

ORIGINAL RESEARCH PAPER

Feasibility of Fabricating PAN/TiO₂ Electrospinning Nanofibers with UV Protection Property

Aysa Ghasemi Koozekonan¹, Mohammad Reza Monazzam Esmaeilpour¹, Saba Kalantary¹, Ali Karimi¹, Kamal Azam², Farideh Golbabaee^{3,*}

¹ Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Department of Epidemiology and Biostatistics, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Department of Occupational Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received: 2020-05-09

Accepted: 2020-08-31

ABSTRACT

Introduction: The skin, can be exposed to harmful factors like ultraviolet radiation (UV). Exposure to this physical hazardous agent could be contributed to pigmentation, erythemas, early aging, skin cancer, and DNA damage. The aim of this study, therefore, was to fabricate the polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with the UV protection property by the use of various concentrations of titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles.

Material and Methods: The PAN nanofibers (10%wt) containing 0, 1, 5, 10 and 15% wt of TiO₂ nanoparticles were produced using electrospinning method. The morphological properties of nanofibers were studied by scanning electron microscopy (SEM) and the functional groups were investigated by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR). The UV protection property of nanofibers was studied by measuring UV transmittance as well as calculating UV protection factor (UPF).

Results: The results showed that the diameter and morphological characteristics of nanofibers are different at various concentrations of TiO₂ and increasing the concentration of TiO₂ has resulted to an increase in nanofibers diameter. The analysis of FTIR results showed that TiO₂ nanoparticles have been successfully loaded on nanofibers for UV protection purposes. The findings clarified that nanofibers loaded with TiO₂ could increase the UV protection property up to 15%.

Conclusion: Totally, our findings show the successful fabrication of UV-protective nano webs using TiO₂ nanoparticles. The new combination used in nano mat could protect employees from UV radiation.

Keywords: Electrospinning; Poly acrylonitrile; Titanium dioxide; Ultraviolet radiation; Ultraviolet protection factor; Occupational protection

1. INTRODUCTION

The skin, as the largest organ in the human body, can be exposed to many harmful factors in the workplace. One of these harmful factors is ultraviolet radiation (UV). Exposure to UV in outdoor environments can be 2 to 9 times higher than that of indoor workplaces. Exposure to this physical hazardous agent is contributed to pigmentation, erythemas, early aging, skin cancer, and DNA damage. The fabrication of appropriate textiles could be considered as one of the practical solutions either to avoid or reduce the exposure

to UV as well as preventing its adverse effects such as skin cancer, etc. . Ordinary clothes provide inadequate protection for the skin. The efforts made in order to manufacture and to improve the textiles are required to increase protection against UVR. In the meantime, the application of nanomaterials in the field of textiles has attracted a great deal of attention due to the widespread interest and applicability of nanotechnology. The main reason for this interest is that the features added to the textiles through conventional techniques not only have no continual effects but also lose their functions after washing or wearing them. Using

* Corresponding Author Email: fgolbabaee@tums.ac.ir

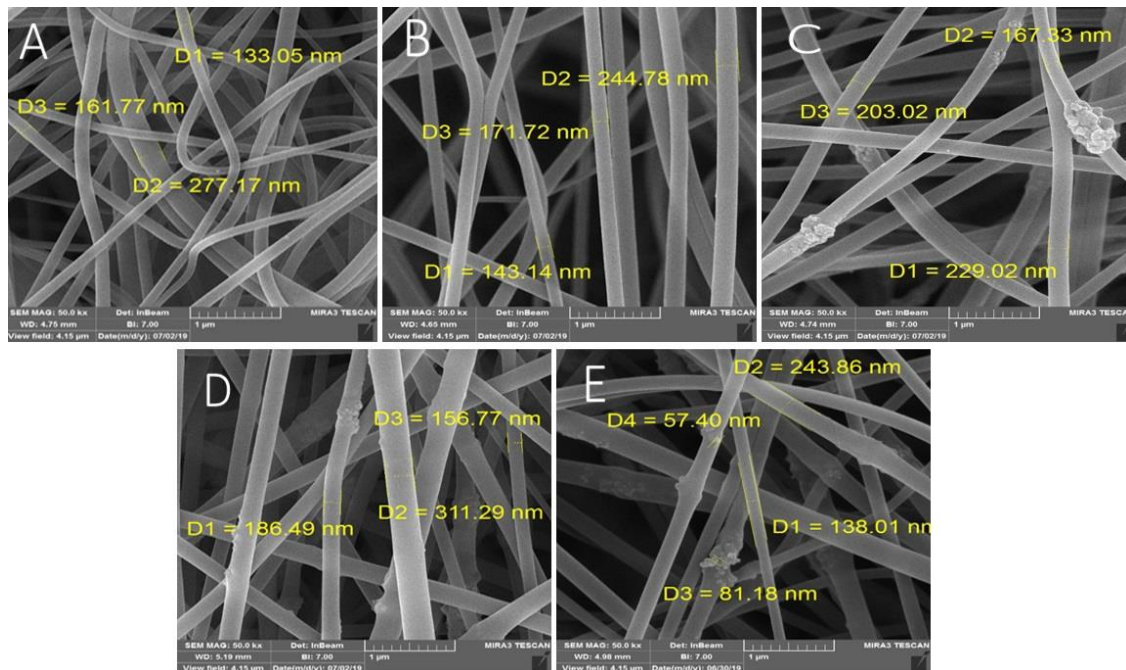


Fig. 1. SEM images of A: PAN, B: PAN/TiO₂(%1), C: PAN/TiO₂(%5), D: PAN/TiO₂(%10), E: PAN/TiO₂(%15)

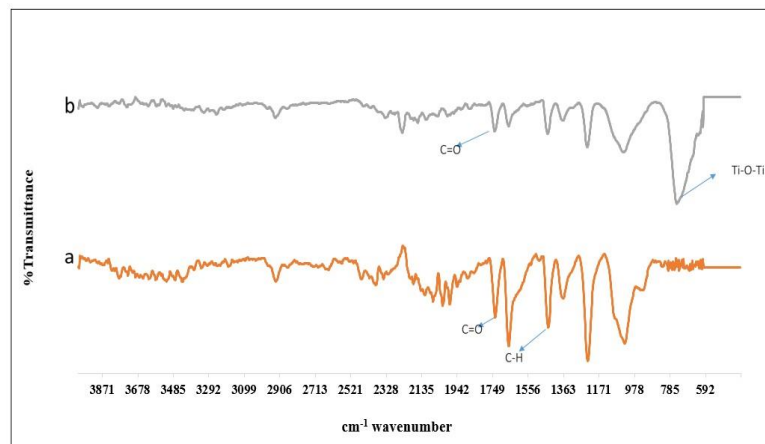


Fig. 2. FTIR of a: PAN , b: PAN/TiO₂ nanofibers

nanoparticles, however, the applied modifications on fabric are durable due to the greater surface area and energy. The aim of this study, therefore, was to fabricate the Polyacrylonitrile (PAN) nanofibers with the UV protection property through using various concentrations of Titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles.

