

## مقدمه‌ای بر عمل‌آوری با تابش فرابنفش/ازن و کاربرد آن در مهندسی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری

فرناز السادات فتاحی<sup>۱</sup>، سید احمد موسوی شوشتری<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، صندوق پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶.

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۹/۲۲ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۹/۰۹/۳۰

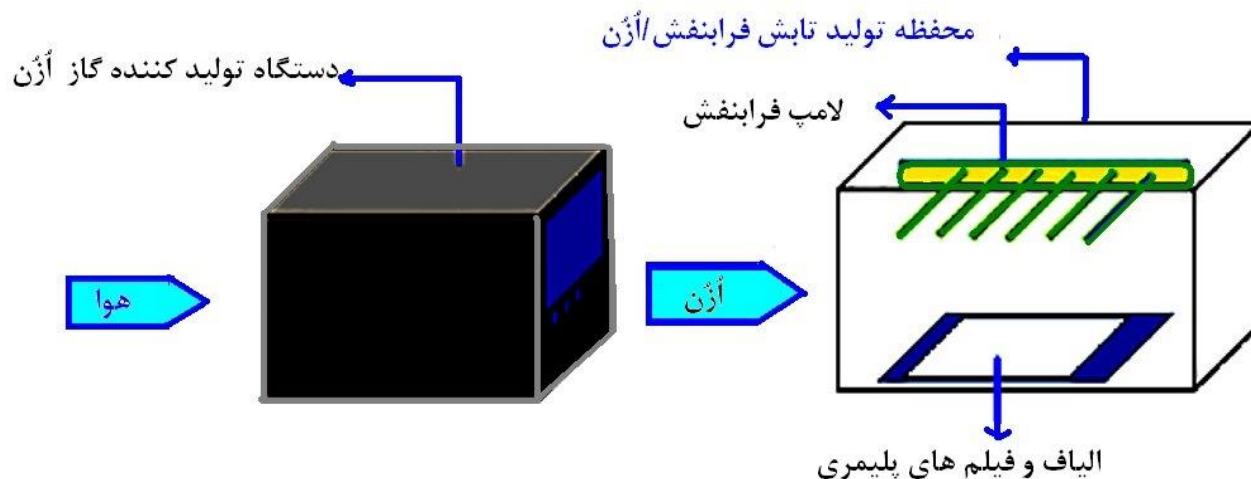
### چکیده

تابش فرابنفش/ازن فناوری سریع و سازگار با محیط زیست برای اصلاح خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری می‌باشد. در این مقاله ضمن معرفی عمل‌آوری تابش فرابنفش/ازن و عوامل مهم این پروسه، سازوکار عملکرد این فرآیند از جنبه‌های گوناگون (شیمیایی و فیزیکی) بررسی شده است. شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد بر سطح (به دلیل فعل و انفعالات نورشیمیایی) و ایجاد زبری‌های سطحی (به دلیل اثر اچ فیزیکی)، دو عامل کلیدی در مهندسی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری توسط تابش فرابنفش/ازن می‌باشند. در ادامه، موارد کاربرد عمل‌آوری تابش فرابنفش/ازن روی الیاف و فیلم‌های پلیمری به اجمال بیان شده و به عنوان مطالعه موردی، پژوهش‌های انجام شده درباره اصلاح خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری به کمک این فناوری بحث و بررسی شده است. این عمل‌آوری می‌تواند سبب افزایش عمق رنگرزی بر الیاف شود. همچنین، از تابش فرابنفش/ازن برای بهبود خواص ضدالکتريسيته و آب‌دوستی الیاف و فیلم‌های پلیمری استفاده شده که در این مرور نتایج پژوهش‌های مزبور نیز بررسی شده است.

### واژه‌های کلیدی

تابش فرابنفش/ازن، مهندسی سطح، الیاف، سازگار با محیط زیست، آنالیز سطح.

### چکیده تصویری



## An Introduction to UV/Ozone Treatment and Its Applications in the Surface Engineering of Polymeric Fibers and Films

Farnaz-sadat Fattahi<sup>1</sup>, Seyed Ahmad Mousavi Shoshtari\*<sup>2</sup>

1- Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P. O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran.

2- Department of Textile Engineering, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

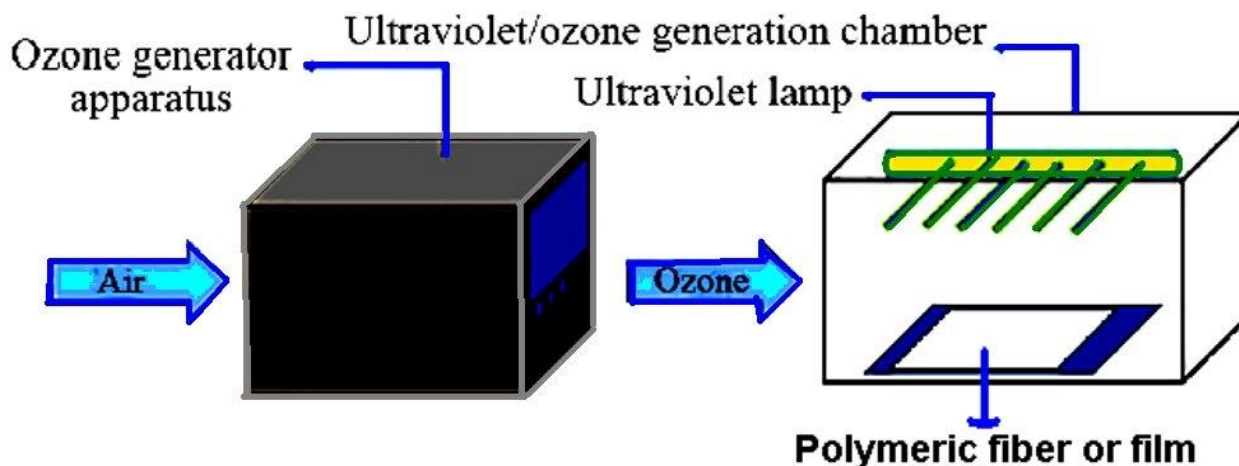
### Abstract

UV/Ozone treatment is a fast and environmentally friendly technique for surface modification of polymeric fibers and films. In this study, UV/Ozone treatment and important factors of this method are introduced and the mechanism of this process has been investigated from various aspects (chemical and physical). The formation of free radicals on the surface (due to photochemical interactions) and the formation of surface roughness (due to the effect of physical etching) are two key factors in the surface engineering of polymeric fibers and films by UV/Ozone irradiation. Furthermore, the applications of UV/Ozone treatment on polymeric fibers and films are briefly stated and as a case study, the researchers are discussed on modification of the surface properties of polymeric fibers and films via this method. This treatment can increase the dyeing depth of the fibers. Also, UV/Ozone treatment has been used to improve the antistatic and hydrophilic properties of polymeric fibers and films, and the results of these studies have been reviewed in this review.

