تیتانیا به عنوان فتوکاتالیست رایج استفاده می‌شود [۸،۹]. ویژگی‌های جدید و ارتقاء یافته‌ای در منسوجات عمل‌آوری شده با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  ایجاد می‌شود. برای نمونه، منتظر و سیفال‌زاده با بکارگیری تیتانیا پارچه پلی‌استر/پشم با ویژگی‌های خود تمیز شوندگی و ضد میکروبی تولید کردند

امروزه استفاده از نانومواد با خاصیت فتوکاتالیستی همچون  $\text{TiO}_2$  [۱،۲]،  $\text{ZnO}$  [۳،۴]،  $\text{SrTiO}_3$  [۵،۶] و  $\text{ZrO}_2$  [۷] در فرآوری کالاهای نساجی بسیار مورد توجه است. به علت ویژگی‌های نوری و الکتریکی، قیمت پایین، فعالیت

\* عهده‌دار مکاتبات: لقمان کریمی

نشانی: تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، دانشکده نساجی

تلفن: ۰۲۱-۸۸۰۰۹۶۱۱، دورنگار: ۰۲۱-۷۷۷۰۵۲۰۲، پست الکترونیکی: [l.karimi@srbiau.ac.ir](mailto:l.karimi@srbiau.ac.ir)

میزان رسانش و بهترین خواص مکانیکی برخوردار است [۲۴]. در مطالعه‌ای دیگر، Javed و همکارانش از تابش اشعه فرابنفش جهت احیای GO و تولید پارچه رسانا استفاده کرده‌اند [۲۵]. Qu و همکاران با بکارگیری گرافن پارچه پنبه‌ای با ویژگی مسدود کنندگی اشعه فرابنفش تولید کردند [۲۶]. در تحقیقی دیگر، Zhao و همکاران پارچه پنبه‌ای را با GO پوشش داده و خواص ضد میکروبی عالی را گزارش کرده‌اند [۲۷]. همچنین، کبیری و همکارش ویژگی‌های مکانیکی استات سلولز را با استفاده از GO بهبود داده‌اند [۲۸]. یک روش مشخص برای بهره‌گیری همزمان از ویژگی‌های ممتاز گرافن و تیتانیم دی‌اکسید، هیبرید کردن این دو نانوماده می‌باشد. حلالیت پایین گرافن در آب و حلال‌های قطبی، نشان‌دهنده نانو ذرات را بر روی سطح آن مشکل می‌کند. GO به سبب دارا بودن گروه‌های اکسیژنی برای تولید کامپوزیت و اتصال ذرات تیتانیم دی‌اکسید در فاز مایع استفاده می‌شود [۲۹،۳۰]. پژوهش‌هایی در مورد پوشش دادن منسوجات با نانوکامپوزیت‌های ترکیبات کربنی-تیتانیم دی‌اکسید همچون دوده  $TiO_2$  [۳۱]، گرافن  $TiO_2$  [۳۲] و کربن نانوتیوب‌ها  $TiO_2$  [۳۳،۳۴] انجام شده است. ولی پوشش‌دهی پارچه پنبه‌ای با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  گزارش نشده است. در این مطالعه، پارچه‌های پنبه‌ای با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  عمل شده و خواص فتوکاتالیستی، رسانش الکتریکی، ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش و ضد میکروبی آنها بررسی شده است. همچنین، تاثیر هم‌افزایی GO و  $TiO_2$  بر این خواص و دیگر ویژگی‌های پارچه مطالعه شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد

پارچه تار-پودی پنبه‌ای ۱۰۰٪ سفیدگری شده با تراکم تار و پود ۳۰ و ۲۸ نخ در سانتیمتر و وزن  $102 \text{ g/m}^2$  از شرکت یزد باف تهیه شد. پودر گرافیت از شرکت Sigma Aldrich و نانوذرات  $TiO_2$  از شرکت Degussa تهیه شدند. هیدروژن پراکسید (۳۰٪)، هیدروکلریک اسید (۳۷٪)، سولفوریک اسید (۹۸٪) و پتاسیم پرمنگنات از

[۱۰]. در تحقیقی دیگر، خواجه‌ای و برنج‌چی با استفاده از اسیدهای کربوکسیلیک و نانوذرات  $TiO_2$  پارچه پنبه‌ای با ویژگی خود تمیزشوندگی تولید کردند [۱۱]. همچنین، بهزادنی و همکاران تولید پارچه پشمی با ویژگی‌های خود تمیزشوندگی، آبدوستی، ضد میکروبی و ضد قارچی بدون سمیت سلولی را گزارش کرده‌اند [۱۲،۱۳]. افزون بر این، برخی مطالعات امکان ایجاد منسوجات ضد آتش با بکارگیری نانوتیتانیم دی‌اکسید را بررسی نموده‌اند [۱۴،۱۵]. پیشرفت‌های نانو تکنولوژی در علم مواد راه‌های جدیدی برای پیشرفت در تولید منسوجات چند منظوره باز نموده است. گرافن، یک تک لایه از اتم‌های کربن با اتصال  $sp^2$  به شکل شبکه شش ضلعی (لانه زنبوری) دو بعدی می‌باشد. این ماده دارای ویژگی‌های ممتازی همچون جابجایی شارژ بالا ( $23000 \text{ cm}^2/\text{VS}$ )، مقاومت الکتریکی پایین ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )، رسانش حرارتی عالی (بین  $5000 - 10000 \text{ W/mK}$ ) و خواص مکانیکی عالی (مدول یانگ ۱ TPa و استحکام ۱۳۰ GPa) می‌باشد. همچنین، گرافن دارای پایداری و مقاومت شیمیایی و مکانیکی بسیار بالایی می‌باشد و مساحت سطحی تئوری آن  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  محاسبه شده است [۱۶،۱۷]. یکی از مهمترین مشتقات گرافن، گرافن اکسید است. گرافن اکسید، یک تک لایه از گرافیت دارای گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل و کربوکسیل می‌باشد [۱۸،۱۹]. اخیراً، مطالعات زیادی بر استفاده از گرافن یا GO در تکمیل منسوجات متمرکز شده‌اند. برای نمونه، برخی محققان سطح منسوجات را با گرافن پوشش داده و منسوجات با ویژگی رسانش الکتریکی بالا حاصل شده است [۲۰-۲۵]. Fugetsu و همکارانش از GO به عنوان رنگزا استفاده کرده و پارچه اکرلیکی رسانای الکتریکی با احیای شیمیایی GO تولید کردند [۲۰]. در مطالعه‌ای مشابه، Molina و همکارانش تولید پارچه پلی‌استر رسانای الکتریکی را گزارش نمودند [۲۱،۲۲]. اخیراً، شاطری و یزدانشناس پارچه پنبه‌ای ابرآبگریز و رسانای الکتریکی با استفاده از گرافن و پلی‌متیل سیلوکسان تولید کردند [۲۳]. همچنین، تاثیر احیای شیمیایی را بر روی رسانش الکتریکی پارچه پنبه‌ای پوشش داده شده با GO بررسی کردند و گزارش نمودند که پارچه احیاء شده با سدیم هیدروسولفید، از بالاترین