2. MATERIALS AND METHODS

The PAN nanofibers (10%wt) containing 0, 1, 5, 10

and 15% wt of TiO₂ nanoparticles were produced using electrospinning method. The electrospinning process was performed at the following conditions: needle gauge: 21, 15 cm distance between the needle tip and collector, 20 KV voltage, 250 RPM drum rotation, and 1.2 ml/h feeding rate. The morphological property of nanofibers was studied by scanning electron microscopy (SEM) and the functional groups were investigated by Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) to

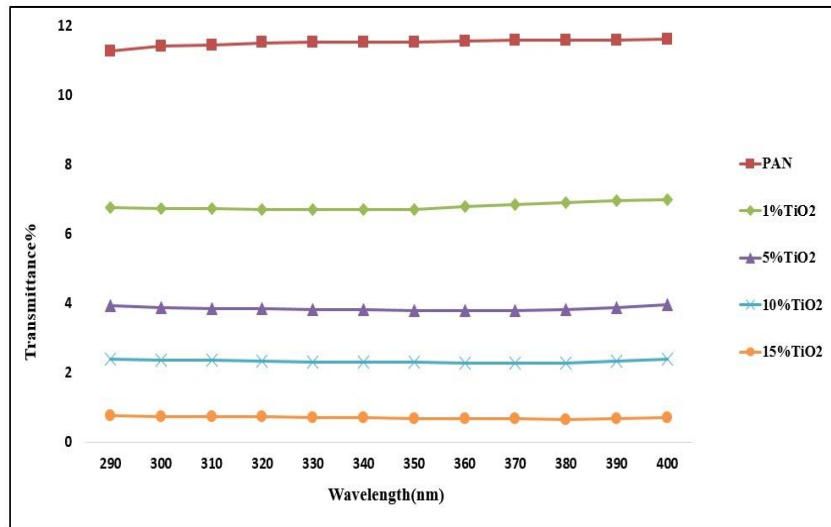


Fig. 3. UV transmittance of electrospun nanofibers

Table 1. The Transmitter and UPF of Nanofiber Webs

Protection level	UPF	Average transmittance(%)	sample
Not ratable	8.72	11.53	PAN
Good protection	15.01	6.65	1%TiO ₂
Very good protection	26.71	3.75	5%TiO ₂
Excellent protection	42.31	2.33	10%TiO ₂
Excellent protection	133.34	0.71	15%TiO ₂

ensure the successful load of TiO₂ nanoparticles on nanofibers. The UV protection property of nanofibers was studied by measuring UV transmittance according to the method BS EN 13758-1:2002 as well as calculating UV protection factor (UPF) according to AS/NZ 4399:1996 standard.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The results showed that the diameter and morphological characteristics of nanofibers are different at various concentrations of TiO₂ and increasing the concentration of TiO₂ has resulted to an increase in nanofibers diameter. The comparative study of functional groups in PAN and PAN/TiO₂ nanofibers showed that TiO₂ nanoparticles have

been successfully loaded on nanofibers for UV protection purpose. The findings clarified that nanofibers loaded with TiO₂ are attributed to have more UV protection property and even increases with TiO₂ concentration up to 15%.

4. CONCLUSIONS

Our findings show the successful fabrication of UV-protective nano webs using TiO₂ nanoparticles which could be used to protect employees from UV radiation as nano mats.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The study was funded by Tehran University of Medical Sciences (TUMS).

امکان سنجی تولید نانوالیاف الکترورسی شده PAN/TiO₂ با خاصیت حفاظتی در برابر پرتوهای فرابنفش

آیسا قاسمی کوزه کنان^۱، محمدرضا منظم اسماعیل پور^۱، صبا کلانتری^۱، علی کریمی^۱، کمال اعظم^۲، فریده گل‌بابایی^{۳*}

^۱ کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

^۲ گروه اپیدمیولوژی و آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

^۳ گروه مهندسی بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۲/۲۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۰

مکیده

مقدمه: پوست به عنوان وسیع ترین اندام بدن انسان می تواند در معرض عوامل زیان آور متعددی در محیط کار قرار گیرد. از جمله این عوامل زیان آور تابش فرابنفش می باشد. مواجهه با تابش فرابنفش در محیط های باز می تواند ۲ تا ۹ برابر بیش از مواجهه با آن در فضاهای کاری سرپوشیده باشد. مواجهه با تابش فرابنفش منجر به تغییر رنگدانه ها، اریتمی، پیری زودرس، سرطان پوست و آسیب DNA می شود. یکی از راه های عدم مواجهه و یا کاهش مواجهه با تابش فرابنفش و پیشگیری از اثرات سوء آن مانند سرطان پوست و غیره می تواند استفاده از منسوجات مناسب باشد. لذا هدف از این مقاله ساخت نانوالیاف پلی آکریلونیتریل (PAN) با خاصیت حفاظت در برابر تابش فرابنفش با استفاده از غلظت های مختلف از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO₂) می باشد.

روش کار: نانوالیاف ۱۰٪ وزنی پلی آکریلونیتریل با بارگذاری نانوذرات TiO₂ در غلظت های ۰، ۱، ۵، ۱۰ و ۱۵٪ وزنی (نسبت به پلیمر) با استفاده از روش الکترورسی تهیه شد. به منظور انجام فرآیند الکترورسی از سرنگ با نیدل G21، نرخ تغذیه ۱/۲ میلی لیتر بر ساعت، فاصله سر نازل از درام جمع آوری کننده ۱۵ سانتی متر، ولتاژ ۲۰ کیلو ولت و سرعت چرخش درام ۲۵۰ دور بر دقیقه استفاده گردید. خصوصیات ریخت شناسی نانوالیاف با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و گروه های عاملی نانوالیاف به منظور اثبات بارگذاری نانوذرات TiO₂ با طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) بررسی گردید. خاصیت حفاظت نانوالیاف در برابر تابش فرابنفش با اندازه گیری میزان عبور فرابنفش طبق روش BS EN 13758-1:2002 و نیز محاسبه فاکتور حفاظت فرابنفش (UPF) بر اساس استاندارد AS/NZ 4399:1996 مورد بررسی قرار گرفت.

یافته ها: نتایج نشان داد که خصوصیات ریخت شناسی و قطر نانوالیاف در غلظت های مختلف از بارگذاری نانوذره TiO₂ متفاوت بوده و افزایش غلظت این نانوذره منجر به افزایش قطر نانوالیاف شده است. مقایسه گروه های عاملی در دو گروه نانوالیاف بارگذاری شده با TiO₂ و نانوالیاف فاقد این نانوذره، نشان داد که نانوذرات TiO₂ به منظور ایجاد خاصیت حفاظتی به طور موفقیت آمیزی بر نانوالیاف بارگذاری شده اند. همچنین نتایج نشان داد که بارگذاری نانوذرات TiO₂ خاصیت حفاظت در برابر تابش فرابنفش را در مقایسه با نانوالیاف PAN افزایش داده که این خاصیت حفاظتی با افزایش غلظت نانوذره بارگذاری شده بر روی الیاف تا ۱۵٪، بیشتر می شود.