### Keywords

UV/Ozone irradiation, Surface engineering, Fibers, Ecofriendly, Surface Analysis.

### Graphical abstract



## ۱- مقدمه

فناوری، بدون تولید آلودگی و بدون نیاز به محیط آبی می‌باشد. فرآیند تابش فرابنفش/ازن یک روش پراکنده و نویدبخش برای اصلاح سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری می‌باشد [۱۶-۱۴]. به همین دلیل در این مقاله مروری، توصیف مختصری درباره اصلاح خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری توسط تابش فرابنفش/ازن ارائه خواهد شد. همچنین پژوهش‌های نوین در این موضوع به طور خلاصه مرور می‌شود.

### ۳- سازوکار شیمیایی اصلاح سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری با تابش فرابنفش/ازن

تابش الیاف و فیلم‌های پلیمری توسط یک منبع تابش، بر اساس شرایط تابش و طبیعت شیمیایی پلیمر تغییراتی در خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها ایجاد می‌نماید [۱۷]. تابش فرابنفش/ازن در حقیقت یک فرآیند اکسید شدن است که می‌تواند مولکول‌های سطح مورد تابش را تهییج نماید [۱۹، ۱۸]. تابش فرابنفش پتانسیل قابل توجهی برای اصلاح نور شیمیایی<sup>۳</sup> پلیمرها دارد [۲۰]. انرژی فوتون تابش فرابنفش، برای ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار بسیاری از پلیمرها کافی است. تابش فرابنفش با طول موج‌هایی از ۱۸۴ تا ۳۶۵ نانومتر به وسیله لامپ‌های زنون و یا لامپ بخار جیوه در فشار پایین تولید می‌گردد [۲۳-۲۱].

در فرآیند تابش فرابنفش/ازن از یک لامپ جیوه فشار پایین در یک محفظه شامل هوا با فشار اتمسفر، استفاده می‌شود. نور خروجی از لامپ جیوه در طول موج ۱۸۴/۹ نانومتر، به وسیله مولکول‌های اکسیژن موجود در هوا جذب می‌شود و این مولکول‌های تفکیک شده، اکسیژن اتمی تولید می‌کند [۲۴، ۲۵]. رادیکال‌های اکسیژن به آسانی با اکسیژن مولکولی واکنش خواهند داد و مولکول ازن تولید می‌گردد. هم‌زمان نور خروجی از لامپ جیوه در طول موج ۲۵۳/۷ نانومتر، توسط مولکول‌های ازن جذب می‌گردد که باعث نورکافت<sup>۴</sup> این مولکول‌ها می‌شود و ازن به رادیکال‌های اکسیژن با قدرت واکنش‌پذیری بسیار بالا با طول عمر کوتاه و اکسیژن مولکولی تفکیک می‌گردد [۲۶، ۲۷]. (نورکافت در علم شیمی عبارت است از تجزیه شیمیایی یک ماده شیمیایی به اجزای ساده‌تر آن در اثر تابش یک پرتو نور که این پرتو نور به محدوده امواج نور مرئی محدود نمی‌باشد و هر تابش موجی که حامل انرژی است می‌تواند باعث این پدیده شود [۲۸]). همان‌گونه که ازن به طور مداوم تولید و تخریب می‌شود، غلظت ثابتی از اتم‌های اکسیژن داخل محفظه تشکیل می‌گردند که به عنوان یک اکسیدکننده قوی عمل می‌نمایند [۲۹-۳۱].

از طرف دیگر شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری به عنوان عامل کلیدی در فرآیند اکسایش توسط تابش فرابنفش/ازن شناخته می‌شود. هنگامی که الیاف و فیلم‌های پلیمری در معرض پرتودهی فرابنفش قرار می‌گیرند، ابتدا مولکول‌های سطح نمونه

خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری، نقش بسیار مهمی در کیفیت نهایی محصول ایفا می‌نمایند [۱]. خواصی نظیر ساختار شیمیایی سطح، زبری، انرژی سطح، بار سطحی، تحرک گروه‌های عاملی در سطح و ساختار بلوری سطح، اهمیت ویژه‌ای در کارایی الیاف و فیلم‌های پلیمری دارند [۳، ۲]. الیاف و فیلم‌های پلیمری نیاز به ویژگی‌های چندگانه مانند جذب رطوبت، چسبندگی، هدایت الکتریکی و قابلیت چاپ دارند که این خواص ارتباط نزدیکی به خواص سطح مواد دارند [۴]. از طرفی بیشتر الیاف و فیلم‌های پلیمری که مصارف عمده‌ای را در صنعت پلیمر و نساجی دارند، خواص سطح را در حد مورد نظر دارا نیستند. به عنوان مثال پلی اولفین‌ها (الیاف) و فیلم‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن) آب‌گریز می‌باشند و به علت عدم حضور پیوندهای قطبی در زنجیر پلیمری، دارای سطحی خنثی هستند [۵، ۶].

پژوهش‌های مختلفی به منظور اصلاح خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری از طریق ایجاد و یا افزایش گروه‌های قطبی مانند کربونیل، هیدروپراکسید و کربوکسیل بر سطح این مواد انجام شده است [۸، ۷]. با ایجاد این گروه‌های عاملی و واکنش‌پذیر، انرژی سطح افزایش می‌یابد. با افزایش انرژی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری، سطوح خنثی و بی‌اثر آن‌ها بهبود یافته و قدرت واکنش‌پذیری سطح افزایش می‌یابد. در واقع توسط یون‌های پر انرژی، الکترون‌ها و فوتون‌ها، پیوندهای شیمیایی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری شکسته می‌شود، در نتیجه رادیکال‌های آزاد فعال با قدرت واکنش‌پذیری بالا بر سطح تولید می‌گردند. شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری منجر به ایجاد گروه‌های عاملی و قطبی اکسیژن‌دار بر سطح می‌شوند و انرژی سطح افزایش می‌یابد [۹-۱۱].