متفاوتی از GO و TiO<sub>2</sub> به آب مقطر اضافه شده و به مدت ۶۰ min در حمام فراصوت با دمای ۵۰ °C قرار داده شدند. در مرحله بعد، نمونه‌های پنه‌ای در محلول تعلیقی ایجاد شده به مدت ۶۰ min در دمای ۸۰ °C به روش غوطه‌وری عمل‌آوری شده و در دمای ۱۰۰ به مدت ۱۵ min پخت شدند. ترکیب درصد حمام‌ها با مقادیر متفاوتی از GO و TiO<sub>2</sub> در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱: ترکیب درصد حمام‌های عمل‌آوری برای نمونه‌های مختلف با مقادیر متفاوت GO و TiO<sub>2</sub>.

بازده فتوکاتالیستی (%)	درصد وزنی نانومواد		نمونه‌ها
	GO	TiO <sub>2</sub>	
۴/۲	صفر	صفر	۱
۱۰/۲	صفر	۰/۱	۲
۳۱/۵۵	صفر	۰/۵	۳
۴۵/۵۵	صفر	۱	۴
۸/۳۸	۰/۰۴	صفر	۵
۱۷/۱۲	۰/۰۴	۰/۱	۶
۵۵/۵۹	۰/۰۴	۰/۵	۷
۶۶/۴۷	۰/۰۴	۱	۸
۱۰/۹۴	۰/۰۸	صفر	۹
۲۲/۴۴	۰/۰۸	۰/۱	۱۰
۶۴/۲۳	۰/۰۸	۰/۵	۱۱
۷۷/۲۳	۰/۰۸	۱	۱۲
۱۲/۳۲	۰/۱۲	صفر	۱۳
۲۵/۴۳	۰/۱۲	۰/۱	۱۴
۷۰/۱۴	۰/۱۲	۰/۵	۱۵
۸۳/۴۳	۰/۱۲	۱	۱۶
۱۳/۵۱	۰/۲	صفر	۱۷
۳۰/۱۱	۰/۲	۰/۱	۱۸
۷۵/۰۲	۰/۲	۰/۵	۱۹
۸۶/۱۲	۰/۲	۱	۲۰
۱۶/۸۳	۰/۴	صفر	۲۱
۳۳/۷۷	۰/۴	۰/۱	۲۲
۷۹/۸۵	۰/۴	۰/۵	۲۳
۸۹/۸۷	۰/۴	۱	۲۴

### ۲-۳-۳-۲- بررسی بازده فتوکاتالیستی

فعالیت فتوکاتالیستی پارچه‌های پنه‌ای به کمک رنگ‌بری از محلول رنگینه متیلن‌بلو زیر تابش نور خورشید ارزیابی شد. جذب محلول‌های رنگ‌بری شده در طول موج بیشینه

شرکت Merck و رنگینه متیلن‌بلو از شرکت Uhaو چین استفاده شدند.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت Tescan برای شکل‌شناسی سطحی نمونه‌ها و انجام آزمون‌های عنصریابی، میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل EM208 از شرکت Philips برای شکل‌شناسی GO و کامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO، دستگاه پراش پرتو X مدل D8 شرکت Bruker برای بررسی بلورهای اکسید تیتانیوم، دستگاه XPS مدل ۸۰۲۵ شرکت BesTec برای بررسی ساختار شیمیایی نمونه‌ها بکار گرفته شده است. مقاومت الکتریکی پارچه‌ها طبق استاندارد AATCC 76-2005 با استفاده از مولتی‌متر مدل 3256-50 شرکت Hioki Digital HiTester ژاپن بررسی شد. طیف نورسنج UV-Vis عبوری مدل LAMBDA 35 شرکت Perkin-Elmer برای بررسی توانایی پارچه‌ها در مسدود کردن اشعه فرابنفش بکار گرفته شد.

### ۲-۳-۲- روش‌ها

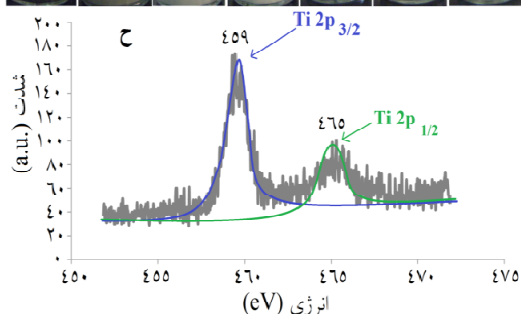
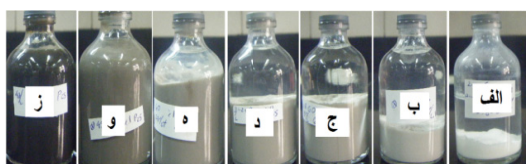
#### ۲-۳-۱- سنتز GO

برای مبنای روش Hummer [۳۵]، ابتدا ۲ g گرافیت به ۵۰ ml سولفوریک اسید اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. سپس، ۷ g پتاسیم پرمنگنات در حمام یخ با دمای زیر ۱۰ °C به محلول اضافه شد و به مدت ۱۲۰ min در دمای ۵۰ °C همزده شد. آنگاه، ۱۴۰ ml آب مقطر و ۱۰ ml هیدروژن پراکسید به محلول اضافه شده و به مدت ۳۰ min همزده شد. محصول جداسازی شده و یک مرتبه با هیدروکلریدریک اسید و ۳ مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد. گرافیت اکسید حاصله در حمام فراصوت به مدت ۶۰ min در دمای ۵۰ °C لایه لایه شده و با استفاده از روش خشک کردن انجمادی پودر GO حاصل شد.