نتیجه گیری: تمامی نتایج نشان دهنده تولید موفق نانوالیاف محافظ در برابر تابش فرابنفش با بارگذاری نانوذرات TiO₂ می باشد که می تواند برای حفاظت شاغلین در معرض تابش فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: الکترورسی، پلی آکریلونیتریل، دی اکسید تیتانیوم، تابش فرابنفش، فاکتور حفاظت فرابنفش، محافظت شغلی

مقدمه

تابش خورشیدی محدوده طول موج ۰/۷ تا ۳۰۰۰ نانومتر را شامل می‌گردد. با این حال، تنها بخشی از این طیف (۲۸۰ تا ۳۰۰۰ نانومتر) به سطح زمین می‌رسد و پرتو فرابنفش (UV) بخشی از این طیف را از محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر تشکیل می‌دهد (۱، ۲). مواجهه طولانی مدت با تابش UV باعث ایجاد صدمات پوستی مانند تغییر رنگدانه‌ها، آفتاب سوختگی، پیری زودرس، اریتما و سرطان پوست می‌شود (۳، ۴). پرتو UV به سه طیف جداگانه UVA، UVB و UVC تقسیم می‌شود که در این میان، UVA و UVB (۲۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر) برای سلامتی انسان مضرتر هستند. کاهش میزان ازن جو باعث شده است تا فوتون‌های بیشتری از UV به سطح زمین رسیده و موجب نگرانی بیشتر از نظر صدمات وارده گردد (۵). با توجه به اینکه پوست وسیع‌ترین عضو بدن و اولین سد دفاعی در برابر تابش UV می‌باشد (۱)، جذب این فوتون‌ها در پوست می‌تواند منجر به واکنش‌های فوتوشیمیایی و آسیب DNA گردد (۶). مطالعات اپیدمیولوژیک نشان می‌دهند که مواجهه محیطی یا شغلی با تابش خورشید، ریسک سرطان پوست را افزایش می‌دهد (۷، ۸). تخمین زده می‌شود که کارگران فضای باز حدود ۱۰٪ از تابش UV را دریافت می‌کنند که این میزان ۲ تا ۹ برابر بیشتر از کارگران فضای سرپوشیده است (۹). بدین جهت حفاظت از کارگران در برابر تابش UV نقش مهمی در حفظ سلامتی آنان دارد. پیشگیری از سرطان پوست و دیگر اثرات مضر تابش UV از طریق عدم مواجهه و یا کاهش مواجهه با این عامل با استفاده از منسوجات مناسب یکی از بهترین راه‌حل‌های موجود می‌باشد (۱۰، ۱۱). منسوجات ساده حفاظت ضعیفی را در برابر تابش UV فراهم می‌کنند، به این دلیل که تابش فرابنفش به راحتی از این مواد عبور می‌کند. سازمان جهانی بهداشت (WHO) استفاده از لباس‌های گشاد و تمام‌قد مخصوص را که فاکتور حفاظتی بالایی دارند برای محافظت در برابر تابش UV توصیه می‌کند (۱۰). این مسئله بویژه برای کارگرانی که در فضای باز و بیرون کار می‌کنند مانند کشاورزان یا کارگران ساختمانی

بسیار حیاتی است چون آنها در معرض ریسک بالایی از ابتلا به سرطان پوست بدلیل مواجهه بالا با تابش UV در دوره زمانی طولانی هستند. در فصول گرم معمولاً پوشاک سبک‌تری پوشیده می‌شود که حفاظتی در برابر تابش UV ایجاد نمی‌کنند، بنابراین ایجاد خاصیت بلوکه کردن UV در منسوجات بویژه برای استفاده در فضاهای باز ضروری است (۱۰) و همچنین به دلیل اینکه حفاظت از پوست در مقابل صدمات تابش UV بوسیله لباس‌های معمول ناکارآمد است، تلاش برای ساخت و اصلاح منسوجات موجود به منظور افزایش حفاظت موثر در برابر این تابش لازم است (۹). از طرفی افزایش آگاهی در مورد بهداشت و سلامت، تقاضا برای چنین منسوجات کاربردی را بالا برده است (۱۲).

امروزه استفاده از نانو فناوری در زمینه منسوجات توجه بسیار زیادی را با توجه به منافع موجود در این حیطه به خود معطوف کرده است. دلیل اصلی این مقبولیت این است که ویژگی‌های مختلف اضافه شده به منسوج با استفاده از روش‌های مرسوم و معمول، اغلب تاثیر دائمی نداشته و منسوج عملکرد خود را بعد از شستشو و با پوشیدن از دست می‌دهند در حالیکه با استفاده از تکنیک‌های موجود در حیطه نانو فناوری از جمله استفاده از نانوذرات در ساختار منسوج و نانوالیاف، اصلاحات ایجاد شده پایدارتر بوده و منجر به افزایش دوام عملکردی آن می‌گردد (۱۵). همان‌طور که گفته شد یکی از تکنیک‌های موجود در حوزه نانو فناوری و منسوجات استفاده از نانوالیاف می‌باشد. از بین روش‌های مختلف تولید نانوالیاف مانند جداسازی فاز، ترسیب بخار شیمیایی، سنتز در قالب، خودآرایی و غیره، الکتروریسی توجهات بسیاری را برای تولید نانوالیاف به خود جلب کرده است (۱۶-۱۸). نانوالیاف به دست آمده از این روش سطح مقطع، نسبت ابعاد و تخلخل بالایی از خود نشان می‌دهند (۱۹، ۲۰). مزیت اصلی آن تولید نانوالیاف از مواد پلیمری مختلف در مقیاس نانو از طریق یک روش ساده، ارزان‌تر و با قابلیت صنعتی شدن در مقیاس با روش‌های مرسوم تولید نانوالیاف است. مزیت دیگر آن

سال دارای آب و هوای آفتابی است و همچنین وجود کارگران بسیاری که در فضاهای باز و در معرض تابش نور خورشید به عنوان یکی از مهم ترین منابع مواجهه با تابش UV قرار دارند و نیز کارگرانی که در فضاهای بسته کار می کنند مانند جوشکاران، انجام اقدامات حفاظتی و کنترلی به منظور پیشگیری از مواجهه با تابش UV امری بسیار مهم و ضروری است. از این رو هدف از انجام مطالعه حاضر ساخت یک منسوج محافظ در برابر تابش UV با استفاده از روش الکترورسی برای حفظ سلامت شاغلین در محیط های کاری است.

روش کار

مواد و تجهیزات

در این پژوهش از پلیمر PAN ساخت شرکت سیگمای آمریکا، دی متیل فرمامید (DMF) ساخت شرکت مرک آلمان و نانوذرات TiO₂ با میانگین قطر ۳۰ nm (p25) ساخت Degussa استفاده گردید. دستگاه الکترورسی (Fanavaran Nano-Meghyas-ESDP30-Iran) جهت بافت نانوالیاف مورد استفاده قرار گرفت. همزن مغناطیسی (MR Hei-Standard, Heidolph) نیز از دیگر تجهیزات مورد استفاده در این مطالعه بود.