### ۲- روش‌های اصلاح سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری

فناوری‌های متعددی به منظور افزایش انرژی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری به کار می‌روند که شامل روش‌های شیمیایی (نظیر هالوژن‌دار کردن و پیوند زدن زنجیرهای پلیمری بر سطح مواد در فاز مایع و گاز) و روش‌های فیزیکی (نظیر کورونا<sup>۱</sup> و پلاسما<sup>۲</sup>) می‌باشند [۱۳، ۱۲].

یکی از فرآیندهای فیزیکی نوین اصلاح سطح که در کانادا و ژاپن به طور وسیعی مورد استفاده قرار می‌گیرد تابش فرابنفش/ازن<sup>۲</sup> می‌باشد. در این روش، سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری به طور هم‌زمان در معرض تابش پرتوی فرابنفش و جریان گاز ازن قرار می‌گیرد. این روش برای اصلاح سطح پلیمرهای حساس به دما و الیافی که احتمال دارد بر اثر شعله یا عملیات تخلیه‌هاله تخریب شوند، بسیار موفق عمل کرده است، به این علت که می‌تواند به طور مداوم و زیر فشار جو انجام شود. در ضمن این

<sup>3</sup> Photochemical modification

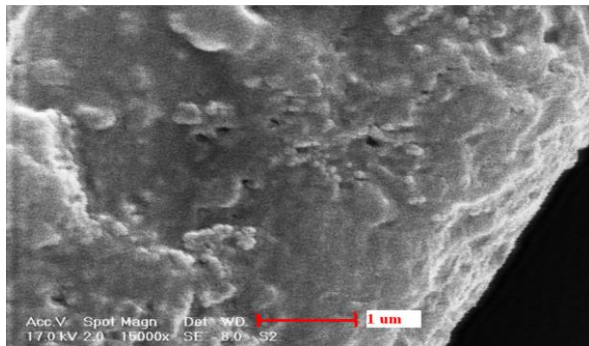
<sup>4</sup> Photolysis

<sup>1</sup> Corona

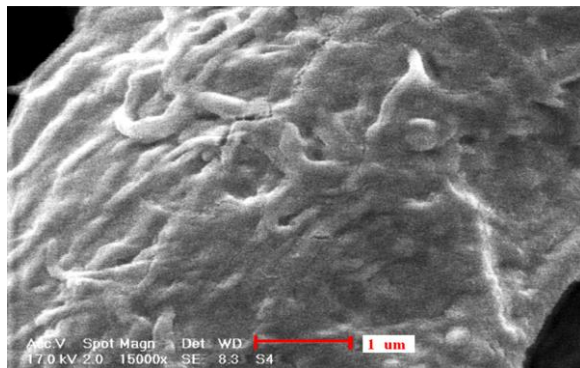
<sup>2</sup> UV/Ozone

## مقاله

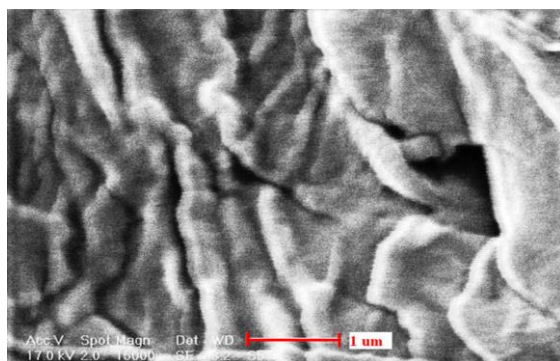
سطح مخصوص الیاف و فیلم‌های پلیمری افزایش می‌یابد و ظرفیت بیشتری برای گرفتن رطوبت از هوا فراهم می‌شود [۴۵]. از طرف دیگر زبری سطح بر طبق رابطه وزنل<sup>۳</sup>  $(\cos\theta^{\text{rough}} = r\cos\theta_0)$  بر زاویه تماس اثر می‌گذارد. که در آن  $\theta^{\text{rough}}$  زاویه تماس بر سطح یک ماده است،  $\theta_0$  زاویه تماس بر یک سطح صاف است و  $r$  زبری است (نسبت مساحت واقعی سطح به مساحت هندسی سطح).



شکل ۱- شکل‌گیری منافذ و خلل و فرج بر سطح الیاف پلی استر پس از تابش فرابنفش/ازن به مدت ۴۰ دقیقه [۳۰].



شکل ۲- ایجاد شکل قله و دره بر سطح الیاف پلی استر پس از پیش آغشته‌سازی در محلول آب مقطر و تابش فرابنفش/ازن به مدت ۴۰ دقیقه [۳۰].



شکل ۳- شکل‌گیری کانال‌های افقی با قطر نانومتری بر سطح الیاف پلی استر بعد از پیش آغشته‌سازی در محلول پراکسید هیدروژن و سدیم سیلیکات و تابش فرابنفش/ازن به مدت ۴۰ دقیقه [۳۰].

برانگیخته می‌شوند و شکست پیوندهای کووالانسی در زنجیرهای پلیمری از جمله پیوندهای کربن-کربن، و کربن-هیدروژن و کربن-اکسیژن رخ می‌دهد و رادیکال‌هایی بر سطح پلیمر تشکیل می‌شود [۳۴-۳۲]. از طرف دیگر اکسیژن اتمی و مولکول‌های ازن، اجزاء تهییج شده و واکنش پذیری هستند که از فعالیت بالایی برخوردار می‌باشند [۳۵]. این عوامل اکسنده با مولکول‌های برانگیخته و رادیکال‌های موجود بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری، واکنش می‌دهند و گروه‌های عاملی و واکنش پذیر اکسیژن‌دار، مانند کربونیل، پراکسی، اسید کربوکسیلیک، هیدروکسیل و هیدروپراکسید را روی سطح به وجود می‌آورند [۳۸-۳۶].