#### ۲-۳-۲- سنتز نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO

نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO با استفاده از روش اختلاط در حمام فراصوت تهیه شد، بدین صورت که غلظت‌های

TiO<sub>2</sub> و GO با استفاده از طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس بررسی شد (شکل ۱-ح). در طیف حاصل از طیف‌نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (Ti 2p)، دو پیک در نواحی ۴۵۹ و ۴۶۵ eV مشاهده شد که حالت نرمال TiO<sub>2</sub> در نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO را تایید می‌کند. همچنین، هیچ پیکی مطابق با تشکیل پیوندهای Ti-C و Ti-O-C مشاهده نشد. بنابراین، برهمکنش نانوذرات TiO<sub>2</sub> و GO از طریق پیوند الکترواستاتیک، جذب سطحی و یا پیوند هیدروژنی انجام شده است [۲۹،۳۸].



شکل ۱: تصاویر محلول‌های تعلیقی GO، TiO<sub>2</sub> و نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO یک هفته پس از فراصوت‌دهی: الف) ۱٪ TiO<sub>2</sub>، ب) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/۰.۰۴٪ GO، ج) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/۰.۰۸٪ GO، د) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/۰.۱۲٪ GO، ه) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/۰.۲٪ GO، و) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/۰.۴٪ GO، ز) ۱٪ TiO<sub>2</sub>/GO نانوکامپوزیت XPS طیف (ح و ج) طیف

شکل ۲ تصاویر TEM گرافن اکسید و نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که GO دارای ساختاری ورقه ورقه‌ای و پولک مانند است (شکل ۲-الف). پس از بکارگیری نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید، سطح GO با نانوذرات بارگذاری شده است (شکل ۲-ب). همانگونه که از تصویر مشخص است، GO به صورت متراکم بوسیله نانوذرات TiO<sub>2</sub> پوشش داده شده و نانوذرات TiO<sub>2</sub> به خوبی به GO متصل شده‌اند.

بررسی ساختار سطحی الیاف توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی انجام شده است. در نمونه عمل شده با تیتانیم دی‌اکسید (شکل ۳-ب)، وجود نانوذرات TiO<sub>2</sub> در سطح الیاف واضح است.

بوسیله طیف نورسنج UV-Vis انتقالی Cary 300، ساخت استرالیا اندازه‌گیری شده است. پارچه‌های پنبه‌ای (۴×۶ cm<sup>2</sup>) به ۱۰۰ ml محلول رنگینه متیلن‌بلو (۱۰ mg/l) اضافه شد. سپس، محلول به همراه نمونه‌ها به مدت ۴ روز زیر تابش نور خورشید (تهران، مرداد ماه) نوردهی شد. پس از نوردهی، مقادیر بازده فتوکاتالیستی [۳۶] به کمک معادله ۱ محاسبه شد:

$$(1) \quad (C_0 - C_e) / C_0 \times 100 = (\%) \text{ بازده فتوکاتالیستی}$$

در این معادله C<sub>0</sub> و C<sub>e</sub> به ترتیب غلظت اولیه و غلظت ثانویه رنگینه در محلول هستند.

### ۲-۳-۴- فعالیت ضد میکروبی

فعالیت ضد میکروبی نمونه‌ها با استفاده از باکتری گرم مثبت Staphylococcus aureus و باکتری گرم منفی Escherichia coli به روش استاندارد AATCC 100-2004 ارزیابی شد [۳۷]. درصد کاهش باکتری با استفاده از معادله ۲ بدست آمده است:

$$(2) \quad (R) \% = (A - B) / A \times 100$$

در این معادله A تعداد کلونی‌های اولیه تعلیق (شاهد)، B تعداد کلونی‌های ثانویه (محلول مجاور شده با کال) و R درصد کاهش باکتری است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- مشخصه‌یابی

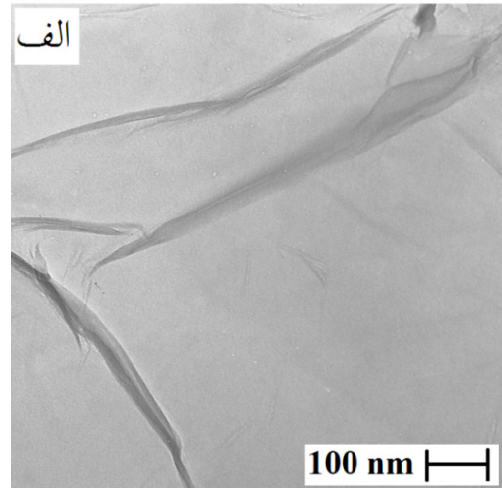
تصاویر مربوط به محلول‌های تعلیقی GO، TiO<sub>2</sub> و نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO یک هفته پس از فراصوت‌دهی در شکل ۱ (الف-ز) نشان داده شده است. زمانی که GO به محلول تعلیقی TiO<sub>2</sub> اضافه شد، رنگ محلول از سفید به قهوه‌ای تغییر یافت. محلول تعلیقی نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/GO با ۰/۴ wt.% GO بطور کامل پایدار بود و هیچ ته‌نشینی پس از یک هفته مشاهده نشد (شکل ۱-و). بنابراین، صفحه‌های GO به عنوان یک پایدار کننده برای نانوذرات TiO<sub>2</sub> عمل می‌کنند. برهمکنش بین نانوذرات