آماده سازی محلول پلیمری و انجام فرایند الکترورسی به منظور تهیه نانوالیاف پلیمری PAN، در ابتدا محلول پلیمری PAN ۱۰٪ (وزنی/وزنی) در حلال DMF در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد تهیه گردید. پس از ۲ ساعت و انحلال کامل، در ادامه نانوذرات TiO₂ با نسبت های وزنی/وزنی ۰/۰٪، ۱٪، ۵٪، ۱۰٪ و ۱۵٪ (غلظت ۰٪ بیان کننده نمونه پلیمر PAN فاقد نانوذره می باشد) ابتدا به مدت ۸۰ دقیقه تحت دمای ۵۰ درجه سانتی گراد در محلول DMF اولتراسونیک گردید و سپس به محلول پلیمری اضافه شد و در نهایت به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد همزده شد. به منظور انجام فرآیند الکترورسی محلول پلیمری به داخل سرنگ با نیدل

اضافه نمودن ویژگی های مختلفی مانند ضدفرابنفش بودن، ضد میکروبی بودن و غیره به نانوالیاف است که می توان از طریق روش های گوناگون و از جمله با استفاده از نانوذراتی که چنین خصوصیتی را دارند، بدان دست یافت (۱۴-۱۲). بارگذاری نانوذرات دارای خصوصیت حفاظتی در برابر تابش UV بر نانوالیاف می تواند اثر عمده ای بر روی خواص حفاظت در برابر UV نانوالیاف و متعاقب آن منسوج داشته باشد. نانوذرات در جذب و انتشار تابش UV در مقایسه با ذرات با ابعاد بزرگتر موثرتر هستند. قطر بسیار کم نانوالیاف منجر به ایجاد مساحت سطحی بسیار زیاد گردیده که همراه با کاهش فاصله بین نانوالیاف به افزایش این اثر حفاظتی کمک می کنند.

در بین نانوذرات مختلف که دارای چنین خصوصیتی هستند، ترکیبات غیر سمی با ثبات شیمیایی در مواجهه با دمای بالا و تابش فرابنفش ترجیح دارند. بلوکه کننده های UV معمولاً اکسیدهای نیمه هادی خاص مانند دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، اکسید روی، دی اکسید سلنیوم و دی اکسید آلومینیم و یا ترکیباتی همچون نانولوله های کربن هستند. در این میان TiO₂ در ابعاد نانو به دلیل سادگی در سنتز، قیمت پایین، سمیت کم، سطح موثر و انرژی سطحی زیاد یکی از بهترین انتخاب ها است (۲۱، ۲۲). افزایش سطح موثر و انرژی سطحی منجر به افزایش میل ترکیبی نانوذرات TiO₂ نسبت به منسوج می گردد (۲۳). در ضمن در ارتباط با نانوذرات TiO₂ تاکنون خاصیت تحریک کنندگی در پوست و ایجاد حساسیت در انسان دیده نشده است، در ارتباط با نفوذ ترکیبات غیرآلی در پوست بحث هایی وجود دارد، اما در مطالعات *in vivo* و *in vitro* هیچ گونه شواهدی در ارتباط با نفوذ پوستی TiO₂ گزارش نشده است (۲۴). همچنین در میان بسیاری از پلیمر های آلی که قابلیت تولید نانوالیاف در فرایند الکترورسی را دارند، پلی آکریلونیتریل (PAN) به علت خصوصیتی نظیر آب گریز نبودن و غیر قابل حل بودن در اغلب حلال ها، قیمت ارزان و الکترورسی آسان به کار گرفته می شود (۲۵). با توجه به اینکه کشور ایران به لحاظ جغرافیایی و آب و هوایی نیز در بسیاری از فصول

جدول ۱. دسته بندی حفاظت در برابر تابش فرابنفش بر حسب مقادیر مختلف UPF (۲۷)

حفاظت در برابر تابش فرابنفش	خوب	خیلی خوب	عالی
UPF مقادیر	۲۴-۱۵	۳۹-۲۵	۴۰ >

Lambda 850 model- Perkin Elmer company-US) در محدوده طول موج ۲۹۰-۴۰۰ (UVA-UVB) استفاده شد. با استفاده از نمودارهای طیف سنجی بدست آمده میزان عبور در طول موج های مختلف تابش UV از نانوالیاف تهیه شده طبق متد BS EN 13758-1:2002 (۲۶) به دست آمد. برای تعیین اثر نانوذرات مورد استفاده در افزایش خاصیت حفاظتی نانوالیاف، نمونه PAN بدون نانوذرات TiO_2 به عنوان شاهد در نظر گرفته شد. فاکتور حفاظتی فرابنفش (UPF) اصطلاحی علمی است که میزان حفاظت پوستی فراهم شده توسط منسوج را در برابر تابش UV نشان می دهد. این فاکتور، میانگین تابش موثر UV در پوست محافظت نشده نسبت به پوست محافظت شده با منسوج مورد نظر را بیان می کند. این فاکتور بر اساس استاندارد AS/NZ 4399:1996 از طریق فرمول (۱) محاسبه می شود (۲۷). جدول ۱ دسته بندی حفاظت در برابر تابش UV را بر حسب مقادیر مختلف UPF بر اساس استاندارد مذکور نشان می دهد. مقدار عددی UPF در نانوالیاف تولید شده محاسبه و با یکدیگر مقایسه گردید.

$$UPF = \frac{\int_{280}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} d_{\lambda}}{\int_{280}^{400} E_{\lambda} S_{\lambda} d_{\lambda} T_{\lambda}} \quad (1)$$

$$E_{\lambda} \text{ میانگین اثربخشی نسبی منبع تابش}$$

$$S_{\lambda} \text{ طیف اولیه منبع تابش (} w m^{-2} nm^{-1} \text{)}$$

$$d_{\lambda} \text{ پهنای باند (nm)}$$

$$T_{\lambda} \text{ میزان پرتو عبور داده شده}$$

≡ یافته ها

بررسی ریخت شناسی نانوالیاف
تصاویر SEM تهیه شده از هر یک از نانوالیاف PAN

G21 منتقل گردید و سپس با نرخ تغذیه ۱/۲ میلی لیتر بر ساعت، در حالی که فاصله سر نازل از درام جمع آوری کننده ۱۵ سانتی متر و ولتاژ بکار رفته ۲۰ کیلو ولت بود، نانوالیاف بر بستر آلومینیومی جمع آوری گردید. سرعت چرخش درام جمع آوری کننده ۲۵۰ دور بر دقیقه بود.