#### ۴- سازوکار فیزیکی اصلاح سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری با تابش فرابنفش/ازن

شکل‌شناسی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری عمل‌آوری شده با تابش فرابنفش/ازن در شرایط مختلف نشان می‌دهند که با تابش فرابنفش/ازن، تغییر شایان توجهی در شکل سطح الیاف ایجاد می‌شود، به طوری که سطح آن‌ها تخریب شده، شیارها، حفره‌ها و زبری‌هایی بر سطح آن‌ها به وجود می‌آید. این ناهمواری‌های سطحی به دلیل اثر اچ فیزیکی<sup>۱</sup> ایجاد شده به وسیله بمباران سطحی یون‌های درون محفظه می‌باشند [۴۰، ۳۹]. اچینگ<sup>۲</sup> یکی از قدیمی‌ترین روش‌های حکاکی است که در بیشتر موارد برای فلزات مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش در صنایع هوا فضا، نیمه‌هادی‌ها و چاپ مدارهای الکترونیکی کاربرد زیادی دارد. در موادی که اچ شیمیایی یا الکتروشیمیایی نتیجه بخش نیست، پدیده‌های فیزیکی را می‌توان به کار برد. اچ کردن فیزیکی دارای این مزیت است که سطح نمونه را از هر گونه پسماند شیمیایی عاری می‌نماید. از نمونه‌های مناسب برای اچ فیزیکی می‌توان به سطوح صاف الیاف و فیلم‌های پلیمری، اشاره نمود [۴۳-۴۱].

نوع تغییرات فیزیکی ایجاد شده بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری، در شرایط مختلف عمل‌آوری با تابش فرابنفش/ازن متفاوت هستند. این موضوع به دلیل تفاوت یون‌های موجود در محیط است که اثرهای اچینگ متفاوتی را ایجاد می‌نمایند. این تغییرات بیشتر به شکل حفره، منفذ و خلل و فرج می‌باشند (شکل ۱) [۴۴، ۳۰].

در برخی موارد لایه سطحی الیاف و فیلم‌های پلیمری به صورت ناهمگن در هم شکسته می‌شود و شکل قله و دره به وجود می‌آید (شکل ۲) [۳۰]. در مواردی نیز تغییرات سطح نمونه‌ها با ایجاد کانال‌هایی افقی می‌باشند که قطری با ابعاد نانومتری دارند و به صورت یکنواخت روی سطح پخش شده‌اند (شکل ۳) [۳۰].

تغییرات فیزیکی ایجاد شده روی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری باعث افزایش دسترسی مولکول‌های آب به الیاف و فیلم‌های پلیمری می‌شود و نفوذ رطوبت به درون ساختار الیاف تسهیل می‌گردد. به این دلیل که

<sup>۱</sup> Physical Etching

<sup>۲</sup> Etching

<sup>۳</sup> Wenzel Equation

جسبندگی سطح، قابلیت رنگرزی با رنگزاهای کاتیونی، زبری سطح، هدایت الکتریکی و قابلیت ایجاد پیوندهای شیمیایی<sup>۳</sup> بهبود می‌یابند. در ادامه خلاصه‌ای از پژوهش‌های انجام شده در این حوزه بررسی می‌شوند. در جدیدترین پژوهش برای اصلاح سطح الیاف پلی‌استر، از تابش فرابنفش/ازن روی نمونه‌های خشک و نمونه‌های پیش‌آغشته‌سازی شده با محلول‌های مختلف استفاده شد. نتایج نشان دادند پس از تابش فرابنفش/ازن، جذب رطوبت نمونه‌ها افزایش و مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد (جدول ۱). پیش‌آغشته‌سازی الیاف در محلول پراکسید هیدروژن /سدیم سیلیکات، بیشترین اثر را در بهبود خواص آب‌دوستی الیاف پلی‌استر نشان دادند [۳۰].

در پژوهشی متفاوت از تابش فرابنفش/ازن به منظور افزایش جسبندگی سطح الیاف پلی اتیلن با وزن مولکولی فوق سنگین استفاده شد. جسبندگی سطحی<sup>۳</sup> الیاف پس از عمل‌آوری با استفاده از آزمایش بیرون‌کشیدگی<sup>۴</sup> بررسی شد. نتایج آزمایش نشان دادند که بیشینه نیروی بیرون‌کشیدگی الیاف پس از ۶ ساعت دمش گاز ازن از ۴۰ نیوتن به ۶۱ نیوتن افزایش می‌یابد [۵۱].

در سال ۲۰۲۰، از تابش فرابنفش/ازن برای بهبود آب‌دوستی و افزایش انرژی سطح فیلم‌های پلی وینیلیدین فلئورید تری فلئورو اتیلن<sup>۵</sup> استفاده شده است. تغییرات انرژی سطح فیلم بر حسب زمان تابش و فاصله نمونه با منبع تابش در جدول ۲ مشاهده می‌شود [۵۲].

جدول ۱- مقدار رطوبت محتوی الیاف پلی‌استر پس از عمل‌آوری با تابش فرابنفش/ازن در شرایط مختلف [۳۰].

مقاومت الکتریکی الیاف (اهم)	رطوبت محتوی (%)	شرایط عمل‌آوری	
		زمان تابش (دقیقه)	نوع محلول پیش‌آغشته‌سازی
$5/3 \times 10^{11}$	۰/۳۲	۰	خشک
$3/0 \times 10^{11}$	۰/۳۲	۵	خشک
$2/9 \times 10^{11}$	۰/۳۷	۱۰	خشک
$3/4 \times 10^{11}$	۰/۳۹	۲۰	خشک
$2/8 \times 10^{11}$	۰/۴۷	۴۰	خشک
$2/3 \times 10^{11}$	۰/۵۰	۴۰	آب مقطر
$2/4 \times 10^{11}$	۰/۵۱	۴۰	پراکسید هیدروژن
$2/2 \times 10^{11}$	۰/۵۴	۴۰	پراکسید هیدروژن /سدیم سیلیکات