نانوکامپوزیت توزیع یکنواخت و متراکم نانوذرات  $TiO_2$  را در سطح الیاف نشان می‌دهد (شکل ۴-ب). در شکل ۵ الگوهای XRD پارچه پنبه‌ای خام و نیز عمل شده با گرافن اکسید و نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  نشان داده شده است. در الگوها دو زاویه پراش در ۱۵ و ۲۲ درجه مشاهده می‌شود، که ناشی از وجود سلولز در نمونه‌ها می‌باشد. در نمونه پوشش داده شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$ ، پیک‌های موجود در زوایای ۲۵/۳، ۳۸/۲، ۸۲/۳ و در زوایای ۲۸/۲، ۴۴/۴، ۶۴/۹ و زاویه ۷۸/۱ درجه به ترتیب مربوط به فازهای آنتاز و روتایل تیتانیم دی‌اکسید می‌باشند. هیچ پیکی مطابق با گرافن اکسید در ۱۰/۵ درجه مشاهده نشد، که این امر را می‌توان به لایه لایه شدن کامل گرافن اکسید و پوشش یکنواخت آن بر روی سطح پنبه نسبت داد.

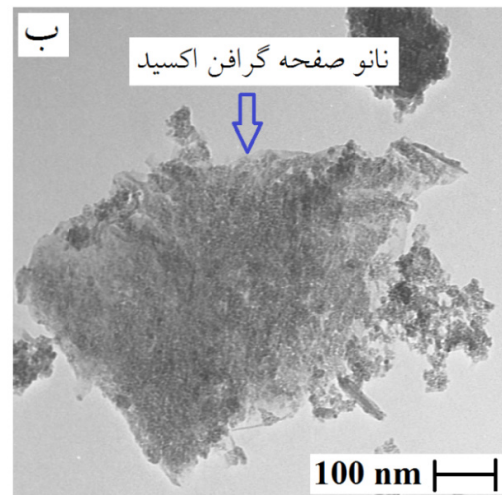
### ۳-۲- تجزیه فتوکاتالیستی متیلن‌بلو

فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها با تخریب فتوکاتالیستی متیلن‌بلو تحت تابش نور خورشید ارزیابی شد. نتایج بازده فتوکاتالیستی پارچه‌های عمل شده با مقادیر متفاوت GO و  $TiO_2$  در جدول ۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهد که تغییر غلظت متیلن‌بلو در تماس با پنبه خام ناچیز بوده است (نمونه ۱). همچنین، جذب متیلن‌بلو توسط گرافن اکسید باعث کاهش غلظت متیلن‌بلو در حمام حاوی پارچه‌های عمل شده با گرافن اکسید می‌شود (نمونه‌های ۵، ۹، ۱۳، ۱۷ و ۲۱) [۳۹]. بنابراین، پارچه پنبه‌ای خام و عمل شده با گرافن اکسید فعالیت فتوکاتالیستی از خود نشان ندادند. پارچه‌های عمل شده با  $TiO_2$  (نمونه‌های ۲، ۳ و ۴) بازده فتوکاتالیستی بالاتری را نشان می‌دهند، که علت آن می‌تواند مربوط به تولید رادیکال‌های واکنشی بوسیله  $TiO_2$  در معرض نور و تخریب رنگینه باشد [۴۰]. همانطور که در شکل ۶ مشخص است، با اضافه شدن گرافن اکسید به  $TiO_2$  میزان فتوکاتالیستی پارچه‌ها افزایش یافته است. نقش GO در بهبود فتوکاتالیستی را می‌توان بر اساس سازوکارهای زیر توضیح داد:

۱- افزایش ظرفیت جذب فتوکاتالیست: مساحت سطحی بالای GO باعث جذب سطحی بهتر متیلن‌بلو بوسیله فتوکاتالیست می‌شود [۳۹، ۳۰].



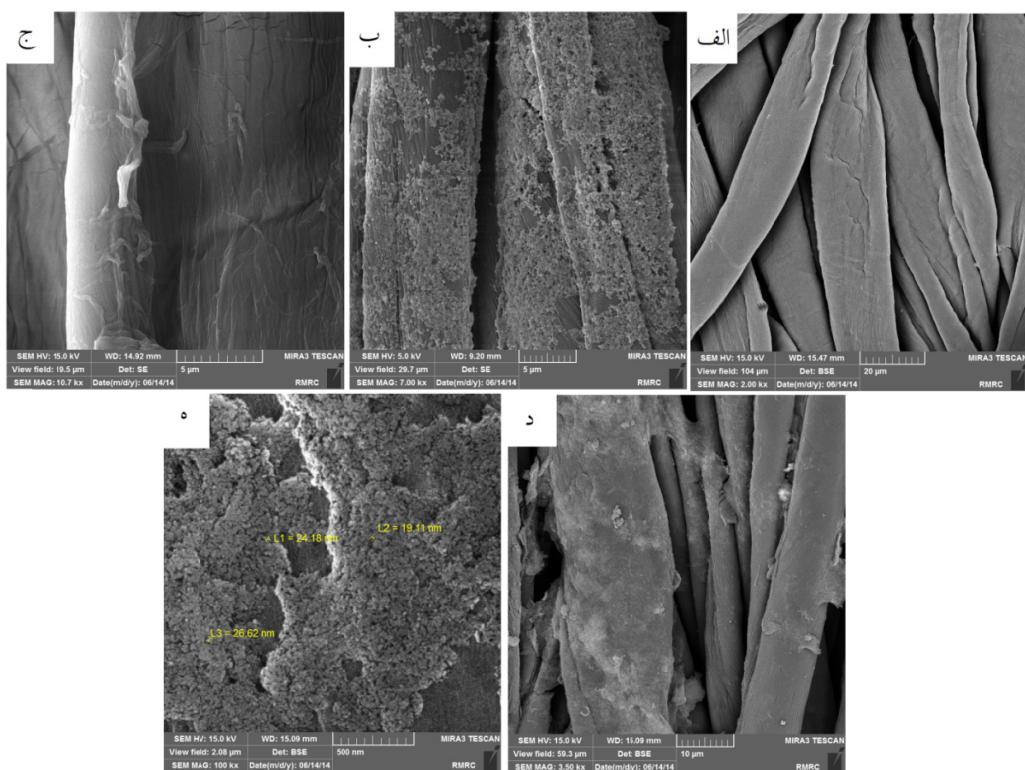
(الف)