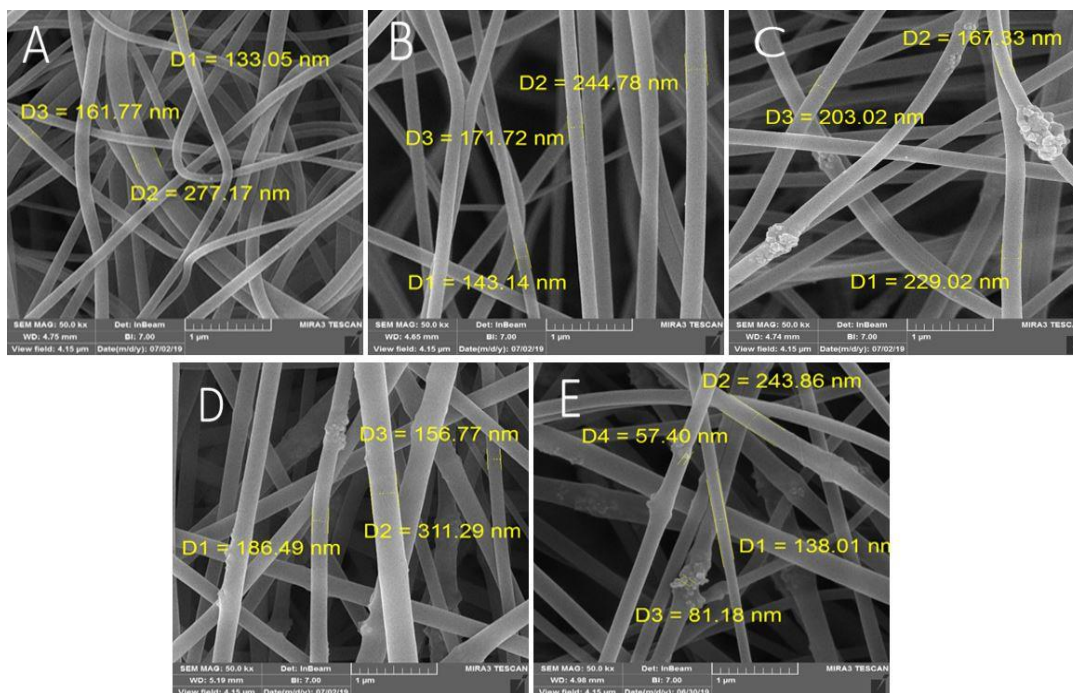
بررسی خصوصیات بستری نانوالیاف تهیه شده

به منظور بررسی ریخت شناسی نانوالیاف تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope (SEM) MIRA III model- TESCAN company-Czech Republic استفاده گردید. بدین منظور نمونه ها با طلا پوشش داده شده و در ولتاژ ۵۰ کیلوولت بررسی و با بزرگنمایی ۵۰۰۰ از آن ها تصویر تهیه شد. تعیین قطر الیاف از طریق اندازه گیری قطر ۵۰ نانولیف مختلف با استفاده از نرم افزار Image J انجام شد.

به منظور تایید حضور نانوذرات TiO_2 در ساختار نانوالیاف PAN، آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (Fourier Transform Infrared Assay- AVATAR Model- Thermo company- USA) در بازه 400 تا 4000 cm^{-1} انجام شد. الگوی حاصل از آنالیز FTIR هر ماده، حاوی پیک هایی است که به دلیل وجود گروه های عاملی و پیوند های شیمیایی خاص آن ماده، منحصر به فرد است.

بررسی میزان حفاظت نانوالیاف تهیه شده در برابر تابش فرابنفش

جهت بررسی میزان حفاظت نانوالیاف در برابر تابش UV از آنالیز طیف سنجی UV-VIS انعکاسی نمونه جامد (Ultraviolet – Visible Spectrometer-)



شکل ۱. تصاویر SEM تهیه شده از نانوالیاف به ترتیب: A پلی آکریلونیتریل، B پلی آکریلونیتریل / نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱٪، C پلی آکریلونیتریل / نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۵٪، D پلی آکریلونیتریل / نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱۰٪، E پلی آکریلونیتریل / نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱۵٪

جدول ۲. میانگین قطر نانوالیاف الکترورسی شده

نمونه نانوالیاف الکترورسی شده	انحراف معیار \pm میانگین (nm)
PAN	۱۹۰/±۶۶۳ ۷۶/۲۸
PAN/TiO ₂ (%1)	۱۸۶/±۵۴۶ ۵۲/۴۱
PAN/TiO ₂ (%5)	۱۹۹/±۷۹ ۳۰/۹۷
PAN/TiO ₂ (%10)	۲۱۸/±۱۸۳ ۸۱/۹۹
PAN/TiO ₂ (%15)	۱۹۰/±۹۳۵ ۷۴/۸۴

گروه های عاملی در نانوالیاف به منظور اطمینان از حضور TiO₂ در ساختار نانوالیاف در شکل ۲ ارائه شده است.

بررسی میزان حفاظت نانوالیاف تهیه شده در برابر تابش فرابنفش

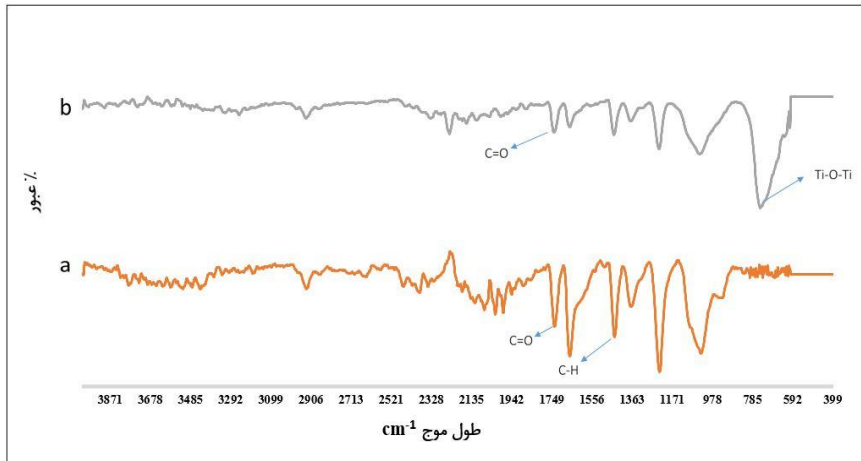
جهت تعیین و بررسی میزان حفاظت نانوالیاف تهیه شده در برابر تابش UV، از آنالیز اسپکتروفوتومتری در طول موج ۲۹۰ تا ۴۰۰ نانومتر استفاده گردید. نتایج حاصل از آنالیز به روش اسپکتروفوتومتری در شکل ۳ نشان داده شده است.

با درصد های مختلفی از نانوذرات TiO₂ بارگذاری شده بر آن در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود کلیه نانوالیاف بدون بید (bead) بوده و به تدریج با اضافه شدن مقادیر بیشتری از نانوذرات TiO₂ میانگین قطر الیاف افزایش یافته است.

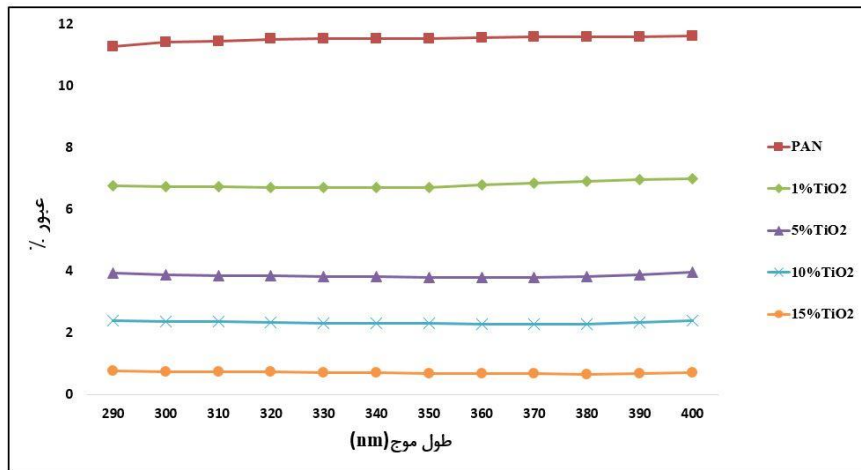
جدول شماره ۲ میانگین قطر نانوالیاف تهیه شده را نمایش می دهد.