هنگامی که سطح زاویه تماس کمتر از ۹۰ درجه دارد، افزایش زبری سطح زاویه تماس را کاهش می‌دهد که این امر کمک به بهبود آب‌دوستی سطح می‌نماید. از آنجایی که رطوبت شامل مولکول آب است و آب مولکولی قطبی است، بنابراین هدایت الکتریکی الیاف و فیلم‌های پلیمری با افزایش جذب رطوبت بهبود می‌یابد. همچنین به علت ایجاد زبری و ناهمواری‌های سطحی، سرعت پراکنده شدن الکتریسیته ساکن در هوا افزایش می‌یابد. در مورد مواد رسانا مانند فلزات شارژ الکتریکی به مناطق دیگری هدایت می‌شود و وارد هوا می‌گردد. اما در مورد الیاف نساجی که ذاتا نارسا هستند، الکتریسیته ساکن ایجاد شده برای مدت زمان طولانی بر سطح باقی خواهد ماند که به موجب آن مشکلات جدی به وجود خواهد آمد. از آنجایی که مولکول آب قطبی است در نتیجه الکتریسیته ساکن موجود بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری، راحت‌تر تخلیه می‌شود. بهبود آب‌دوستی سطح، انباشتگی شارژهای الکتریکی را کاهش می‌دهد. علاوه بر آن فیلم رطوبت شکل گرفته بر سطح پارچه، در هوا تبخیر شده و هم‌زمان مقدار زیادی از الکتریسیته ساکن سطح پارچه را تخلیه می‌نماید و مقدار آن را بر سطح الیاف کاهش می‌دهد و باعث افزایش هدایت الکتریکی می‌شود [۳۴، ۴۶].

## ۵- مزایای فرآیند تابش فرابنفش/ازن

مزایای متعددی برای فرآیند تابش فرابنفش/ازن به منظور اصلاح سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری وجود دارد که در ادامه بیان می‌شوند.

- تابش فرابنفش/ازن محصول جانبی آلوده تولید نمی‌کند و یک فرآیند سازگار با محیط‌زیست می‌باشد<sup>۱</sup> [۴۷].
- تابش فرابنفش/ازن روشی موثر برای از بین بردن انواع آلودگی از سطح می‌باشد (از این روش برای حذف آلودگی‌های آلی از موادی شامل سیلیکون، نیتريدسیلیکون، شیشه، کوآرتز، فلزات و پلیمرهای مختلف استفاده می‌شود) [۴۴، ۴۸].
- با توجه به مسئله بحران آب و کمبود منابع آب، این فرآیند خشک حائز اهمیت می‌باشد.
- از آنجایی که تابش فرابنفش/ازن در مدت زمانی کوتاه قادر به ایجاد تغییرات مورد نظر است، قابلیت کاهش مصرف انرژی را دارد [۴۹].
- وسایل کاربردی برای تابش فرابنفش/ازن ساده و ارزان هستند [۵۰].

## ۶- مروری بر جدیدترین پژوهش‌های حوزه تابش فرابنفش/ازن

در سال‌های اخیر پژوهش پیرامون تابش فرابنفش/ازن از سرفصل‌های کاری دانشمندان بوده است. با توجه به منابع پژوهشی، این فرایند برای اصلاح خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری مختلف به کار گرفته شده است که بر اثر آن خواصی نظیر آب‌دوستی، انرژی سطح، قابلیت چاپ،

<sup>3</sup> Bond ability

<sup>3</sup> Interfacial adhesion

<sup>4</sup> H pull-out testing

<sup>5</sup> Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene)

<sup>1</sup> Ecofriendly

جدول ۲- تغییرات انرژی سطح فیلم پلی وینیلیدین فلئوراید تری فلئورواتیلن برحسب زمان تابش و فاصله نمونه تا منبع تابش [۵۲].

انرژی سطح (میلی نیوتن بر متر)													
برحسب فاصله نمونه تا منبع تابش (میلی متر)							بر حسب زمان تابش (دقیقه)						
۹۰	۸۰	۷۰	۶۰	۵۰	۴۰	۳۰	۱۲	۱۰	۸	۶	۴	۲	۰
۴۲	۴۳	۴۵	۴۶	۴۷	۴۸	۵۰	۵۸	۵۷	۵۴	۴۲	۴۱	۳۸	۲۸

پلی پروپیلن را می‌توان توسط تابش فرابنفش/ازن افزایش داد. همچنین تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی تغییرات آشکار ایجاد شده در ریخت‌شناسی سطح را نشان دادند [۶۰].

از تابش فرابنفش/ازن به منظور تغییر ساختار بلورین سطح فیلم‌های نازک هیدروکسی پروپیل سلولز<sup>۷</sup> استفاده شد. نتایج نشان دادند که تابش فرابنفش/ازن به مدت ۲ ساعت شاخص بلوری شدن<sup>۸</sup> فیلم‌ها را به میزان ۷۱/۴٪ کاهش می‌دهد (جدول ۵) [۶۱]. در جدول ۵ درصد تغییر شاخص بلوری شدن از رابطه ۱ به دست می‌آید.

$$\Delta(\text{CrI})\% = \frac{(\text{CrI})_{\text{Unexposed}} - (\text{CrI})_{\text{Exposed}}}{\text{CrI}_{\text{Unexposed}}} \times 100 \quad (1)$$

تابش فرابنفش/ازن بر فیلم‌های متا آرامید علاوه بر اعطای خاصیت آبدوستی و افزایش انرژی سطحی که مربوط به افزودن گروه‌های قطبی مانند کربونیل و هیدروکسیل بر سطح است، باعث افزایش قابلیت رنگرزی فیلم‌ها با مواد رنگزای کاتیونی می‌گردد. این امر مربوط به ایجاد گروه‌های آنیونی و قطبی بر سطح فیلم می‌باشد که به عنوان مکان‌های رنگرزی<sup>۹</sup> عمل نموده اند. در واقع پتانسیل سطحی منفی ایجاد شده بر سطح فیلم‌های عمل شده باعث ایجاد برهم‌کنش‌های الکترو استاتیک قوی‌تر با مواد رنگزای کاتیونی نسبت به نمونه‌های عمل نشده است. علاوه بر این مشاهده شد انعکاس فیلم‌های عمل‌آوری شده در مناطق پایین طول موج طیف مرئی کاهش یافته است. این امر به علت تداخل تخریبی<sup>۱۰</sup> نور مرئی در سطح زبر ایجاد شده است [۶۲]. در کاری دیگر، روش تحلیل کمی طیف زیر قرمز تبدیل فوریه الیاف پلی لاکتیک اسید پس از تابش فرابنفش/ازن در شرایط مختلف برای بررسی تغییرات ایجاد شده در ساختار شیمیایی سطح استفاده شد. بدین منظور مساحت پیک‌های تغییر یافته اندازه گیری شدند و پیک مربوط به پیوند کربن-هیدروژن در محدوده عدد موج ۲۹۷۹-۳۵۲۸ بر سانتی‌متر به عنوان پیک مرجع انتخاب گردید، سپس با تقسیم نمودن مساحت سایر پیک‌ها به مساحت پیک مرجع و بهنجار شدن طیف‌ها، میزان تغییرات شیمیایی ساختار الیاف پس از تابش مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که تعداد پیوندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن در ساختار الیاف تغییر نمی‌یابند، اما تعداد گروه‌های عاملی اکسیژن دار (کربونیل و هیدروکسیل) افزایش قابل توجهی دارند که این امر نشان‌دهنده فرآیند اکسید شدن الیاف می‌باشد (جدول ۶).