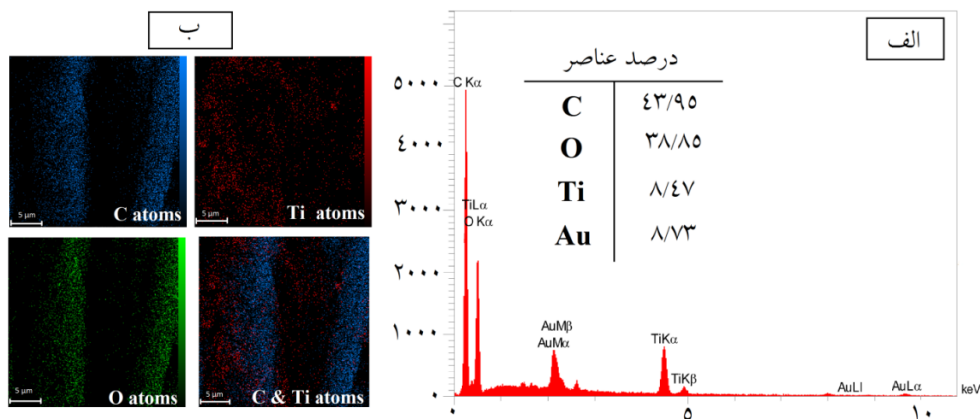
(ب)

شکل ۲: تصاویر TEM، الف) GO و ب) نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$ .

برجستگی‌هایی در سطح نمونه عمل شده با GO ایجاد شده (شکل ۳-ج)، که حضور نانو صفحه‌های GO را در سطح الیاف پنبه تایید می‌کند. در تصاویر FE-SEM نمونه عمل شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  (شکل ۳-د و ه) مشاهده می‌شود، سطح الیاف به خوبی با نانوکامپوزیت پوشانده شده است. الگوی طیف EDS نمونه عمل شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  وجود عناصر کربن، اکسیژن و تیتانیم را روی کالا تایید می‌کند. نسبت عناصر به شکل درصد وزنی گزارش شده است که نشان از وجود مقدار قابل ملاحظه تیتانیم روی کالا دارد (شکل ۴-الف). همچنین، تصاویر نقشه X-ray نمونه عمل شده با



شکل ۳: تصاویر FE-SEM پارچه‌های پنبه‌ای، الف) خام، ب) عمل آوری شده با  $TiO_2$ ، ج) عمل آوری شده با GO و د، ه) عمل آوری شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$ .



شکل ۴: طیف EDS، الف) تصاویر نقشه X-ray و ب) پارچه پنبه‌ای عمل شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$ .

۳- جلوگیری از جفت شدن سریع الکترون‌ها و حفره‌ها: زمانیکه نیمه‌رسانایی مانند  $TiO_2$  فتونی با انرژی مساوی یا بالاتر از عرض لایه شکاف جذب کند، الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانایی رفته و تهییج الکترون (حفره) در نوار ظرفیت بوجود می‌آید. جفت شدن سریع الکترون‌های

۲- افزایش محدوده جذب نور: بالاتر بودن فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌های عمل آوری شده با کامپوزیت در مقایسه با نمونه‌های عمل آوری شده با نانو  $TiO_2$  تحت تابش نور خورشید را می‌توان به نقش GO به عنوان یک حساس کننده نوری مرتبط دانست [۴۱].

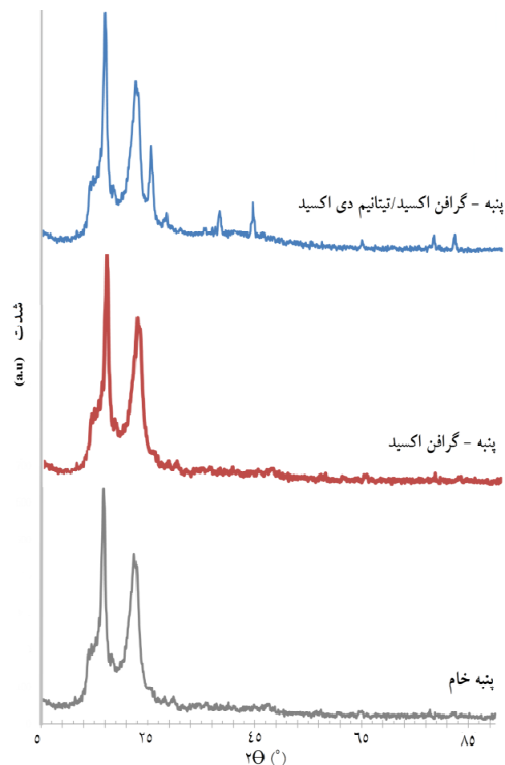
۳-۳- رسانش الکتریکی پس از احیای فتوکاتالیستی تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های عمل‌آوری شده با گرافن اکسید و نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  قبل و پس از تابش نور خورشید در جدول ۲ گزارش شده است. مشاهده شد که پارچه‌های عمل‌آوری شده با  $\text{GO}$  (نمونه‌های ۱۷ و ۲۱) و نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  (نمونه‌های ۱۹، ۲۰، ۲۳ و ۲۴) رسانش الکتریکی ندارند. پس از تابش نور خورشید، مقاومت الکتریکی پارچه‌های عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  کاهش یافت و یا به عبارتی دیگر رسانش الکتریکی آنها افزایش یافت.