طیف سنجی FTIR

نتایج تجزیه و تحلیل شیمیایی FTIR، برای توصیف



شکل ۲. طیف FTIR به دست آمده از نانوالیاف (a) پلی آکریلونیتریل و (b) پلی آکریلونیتریل / نانوذرات دی اکسید تیتانیوم



شکل ۳. درصد عبور تابش فرابنفش از نمونه های مختلف نانوالیاف الکترورسی شده

جدول ۳. میزان حفاظت ایجاد شده در برابر تابش فرابنفش در هر نمونه از نانوالیاف

دسته حفاظت	UPF	متوسط درصد عبور	نمونه نانوالیاف
نمونه ی شاهد			
قابل اعتماد نیست	۸/۷۲	۱۱/۵۳	PAN
نمونه حاوی TiO ₂			
حفاظت خوب	۱۵/۰۱	۶/۶۵	TiO ₂ %1
حفاظت خیلی خوب	۲۶/۷۱	۳/۷۵	TiO ₂ %5
حفاظت عالی	۴۲/۳۱	۲/۳۳	TiO ₂ %10
حفاظت عالی	۱۳۳/۳۴	۰/۷۱	TiO ₂ %15

فاکتور حفاظت فرابنفش (UPF) محاسبه شده، نشان می دهد.

جدول ۳ متوسط درصد عبور تابش UV و میزان حفاظت ایجاد شده در نانوالیاف تهیه شده را با توجه به

جای گرفته و قابل مشاهده نباشند. همچنین در نقاطی از الیاف به دلیل عدم وجود ذرات، شاهد ضخامت کمتر و سطح ملایم (smooth) و صاف هستیم در حالی که در نقاط بارگذاری شده توسط نانوذره، سطح الیاف به صورت سخت و غیریکنواخت با ضخامت بیشتر مشاهده می شود (۳۲). سخت و غیریکنواخت بودن سطح این نانوالیاف نشان از حضور نانوذرات TiO₂ در درون و سطح الیاف دارد. این بخش از مشاهدات با مطالعه Lee (۲۰۰۸) که با هدف ارزیابی خصوصیت حذف فوتوکاتالیستی بستر حاوی TiO₂ صورت گرفته، مشابهت دارد (۳۳). از طرفی از تصاویر تهیه شده می توان در مورد نمونه شاهد (نانوالیاف PAN بدون نانوذرات TiO₂) بیان نمود که در مقایسه با سایر نمونه ها، این نانوالیاف سطح صاف و یکنواخت تری دارند که با مطالعات Lee و همکاران (۲۰۰۵) (۳۴) و نیز Wan (۲۰۰۷) (۳۵) مطابقت دارد و سطح صاف الیاف عدم وجود ذرات در سطح آن ها را تایید می کند. عدم وجود گره در بیشتر الیاف به دست آمده را می توان به بهینه بودن شرایط آماده سازی محلول الکتروریسی و نیز شرایط دستگاهی انجام الکتروریسی نسبت داد.

شکل ۲ طیف FTIR به دست آمده از نانوالیاف PAN و نانوالیاف TiO₂/PAN به منظور هر نوع تغییر در الگوی عبور را نشان می دهد. حضور باند C-N در ۱۰۳۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی، باند C-H در ۱۲۳۰ و ۱۴۴۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش گروه آلیفاتیک، باند C-CH در ۱۳۶۶ cm⁻¹، ساختارهای غیراشباع مربوط به گروه imine در ۱۶۶۱ cm⁻¹، باند C=O در ۱۷۳۴ cm⁻¹، گروه نیتریل در ۲۳۸۳ cm⁻¹ و گروه CH و OH در ۲۹۲۷ cm⁻¹ و ۳۴۳۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی، وجود PAN را در ساختار نانوالیاف اثبات می کند (۳۶-۳۹). برای نانوالیاف حاوی TiO₂، پیک هایی در بازه ۵۵۰ تا ۸۵۰ ظاهر شد که حضور نانوذرات TiO₂ را در نانوالیاف اثبات می کند. پیدایش این پیک ها به علت باندهای کششی Ti-O-Ti می باشد (۳۹). نتایج به دست آمده با یافته های مقالات مشابه همخوانی دارد و نشان می دهد که نانوذرات TiO₂ به صورت موفق آمیزی

در این مطالعه امکان سنجی تولید نانوالیاف الکتروریسی شده PAN/TiO₂ با خاصیت حفاظتی در برابر تابش UV بررسی و اثر بارگذاری نانوذرات TiO₂ در بهبود خاصیت حفاظتی الیاف پلیمری در برابر تابش UV مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در نتایج به دست آمده از تصاویر SEM و نیز میانگین قطر نانوالیاف (شکل ۱) قابل مشاهده است، با توجه به اینکه بارگذاری نانوذرات در هر بخش از نانوالیاف منجر به افزایش ضخامت می شود، می توان دریافت که با افزایش میزان درصد وزنی نانوذرات TiO₂ در نانوالیاف، قطر الیاف افزایش یافته است. نتیجه حاصل با یافته های مطالعه kedem (۲۰۰۵) و نیز Ji (۲۰۱۳) همخوانی داشته (۲۸،۲۹) اما با نتایج حاصل از مطالعه seyam در سال ۲۰۱۳ که مغایرت دارد. در مطالعه مذکور مشاهده گردید که با افزودن نانوذرات TiO₂ به محلول پلیمری رسانایی الکتریکی آن افزایش یافته و به دنبال آن قطر الیاف کاهش می یابد (۳۰). در مطالعه حاضر نیز در نمونه با غلظت ۱۵٪ از نانوذرات، قطر نانوالیاف نسبت به نمونه های با غلظت کمتر کاهش داشته است. علت این کاهش قطر را می توان اثر افزایش رسانایی الکتریکی و نیز اثر غلظت بسیار بالای نانوذرات در این نمونه بر ایجاد مورفولوژی نامنظم و غیریکنواخت نانوالیاف دانست. سایز کوچک نانوذرات TiO₂ منجر به افزایش نسبت سطح به حجم و افزایش انرژی سطحی شده که این امر تمایل ذرات را در تجمع و تشکیل توده افزایش می دهد (۳۱). بنابراین با توجه به بالا بودن غلظت نانوذرات در این نمونه به نظر می رسد نانوذرات به طور کامل در محلول پلیمری دیسپرس (پخش) نگردیده و منجر به ایجاد توده هایی از نانوذرات در برخی نقاط بستر الکتروریسی شده و بدین ترتیب میانگین قطر الیاف کاهش یافته است. با توجه به شکل ۱ در برخی از نانوالیاف بارگذاری شده با TiO₂، نانوذرات به طور واضح قابل مشاهده نیستند. علت این امر را می توان به اختلاط (دیسپرس) کامل نانوذرات در محلول پلیمری نسبت داد که سبب گردیده برخی از نانوذرات در ساختار نانوالیاف

این فرایند چگونگی عملکرد نانوذرات TiO_2 را در جذب تابش UV بیان می کنند (۴۲). با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول ۳ می توان دید که با بارگذاری نانوذرات TiO_2 بر روی نانوالیاف PAN در غلظت های بالاتر از ۱٪ می توان به خاصیت حفاظتی در برابر تابش UV در این الیاف با توجه به استاندارد AS/NZ 4399:1996 دست یافت. مشابه با نتایج به دست آمده Dadvar و همکارانش نیز ایجاد خاصیت حفاظت در برابر تابش UV را بر طبق همین استاندارد از طریق بارگذاری نانوذرات TiO_2 بر روی نانوالیاف تایید کردند (۴۳).