در پژوهشی دیگر در سال ۲۰۲۰، از تابش فرابنفش/ازن برای اصلاح سطح فیلم‌های شیشه مانند کربن<sup>۱</sup> استفاده شد. نتایج نشان دادند که زبری سطح<sup>۲</sup>، انرژی سطح<sup>۳</sup>، چسبندگی و اصطکاک<sup>۴</sup> فیلم‌ها با افزایش زمان تابش، افزایش می‌یابند. تغییرات خواص بر حسب زمان تابش در جدول ۳ مشاهده می‌شود [۵۳].

در کاری متفاوت در سال ۲۰۲۰، تابش فرابنفش برای بهبود رنگرزی الیاف پشم با ماده رنگزای طبیعی کوچینال<sup>۵</sup> به کار برده شد. نتایج نشان دادند که تابش فرابنفش با ایجاد گروه‌های OH، NH<sub>2</sub>، COOH و افزایش قطبیت سطح الیاف، تأثیر مثبت بر افزایش جذب ماده رنگزا و فعل و انفعالات بین مولکول‌های مواد رنگزا و الیاف دارد [۴]. همچنین در چندین پژوهش خلاقانه در سال ۲۰۲۰، تابش فرابنفش/ازن به منظور تولید نانوفیبریل‌های سلولز از الیاف پالپ به کار رفت [۵۴، ۵۵]. گزارش شده است که تابش فرابنفش/ازن از طریق ایجاد خوردگی سطح در بهبود زبردست زبر و خواص نامطلوب کشسانی الیاف پلی تری متیلن ترفتالات مفید است [۵۶]. در مورد فیلم‌های پلی یورتان، با به کارگیری تابش فرابنفش/ازن، گروه‌های عاملی همچون کربونیل در سطح به وجود می‌آیند و چسبندگی الیاف با بستر رزین اپوکسی بهبود می‌یابد. همچنین انرژی آزاد سطح افزایش می‌یابد [۵۷].

ساکورایی<sup>۶</sup> و همکارانش [۵۸] از تابش فرابنفش/ازن به منظور اصلاح سطح فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات بهره بردند. نتایج آزمون XPS نشان دادند که با افزایش زمان تابش میزان عنصر اکسیژن در سطح فیلم افزایش می‌یابد (جدول ۴)

همچنین بیان شده است که تابش فرابنفش/ازن برای صمغ‌گیری از الیاف ابریشم روشی مناسب می‌باشد [۵۹]. دانشمندان در پژوهش متفاوتی، به منظور اصلاح سطح الیاف پلی اتیلن ترفتالات و پلی تری متیلن ترفتالات، تابش فرابنفش/ازن را در مدت زمان‌های مختلف روی الیاف به کار بردند. نتایج نشان دادند که مقادیر انعکاس الیاف عمل‌آوری شده در مناطق پایین طول موج نور مرئی مخصوصاً در طول موج ۴۰۰ نانومتر کاهش یافته است تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی نیز نشان دادند که این فرایند، زبری در ابعاد نانو بر سطح الیاف پلی اتیلن ترفتالات ایجاد نموده است [۵۶]. در پژوهشی دیگر بیان شده است که انرژی چسبندگی فیلم

<sup>1</sup> Glassy-like carbon film

<sup>2</sup> Surface roughness

<sup>3</sup> Surface energy

<sup>4</sup> Friction

<sup>5</sup> Cochineal

<sup>6</sup> Sakurai

<sup>7</sup> Hydroxypropyl methylcellulose thin films

<sup>8</sup> Crystallinity index (CrI)

<sup>9</sup> Dye site

<sup>10</sup> Destructive interference

جدول ۳- تغییرات خواص سطح فیلم‌های کربن بر حسب تغییر زمان تابش [۵۳].

زمان تابش (دقیقه)	زبری (نانومتر)	زاویه تماس (°)	انرژی سطح (میلی نیوتن بر متر)	انرژی چسبندگی (نانو نیوتن)	ضریب اصطکاک
۰	۰/۲	۶۵	۴۲/۶۷	۱۲	۰/۳۱
۲	۰/۳۵	۳۰	۶۳/۱۸	۲۸	۰/۳۷
۴	۰/۵	---	---	۵۰	۰/۴
۵	۰/۶۸	۱۲	۶۹/۷۸	۶۰	۰/۴۴
۶	۰/۸۱	---	---	۶۸	۰/۴۵
۸	۱	---	---	۸۰	۰/۴۷
۱۰	---	۵	۷۲/۵۹	۹۵	۰/۵

جدول ۴- نتایج آزمون XPS فیلم‌های پلی اتیلن ترفتالات [۵۸].

زمان تابش	درصد عنصر اکسیژن	درصد عنصر کربن
۰	۱۸	۸۲
۰/۵	۳۰	۷۰
۱	۳۲	۶۸
۲	۳۵	۶۵
۳/۵	۳۴	۶۶
۵	۳۶	۶۴

جدول ۵- تغییر شاخص بلوری شدن فیلم‌های نازک هیدروکسی پروپیل سلولز پس از تابش فرابنفش/ازن [۶۱].

زمان تابش (ساعت)	شاخص بلوری شدن	درصد تغییر شاخص بلوری شدن (% ΔCrI)
۰	۴۶/۶۶۷	---
۱	۱۴/۲۸۹	۶۹/۴
۲	۱۳/۳۳۳	۷۱/۴

جدول ۶- مقادیر جذب بهنجار شده پیوندهای الیاف اسید پلی الکتیک قبل و پس از عمل‌آوری با تابش فرابنفش/ازن [۶۳].