رنگ قهوه‌ای پارچه پنبه‌ای پوشش داده شده با نانوکامپوزیت، پس از تابش نور خورشید به خاکستری تغییر یافت. علت این امر را می‌توان به تحریک نوری الکترون‌های  $\text{TiO}_2$  و احیای گروه‌های اکسیژنی  $\text{GO}$  بوسیله آنها مرتبط دانست [۴۴]. همچنین مشاهده شد که با افزایش زمان تابش نور، میزان رسانش پارچه‌ها افزایش می‌یابد که این پدیده نشان دهنده احیای بیشتر و بیشتر  $\text{GO}$  توسط  $\text{TiO}_2$  است. احیای گروه‌های اکسیژنی  $\text{GO}$  بوسیله نانوذرات  $\text{TiO}_2$  پس از تابش نور با استفاده از XPS بررسی شد. شکل ۷ طیف‌های  $\text{XPS}$  ( $\text{C} 1s$ ) پارچه عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  (نمونه ۲۴) را پیش و پس از تابش نور خورشید نشان می‌دهد. قبل از تابش نور خورشید چهار پیک در نواحی  $284/8$  (C-C)،  $286/1$  (C-OH)،  $287/3$  (C=O) و  $288/9$  eV (O=C-OH) مشاهده می‌شود. همچنان که در شکل ۷-ب مشخص است، پس از تابش نور خورشید شدت پیک‌ها بسیار ضعیف شده است که این امر احیای مؤثر گروه‌های اکسیژنی  $\text{GO}$  را تایید می‌کند.

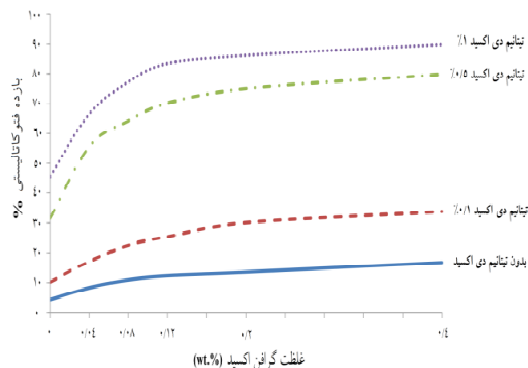
جدول ۲: مقاومت الکتریکی پارچه‌های پنبه‌ای عمل‌آوری شده.

نمونه‌ها	مقاومت الکتریکی قبل و پس از تابش نور خورشید ( $\Omega/\text{square}$ )			
	قبل از تابش	یک روز	دو روز	سه روز
نمونه ۱۷	$3 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^9$
نمونه ۱۹	$3 \times 10^9$	$13/5 \times 10^6$	$11/4 \times 10^6$	$10/7 \times 10^6$
نمونه ۲۰	$2 \times 10^9$	$6/9 \times 10^6$	$4/7 \times 10^6$	$4/2 \times 10^6$
نمونه ۲۱	$2 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^9$	$1 \times 10^9$
نمونه ۲۳	$2 \times 10^9$	$6/5 \times 10^6$	$4 \times 10^6$	$3/2 \times 10^6$
نمونه ۲۴	$2 \times 10^9$	$3/6 \times 10^6$	$0/1 \times 10^6$	$303 \times 10^3$

منفی و حفره‌های مثبت در لایه والانس باعث کاهش کارایی فتوکاتالیستی تیتانیا می‌شود. زمان جفت شدن الکترون و حفره  $10^{-9}$  ثانیه است در حالیکه مقیاس زمانی برای برهمکنش  $\text{TiO}_2$  با رنگ و یا مواد شیمیایی کندتر و در محدوده  $10^{-8}$  تا  $10^{-3}$  ثانیه است [۴۲]. گرافن اکسید به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل کرده و زمان ماندگاری الکترون‌ها و حفره‌های ایجاد شده را افزایش می‌دهد [۴۳].



شکل ۵: الگوهای XRD پارچه‌های پنبه‌ای خام و عمل شده.



شکل ۶: روند تغییرات میزان بازده فتوکاتالیستی با غلظت گرافن اکسید.

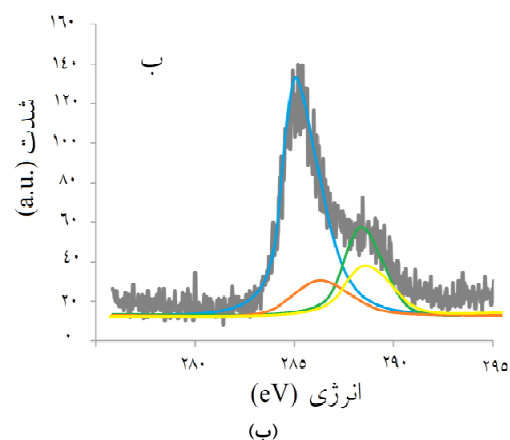
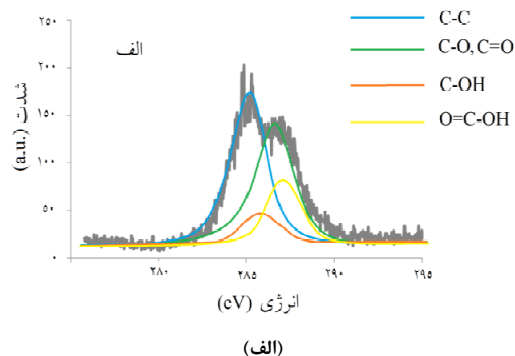
منفی *E. coli* نسبت به باکتری گرم مثبت *S. aureus* بالاتر است. علت این امر بیشتر بودن ضخامت دیواره سلولی *S. aureus* نسبت به *E. coli* می‌باشد که سبب پایداری بیشتر آن شده است. همچنین، کاربرد نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  اثر ضد میکروبی بهتری نسبت به کاربرد  $TiO_2$  در پوشش‌دهی پارچه پنبه‌ای نشان داده است. بنابراین، اضافه شدن  $GO$  به  $TiO_2$  تجزیه باکتری‌ها را نیز تسهیل می‌کند، علت این امر را می‌توان به افزایش تماس بین باکتری‌ها و  $TiO_2$  بواسطه حضور  $GO$  با مساحت سطحی بالا نسبت داد. تجزیه باکتری‌ها بوسیله نانوکامپوزیت می‌تواند بر اثر تخریب غشای دیواره و آنزیم‌های باکتری‌ها انجام شود [۴۶].