نتیجه گیری

نانوالیاف پلیمری PAN بارگذاری شده با نانوذرات TiO_2 با هدف حفاظت در برابر تابش فرابنفش تهیه و خصوصیات ریخت شناسی، ساختار شیمیایی و میزان حفاظت در برابر تابش UV مورد مطالعه قرار گرفت. با وجود بالا بودن درصد وزنی نانوذرات TiO_2 ، این نانوذرات به طور موفقیت آمیز با استفاده از روش الکتروریسی بر روی نانوالیاف بارگذاری شده و نانوالیاف حاصل دارای مورفولوژی مطلوب و بدون بید بوده و مشاهده گردید که با افزایش درصد وزنی نانوذرات، قطر الیاف افزایش یافته و نیز میزان خاصیت حفاظتی آن در برابر تابش UV بیشتر می شود. با استناد به استاندارد AS/NZ 4399:1996 میزان حفاظت نانوالیاف الکتروریسی شده در دسته های خوب و خیلی خوب در غلظت های پایین (۱ و ۵٪) و نیز حفاظت عالی در غلظت های بالاتر (۱۰ و ۱۵٪) به دست آمد. تمامی نتایج نشان دهنده تولید موفق نانوالیاف محافظ در برابر تابش فرابنفش با بارگذاری نانوذرات TiO_2 می باشد که می تواند جهت محافظت شاغلین در معرض تابش فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد.

بر روی نانوالیاف بارگذاری شده اند. با توجه به شکل ۳ و جدول ۳، نمونه ی نانوالیاف PAN فاقد نانوذرات TiO_2 دارای درصد عبور بالایی می باشند. با افزودن نانوذرات، درصد عبور به میزان قابل توجهی کاهش یافته است. با افزایش غلظت نانوذره، درصد عبور با اختلاف زیادی کاهش و در غلظت ۱۵٪ به نزدیک صفر رسیده است ($PAN < ۱\% < ۵\% < ۱۰\%$). با توجه به اینکه با افزایش غلظت نانوذرات، میزان بارگذاری آن نیز بر روی الیاف افزایش یافته است در نتیجه عبور تابش UV کاهش یافته است. این روند کاهش عبور تابش UV تاثیر حضور نانوذرات TiO_2 را در کاهش این تابش بیان می کند. مواد بلوکه کننده ی تابش فرابنفش دسته ای از مواد آلی و معدنی را در بر می گیرد که نانوذرات TiO_2 به عنوان بلوکه کننده معدنی منجر به کاهش تابش UV از طریق مکانیسم جذب و پراکندگی می شوند (۲۳). با اینکه پراکندگی فوتون های UV به دلیل بالا بودن ضریب شکست نانوذرات TiO_2 رخ می دهد اما مکانیسم عمده در کاهش این تابش پدیده جذب است (۴۰). در حقیقت، خاصیت جذب تابش UV یکی از ویژگی های طبیعی TiO_2 است که با تئوری باند (solid band theory) قابل توجیه است (۴۱). اختلاف تراز انرژی باند ظرفیت و و باند هدایت در نانوذرات TiO_2 زیاد است. این اختلاف در اشکال مختلف TiO_2 (آناناز و روتابل) بین ۳ تا ۳/۲ الکترون ولت است. هنگامی که تابشی با انرژی مساوی یا بالاتر از این اختلاف تراز به نانوذرات TiO_2 تابانده شود، الکترون ها انرژی این تابش را جذب کرده و در اثر برانگیختگی به تراز بالاتر می روند و منجر به ایجاد الکترون های آزاد و حفره (لایه ظرفیت بدون الکترون) می شود. این الکترون های برانگیخته و حفره ها با دیگر الکترون ها و حفره ها ترکیب می شوند.