نمونه	پیوندهای کربن-کربن	ار تعاشات کششی	ار تعاشات متقارن و نامتقارن خمشی	پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده طول موج ۱۴۲۵-۱۳۳۲ بر سانتی‌متر	ار تعاشات متقارن و نامتقارن خمشی	پیوندهای کربن-هیدروژن در محدوده طول موج ۱۵۱۲-۱۴۳۱ بر سانتی‌متر	ار تعاشات کششی	پیوندهای کربن-کربن
۰	۰/۹	۰/۹	۲	۲	۱۱	۱۱	۰/۱۱	۱۴
عمل شده	۰/۹	۰/۹	۳	۳	۱۷	۱۷	۰/۲۵	۱۹

پلیمری زوده می‌شوند [۶۴]. دمس گاز ازن بر الیاف پلی بوتیلن ترفتالات<sup>۱</sup>

از طرف دیگر با پیش آغشته‌سازی الیاف در محلول‌های مختلف و سپس تابش پرتو فرابنفش/گاز ازن، اکسید شدن با شدت و سرعت بیشتری حاصل می‌شود، به گونه‌ای که برخی از گروه‌های قطبی از انتهای زنجیرهای

<sup>۱</sup> Poly(butylene terephthalate) Fibers

## مقاله

اکسید شدن پیوندهای سیستمین<sup>۱</sup> در سطح الیاف، رادیکال‌های آزاد در سطح ایجاد می‌شوند. این پدیده باعث ایجاد پیوندهای کووالانس بین مولکول‌های مواد رنگزا و لیف و افزایش عمق رنگریزی می‌شود [۳۲، ۷۰]. گزارش شده است که دماش گاز ازن به مدت ۵ ساعت بر الیاف جوت<sup>۲</sup>، باعث افزایش رطوبت بازیافتی از ۱۰/۵٪ به ۲۲/۳٪ می‌شود [۷۱].

اثر تابش فرابنفش ازن بر عمق رنگریزی الیاف پلی‌اسید لاکتیک با ماده رنگزای دیسپرس آبی ۵۶ در شکل ۴ مشاهده می‌شود. عمل‌آوری فرابنفش ازن باعث کاهش انعکاس در محدوده طول موج نور مرئی می‌شود [۷۲].

در پژوهشی دیگر، آب دوستی فیلم پلی‌یورتان از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس مایعات مختلف بر سطح فیلم پس از عمل شدن در شرایط مختلف توسط تابش فرابنفش ازن بررسی گردید. نتایج نشان دادند که با افزایش زمان تابش، زاویه تماس آب مقطر و مایع سنگین دیودومتان<sup>۳</sup> بر سطح فیلم کاهش بیشتری می‌یابد (جدول ۹) [۷۳].

تابش فرابنفش ازن بر الیاف پلی‌اسید لاکتیک باعث ایجاد زبری‌هایی با ابعاد نانومتری بر سطح الیاف شده است. تصاویر SEM این نوع تغییرات فیزیکی که بر اثر فرآیند فیزیکی کند و پاش توسط یون‌های موجود در محفظه بر سطح الیاف ایجاد می‌شود در شکل ۵ مشاهده می‌شوند [۷۴].

به مدت ۱۰ دقیقه، باعث کاهش  $L^*$  نمونه‌های رنگریزی شده با ماده رنگزای بازیک آبی ۳ از ۸۲/۷۹ به ۶۹/۵۴ می‌شود. همچنین جذب آب از ۰/۶۳٪ به ۲/۶۲٪ افزایش می‌یابد [۶۵]. گزارش شده است که اگر در محفظه تابش فرابنفش ازن از بخار آب نیز استفاده شود، وجود رطوبت در محفظه اثری نامطلوب بر اصلاح سطحی فیلم‌های پلی‌پروپیلن داشته و منجر به ایجاد سطح با درجه آب‌دوستی کمتر می‌شود [۶۶].

در پژوهشی متفاوت، پلیمرهای سیلوکسان با تابش فرابنفش ازن به سیلیکون اکساید تبدیل شدند. اثر تابش فرابنفش ازن بر شکل‌شناسی سطح فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات با استفاده از میکروسکوپ AFM بررسی شدند. نتایج نشان دهنده افزایش میزان زبری بر سطح بود. همچنین میزان اکسایش سطح توسط روش XPS بررسی شدند و نتایج بیانگر افزایش میزان اکسیژن در سطح بود که نشان دهنده ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن دار بر سطح فیلم می‌باشد [۶۷]. گزارش شده است که دماش گاز ازن به مدت ۱ ساعت بر سطح فیلم‌های پلی‌استر باعث کاهش زاویه تماس آب می‌شود (جدول ۷) [۶۸].

در پژوهشی متفاوت اثر تابش فرابنفش ازن بر عمق رنگریزی الیاف پلی‌استر با استفاده از ماده رنگزای دیسپرس سیاه ۲۰۰٪ Dianix Black S-R مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان دادند که مقدار  $L^*$  الیاف عمل‌آوری‌شده کاهش می‌یابد (جدول ۸) [۶۹].

تابش فرابنفش ازن باعث افزایش آب‌دوستی و قابلیت نفوذپذیری هوا در الیاف پشم می‌شود. همچنین پس از عمل‌آوری با تابش فرابنفش ازن به دلیل

<sup>1</sup> Cystine Linkage

<sup>2</sup> Jute Fibers

<sup>3</sup> Diiodomethane

جدول ۷- مقادیر زاویه تماس فیلم‌های پلی‌استر پس از عمل‌آوری با گاز ازن [۶۸].