جدول ۳: مقدار درصد کاهش میکروب‌ها در مجاورت با نمونه‌های پنبه‌ای.

درصد کاهش میکروب		نمونه‌ها
<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	
صفر	صفر	پنبه خام (نمونه ۱)
۲۲	۳۲	پنبه عمل‌آوری شده با $TiO_2$ (نمونه ۴)
صفر	۱۲	پنبه عمل‌آوری شده با $GO$ (نمونه ۱۷)
۹۹	۹۹	پنبه عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت (نمونه ۲۰)

### ۳-۵- خاصیت ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش

تابش اشعه فرابنفش (UV) سبب تغییراتی حاد در پوست انسان همچون التهاب، پیری و حتی سرطان می‌شود. افزون بر این، اشعه فرابنفش به منسوجات، سطوح و پوشش‌ها آسیب می‌رساند [۲۶]. بنابراین، تولید منسوجات با خاصیت ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش بسیار مورد توجه است. شکل ۸ طیف‌های عبوری UV برای پارچه‌های پنبه‌ای خام و عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  را نشان می‌دهد. درصد بالایی از اشعه فرابنفش از پارچه پنبه‌ای خام عبور می‌کند. درصد عبور اشعه فرابنفش پارچه پنبه‌ای عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت  $TiO_2/GO$  در مقایسه با پارچه پنبه‌ای خام بسیار پایین‌تر است. بنابراین، پارچه پنبه‌ای عمل‌آوری شده با نانوکامپوزیت دارای خاصیت ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش می‌باشد،



شکل ۷: طیف‌های XPS (C 1s) پارچه عمل‌آوری شده با  $TiO_2/GO$ . (الف) پیش از تابش نور خورشید و (ب) پس از تابش نور خورشید.

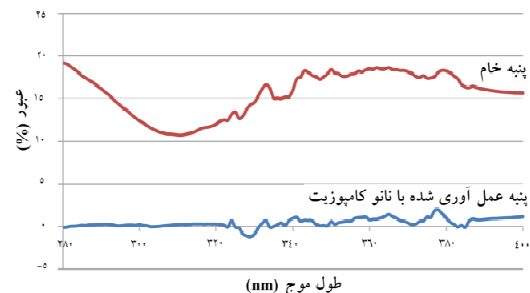
### ۳-۴- خاصیت ضد میکروبی

شیوع بیماری‌های مختلف بوسیله باکتری‌های بیماری‌زا و مقاوم شدن آنها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها، محققان را وادار به جستجوی روش‌های بهداشتی و ایمن جهت تولید محصولات مناسب برای بهزیستی انسان‌ها کرده است. با ظهور نانوفناوری در قرن حاضر، از نانومواد همچون نقره، طلا، روی، مس و تیتانیوم به عنوان عوامل ضد میکروبی استفاده می‌شود. در این تحقیق، کارایی ضد میکروبی نمونه‌های پنبه‌ای در کاهش دو گونه رایج باکتری گرم مثبت *S. aureus* منشأ عفونت‌های چشمی، پوستی، استخوان و مفاصل و باکتری گرم منفی *E. coli* منشأ عفونت‌های ادراری، بیمارستانی و خون مورد بررسی قرار گرفت [۴۵، ۴۶]. نتایج کمی آزمون ضد میکروبی نمونه‌ها در جدول ۳ گزارش شده است. پارچه پنبه‌ای خام و عمل‌آوری شده با  $GO$  خاصیت ضد میکروبی نداشتند. در نمونه‌های عمل‌آوری شده با  $TiO_2$ ، درصد کاهش باکتری گرم