REFERENCES

- 1 Ranjan Das BJTOTJ. UV radiation protective clothing. *Open Textile Journal*. 2010;3(1).
- 2 Tian M, Hu X, Qu L, Du M, Zhu S, Sun Y, et al. Ultraviolet protection cotton fabric achieved via layer-by-layer self-assembly of graphene oxide and chitosan. *Applied Surface Science*. 2016;377:141-8.
- 3 Grifoni D, Bacci L, Di Lonardo S, Pinelli P, Scardigli A, Camilli F, et al. UV protective properties of cotton and flax fabrics dyed with multifunctional plant extracts. *Dyes and Pigments*. 2014;105:89-96.
- 4 Mavrić Z, Tomšič B, Simončič BJT. Recent Advances in the Ultraviolet Protection Finishing of Textiles. *Tekstilec*. 2018;61(3).
- 5 Barnes PW, Williamson CE, Lucas RM, Robinson SA, Madronich S, Paul ND, et al. Ozone depletion, ultraviolet radiation, climate change and prospects for a sustainable future. *Nature Sustainability*. 2019;2(7):56979.
- 6 González S, Fernández-Lorente M, Gilaberte-Calzada YJCid. The latest on skin photoprotection. *Clinics in dermatology*. 2008;26(6):614-26.
- 7 Gambichler T, Laperre J, Hoffmann KJotEAoD, Venereology. The European standard for sun-protective clothing: EN 13758. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 2006;20(2):125-30.
- 8 Sahranavard Y, Karami M, Kalantary SJSp, prevention i. The effect of eye protection equipment on protection of workers against Ultraviolet and Infrared Radiations. *Safety promotion and injury prevention*. 2015;3(2):91-6.
- 9 Xin JH, Daoud W, Kong YJTRJ. A new approach to UV-blocking treatment for cotton fabrics. *Textile Research Journal*. 2004;74(2):100-97
- 10 Lee SJF, Polymers. Developing UV-protective textiles based on electrospun zinc oxide nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*. 2009;10(3):295-301.
- 11 Saraiya M, Glanz K, Briss PA, Nichols P, White C, Das D, et al. Interventions to prevent skin cancer by reducing exposure to ultraviolet radiation: a systematic review. *American journal of preventive medicine*. 2004;27(5):422-66.
- 12 Lee SJJoaps. Multifunctionality of layered fabric systems based on electrospun polyurethane/zinc oxide nanocomposite fibers. *Journal of applied polymer science*. 2009;114(6):3652-8.
- 13 Kalantary S, Jahani A, Jahani R. MLR and Ann Approaches for prediction of Synthetic/natural Nanofibers Diameter in the Environmental and Medical Applications. *Scientific Reports*. 2020 May 15;10(1):1-0.
- 14 Kalantary S, Golbabaie F, Latifi M, Shokrgozar M A, Yaseri M. Assessment of Electrospinning Antioxidant Nanofibers in Skin Exposure to Oxidative Stress. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2020; 30 (186) :68-79
- 15 Becheri A, Dürr M, Nostro PL, Baglioni PJoNR. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles: application to textiles as UV-absorbers. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008;10(4):679-89.
- 16 Zhang Z, Zhang F, Jiang X, Liu Y, Guo Z, Leng JJE, et al. Electrospinning and microwave absorption of polyaniline/polyacrylonitrile/multiwalled carbon nanotubes nanocomposite fibers. *Fibers and Polymers*. 2014;15(11):2290-6.
- 17 Kalantary S, Jahani A, Pourbabaki R, Beigzadeh ZJRa. Application of ANN modeling techniques in the prediction of the diameter of PCL/gelatin nanofibers in environmental and medical studies. *RSC advances*. 2019;9(43):24858-74.
- 18 Kalantary S, Golbabaie F, Latifi M, Shokrgozar MA, Yaseri MJJon, nanotechnology. Feasibility of Using Vitamin E-Loaded Poly (ε-caprolactone)/Gelatin Nanofibrous Mat to Prevent Oxidative Stress in Skin. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2020;20(6):3554-62.
- 19 Tao X, Hu C, Xu Z, Zhu M, Xie M, Li Y, et al. Development and antiultraviolet properties of epoxidized styrene-butadiene-styrene nanofibers loaded with nanometer titania dioxide. *Journal of Industrial Textiles*. 2017;46(8):1715-24.
- 20 Kalantary S, Golbabaie F, Latifi M, Shokrgozar MA, Yaseri MJSAS. Evaluation resistance levels of the PCL/Gt nanofiber mats during exposure to PAHs for use in the occupational setting. *SN Applied Sciences*. 2019;1(9):1042.
- 21 Zhang H, Millington KR, Wang XJpd, stability. The photostability of wool doped with photocatalytic titanium dioxide nanoparticles. *Polymer degradation and stability*. 2009;94(2):278-83.
- 22 Paul R, Bautista L, De la Varga M, Botet JM, Casals E, Puntès V, Marsal F. Nano-cotton fabrics with high ultraviolet protection. *Textile Research Journal*. 2010 Mar;80(5):454-62.
- 23 Yang H, Zhu S, Pan NJJoAPS. Studying the mechanisms

- of titanium dioxide as ultraviolet-blocking additive for films and fabrics by an improved scheme. *Journal of Applied Polymer Science*. 2004;92(5):3201-10.
- 24 Monteiro-Riviere NA, Wiench K, Landsiedel R, Schulte S, Inman AO, Riviere JE. Safety evaluation of sunscreen formulations containing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in UVB sunburned skin: an in vitro and in vivo study. *Toxicological Sciences*. 2011 Sep 1;123(1):264-80.
- 25 Nataraj S, Yang K, Aminabhavi TJP. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review. *Progress in polymer science*. 2012;37(3):487-513.
- 26 Gambichler T, Laperre J, Hoffmann K. The European standard for sun-protective clothing: EN 13758. *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology*. 2006 Feb;20(2):125-30.
- 27 AS/NZS 4399: 1996. Sun Protective Clothing—Evaluation and Classification.
- 28 Kedem S, Schmidt J, Paz Y, Cohen YJL. Composite polymer nanofibers with carbon nanotubes and titanium dioxide particles. *Langmuir*. 2005;21(12):5600-4.
- 29 Ji BC, Bae SS, Rabbani MM, Yeum JH. Photocatalytic Activity of Electrospun PAN/TiO₂ Nanofibers in Dye Photodecomposition. 2013 Jun;25(2):94-101.
- 30 Seyam A-FM, Won J. Development of UV protective electrospun layers for high performance fibres for high altitude applications. 2013.
- 31 Matysiak W, Tański T, Jarka P, Nowak M, Kępińska M, Szperlich PJOM. Comparison of optical properties of PAN/TiO₂, PAN/Bi₂O₃, and PAN/SbSI nanofibers. *Optical Materials*. 2018;83:145-51.
- 32 Ji BC, Bae SS, Rabbani MM, Yeum JHJ. Photocatalytic Activity of Electrospun PAN/TiO₂ Nanofibers in Dye Photodecomposition. 2013;25(2):94-101.
- 33 Im JS, Kim MI, Lee Y-SJML. Preparation of PAN-based electrospun nanofiber webs containing TiO₂ for photocatalytic degradation. *Materials Letters*. 2008;62(21-22):3652-5.
- 34 Ra EJ, An KH, Kim KK, Jeong SY, Lee YHJCL. Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper. *Chemical Physics Letters*. 2005;413(1-3):188-93.
- 35 Wan YQ, He JH, Yu JYJPI. Carbon nanotube-reinforced polyacrylonitrile nanofibers by vibration-electrospinning. *Polymer International*. 2007;56(11):1367-70.
- 36 Mohamed A, Yousef S, Abdelnaby MA, Osman T, Hamawandi B, Toprak MS, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes and enhanced mechanical properties of PAN/CNTs composite nanofibers. *Separation and Purification Technology*. 2017;182:219-23.
- 37 Akhtar MS, Li ZY, Park DM, Oh DW, Kwak D-H, Yang O-BJEa. A new carbon nanotubes (CNTs)-poly acrylonitrile (PAN) composite electrolyte for solid state dye sensitized solar cells. *Electrochimica acta*. 2011;56(27):9973-9.
- 38 Karim SA, Mohamed A, Abdel-Mottaleb M, Osman T, Khattab AJJoA, Compounds. Visible light photocatalytic activity of PAN-CNTs/ZnO-NH₂ electrospun nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;772:650-5.
- 39 Su J, Yang G, Cheng C, Huang C, Xu H, Ke QJoc, et al. Hierarchically structured TiO₂/PAN nanofibrous membranes for high-efficiency air filtration and toluene degradation. *Journal of colloid and interface science*. 2017;507:386-96.
- 40 Radetić MJJoP, Reviews PCP. Functionalization of textile materials with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2013;16:62-76.
- 41 Montazer M, Seifollahzadeh SJB, photobiology. Enhanced self-cleaning, antibacterial and UV protection properties of nano TiO₂ treated textile through enzymatic pretreatment. *Photochemistry and photobiology*. 2011;87(4):877-83.
- 42 Paul R, Bautista L, De la Varga M, Botet JM, Casals E, Puntos V, et al. Nano-cotton fabrics with high ultraviolet protection. *Textile Research Journal*. 2010;80(5):454-62.
- 43 Dadvar S, Tavanai H, Dadvar H, Morshed M, Ghodsi FEJJos-gs, technology. UV-protection and photocatalytic properties of electrospun polyacrylonitrile nanofibrous mats coated with TiO₂ nanofilm via sol-gel. *Journal of sol-gel science and technology*. 2011;59(2):269-75.