- [4] A. Nazari, M. Montazer, M. Dehghani-Zahedani, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2014, 4207.
- [5] S. Zohoori, L. Karimi, *Fibers and Polymers*, **14**, 2013, 996.
- [6] S. Zohoori, L. Karimi, A. Nazari, *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, **22**, 2014, 91.
- [7] M.P. Gashiti, A. Almasian, *Composites Part B: Engineering*, **52**, 2013, 340.
- [8] T. Ochiai, A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13**, 2012, 247.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surface Science Reports*, **63**, 2008, 515.
- [10] M. Montazer, S. Seifollahzadeh, *Photochemistry Photobiology*, **87**, 2011, 877.
- [11] R. Khajavi, A. Berendjchi, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **6**, 2014, 18795.
- [12] A. Behzadnia, M. Montazer, A. Rashidi, M.M. Rad, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21**, 2014, 1815.
- [13] A. Behzadnia, M. Montazer, A. Rashidi, M.M. Rad, *Photochemistry Photobiology*, **90**, 2014, 1224.
- [14] F. Lessan, M. Montazer, M.B. Moghadam, *Thermochimica Acta*, **520**, 2011, 48.
- [15] S. Hashemikia, M. Montazer, *Applied Catalysis A: General*, **417**, 2012, 200.
- [16] C. Soldano, A. Mahmood, *Carbon*, **48**, 2010, 2127.
- [17] C.N.R. Rao, A.K. Sood, K.S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, *Angewandte Chemie International Edition*, **48**, 2009, 7752.
- [18] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, *Chemical Society Reviews*, **39**, 2010, 228.
- [19] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, *Advanced Materials*, **22**, 2010, 3906.
- [20] B. Fugetsu, E. Sano, H. Yu, K. Mori, T. Tanaka, *Carbon*, **48**, 2010, 3340.
- [21] J. Molina, J. Fernandez, A.I. del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Applied Surface Science*, **279**, 2013, 46.
- [22] J. Molina, J. Fernandez, J.C. Ines, A.I. del Rio, J. Bonastre, F. Cases, *Electrochimica Acta*, **93**, 2013, 44.
- [23] M. Shateri-Khalilabad, M.E. Yazdanshenas, *Cellulose*, **20**, 2013, 963.
- [24] M. Shateri-Khalilabad, M.E. Yazdanshenas, *Carbohydrate Polymers*, **96**, 2013, 190.
- [25] K. Javed, C.M.A. Galib, F. Yang, C.M. Chen, C. Wang, *Synthetic Metals*, **193**, 2014, 41.
- [26] L. Qu, M. Tian, X. Hu, Y. Wang, S. Zhu, X. Guo, G. Han, X. Zhang, K. Sun, X. Tang, *Carbon*, **80**, 2014, 565.
- [27] J. Zhao, B. Deng, M. Lv, J. Li, Y. Zhang, H. Jiang, C. Peng, J. Li, J. Shi, Q. Huang, C. Fan, *Advanced Healthcare Materials*, **2**, 2013, 1259.
- [28] R. Kabiri, H. Namazi, *Cellulose*, **21**, 2014, 3527.
- [29] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, H. Tang, *Carbon*, **49**, 2011, 2693.
- [30] Y. Cong, M. Long, Z. Cui, X. Li, Z. Dong, G. Yuan, J. Zhang, *Applied Surface Science*, **282**, 2013, 400.
- [31] A.E. Chimeh, M. Montazer, A. Rashidi, *New Carbon Materials*, **28**, 2013, 313.
- [32] L. Karimi, M.E. Yazdanshenas, R. Khajavi, A. Rashidi, M. Mirjalili, *Cellulose*, **21**, 2014 3813.
- [33] L. Karimi, S. Zohoori, A. Amini, *New Carbon Materials*, **29**, 2014, 380.
- [34] H.J. Lee, J. Kim, C.H. Park, *Textile Research Journal*, **84**, 2014, 267.
- [35] W.S. Hummers, R.E. Offeman, *Journal of American Chemical Society*, **80**, 1958, 1339.
- [36] L. Karimi, S. Zohoori, M.E. Yazdanshenas, *Journal of Saudi Chemical Society*, **18**, 2014, 581.
- [37] AATCC Test Method 100-2004, Antimicrobial finishes on textile materials: Assessment of AATCC Technical Manual, American Association of Textile Chemists and Colorists, Research Triangle Park, NC, 2005.
- [38] K.S. Ryong, M.K. Parvez, M. Chhowalla, *Chemical Physics Letters*, **483**, 2009, 124.

که علت آن را می‌توان جذب اشعه فرابنفش بوسیله نانوکامپوزیت در نظر گرفت [۴۷].



شکل ۸: طیف‌های عبوری UV برای پارچه‌های پنبه‌ای خام و عمل آوری شده با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$ .

#### ۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، پارچه‌های پنبه‌ای با ویژگی‌های چند منظوره همچون خود تمیزشوندگی، رسانش الکتریکی، ممانعتی در برابر اشعه فرابنفش و ضد میکروبی، با موفقیت به روش پوشش‌دهی پارچه پنبه‌ای با نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  تولید شدند. آزمون‌های XPS، XRD، SEM و TEM وجود نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{GO}$  را در سطح پارچه پنبه‌ای تایید کردند. تصاویر نقشه X-ray نشان داد، نانوکامپوزیت گرافن اکسید/تیتانیم دی‌اکسید به صورت یکنواخت در سطح الیاف توزیع شده است. نتایج حاکی از این است که بکارگیری گرافن اکسید به همراه تیتانیم دی‌اکسید باعث بهبود ویژگی خود تمیزشوندگی پارچه‌های تکمیلی تحت تابش نور خورشید شده، ضمن آنکه خاصیت ضد میکروبی آنها نیز مطلوب است. همچنین، تابش نور خورشید سبب احیای فتوکاتالیستی گرافن اکسید توسط تیتانیم دی‌اکسید و کاهش مقاومت الکتریکی پارچه‌های تکمیلی شده است. از اینرو، نانوکامپوزیت گرافن اکسید/ $\text{TiO}_2$  برای تولید پارچه‌ها با کارایی بالا و منسوجات هوشمند مناسب است.

#### مراجع

- [1] L. Karimi, M. Mirjalili, M.E. Yazdanshenas, A. Nazari, *Photochemistry Photobiology*, **86**, 2010, 1030.
- [2] M. Montazer, S. Morshedi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2014, 83.
- [3] M. Ibanescu, V. Musat, T. Textor, V. Badilita, B. Mahltig, *Journal of Alloys and Compounds*, **610**, 2014, 244.

- [43] J. Sha, E. Liu, C. Shi, C. He, J. Li, *Carbon*, **68**, 2014, 352.
- [44] O. Akhavan, E. Ghaderi, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 2009, 20214.
- [45] F. Alimohammadi, M. Montazer, A. Shamei, M.K. Rahimi, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **25**, 2012, 265.
- [46] A. Nazari, M. Montazer, M.K. Rahimi, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **22**, 2009, 41.
- [47] Y.K. Kim, D.H. Min, *Nanoscale*, **5**, 2013, 3638.
- [39] J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, D.D. Sun, *Advanced Functional Materials*, **20**, 2010, 4175.
- [40] S. Zohoori, L. Karimi, S. Ayaziyazdi, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 2013, 2934.
- [41] S. Morales-Torres, L.M. Pastrana-Martinez, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, *Applied Surface Science*, **275**, 2013, 361.
- [42] M.S.A.S. Shah, A.R. Park, K. Zhang, J.H. Park, P.J. Yoo, *ACS Applied Material & Interfaces*, **4**, 2012, 3893.