مدت زمان عمل‌آوری (ساعت)	زاویه تماس ایستا (°)	زاویه تماس پیشروی (°)	زاویه تماس پسروی (°)
۰	۷۲/۵	۷۸/۴	۵۱/۱
۱	۶۸/۱	۷۴/۵	۴۲/۴
۳	۶۰/۶	۶۶/۰	۳۶/۲
۶	۵۰/۱	۵۴/۱	۲۰/۷

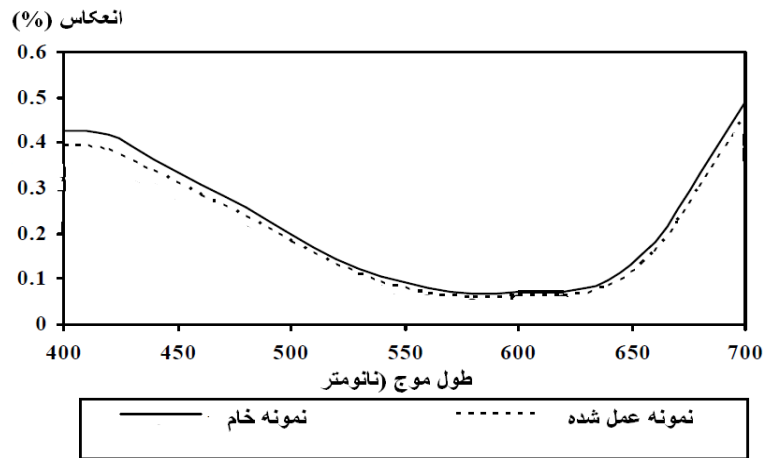
جدول ۸- مقادیر  $a^*$ ،  $b^*$ ،  $L^*$  الیاف پلی‌استر رنگریزی شده با ماده رنگزای دیسپرس سیاه ۲۰۰٪ Dianix Black S-R [۶۹].

نمونه عمل‌آوری‌شده	نمونه خام	
۱۳/۴	۱۶/۱	$L^*$
۲/۷	۱/۶	$a^*$
۱/۴	-۰/۸	$b^*$

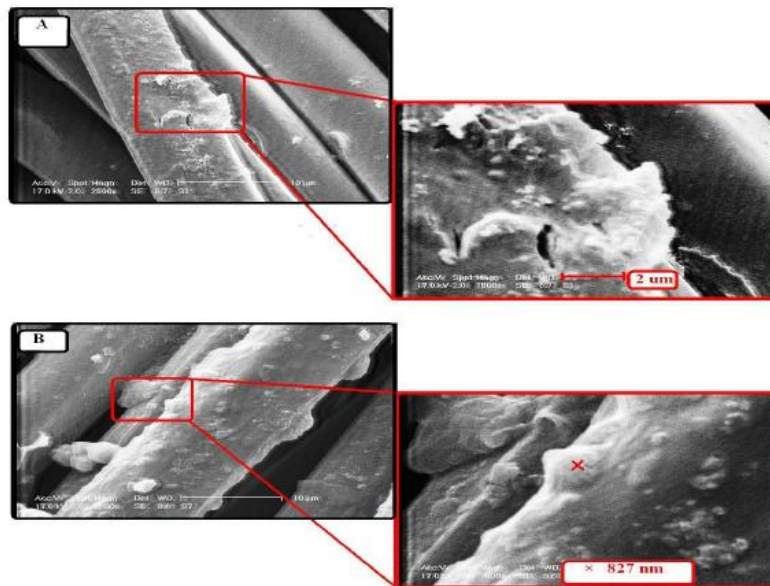
جدول ۹- مقادیر میانگین زاویه تماس (درجه) بر فیلم‌های پلی‌یورتان با زمان‌های مختلف تابش فرابنفش ازن [۷۳].

زمان تابش فرابنفش ازن (ثانیه)	۰	۱۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۰	۳۰۰	۶۰۰
آب مقطر	۷۱/۰۴	۴۹/۲۱	۴۸/۶۱	۴۳/۴۰	۳۳/۷۶	۲۵/۲۳	۱۶/۸۴	۱۷/۶۴	۱۷/۱۷
دیودومتان	۷۱/۲۰	۴۶/۸۰	۴۸/۹۵	۴۸/۳۴	۴۶/۶۴	۴۳/۳۰	۴۱/۶۱	۴۰/۰۶	۳۹/۹۵





شکل ۴- انعکاس الیاف اسید پلی لاکتیک رنگرزی شده با ماده رنگزای دیسپرس آبی ۵۶ [۷۲].



شکل ۵- ایجاد زبری با ابعاد نانومتری بر روی سطح الیاف اسید پلی لاکتیک پس از تابش فرابنفش/ازن [۷۴].

آزاد بر سطح و ایجاد زبری و خلل وفرج، دو عامل مهم در مهندسی سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری توسط این فرایند می‌باشند.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های مادی و معنوی دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان و قطب علمی نساجی برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نمایند.

### ۶- نتیجه گیری

تابش فرابنفش/ازن یک روش نویدبخش برای بهبود خواص سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری می‌باشد. در این فناوری نوین از تابش هم‌زمان پرتو فرابنفش و دمش گاز ازن بر سطح الیاف و فیلم‌های پلیمری به منظور افزایش انرژی سطح، بهبود جذب رطوبت، بهبود خواص الکتریسیته ساکن، افزایش چسبندگی، بهبود قابلیت چاپ، ایجاد زبری‌های نانومتری در سطح و افزایش عمق رنگرزی استفاده می‌شود. تشکیل رادیکال‌های

### ۱۱- مراجع

1. J. Müssig, M. Kelch, B. Gebert, J. Hohe, M. Luke, T. Bahners, "Improvement of the fatigue behaviour of

- cellulose/polyolefin composites using photo-chemical fibre surface modification bio-inspired by natural role models", *Cellul.* 27, 5815-5827, **2020**.
2. J. Cruz, R. Fanguero, "Surface modification of natural fibers: A review", *Procedia Eng.* 155, 285-288, **2016**.
  3. S. Okawa, N. Taka, Y. Aoyagi, "Effect of modification with helium atmospheric-pressure plasma and deep-ultraviolet light on adhesive shear strength of fiber-reinforced poly(ether-ether-ketone) polymer", *J. Func. Biomater.* 11, 27-38, **2020**.
  4. M. Sadeghi-Kiakhani, S. Safapour, F. Sabzi, A-R. Tehrani-Bagha, "Effect of ultra violet (UV) irradiation as an environmentally friendly pre-treatment on dyeing characteristic and colorimetric analysis of wool", *Fiber. Polym.* 21, 179-187, **2020**.
  5. A. Çulhaoğlu, S. Özkır, V. Şahin, B. Yılmaz, M. A. Kılıçarslan, "Effect of various treatment modalities on surface characteristics and shear bond strengths of polyetheretherketone-based core materials", *J. Prosthodont.* 29, 136-141, **2020**.
  6. J. Peran, S. Ercegović-Razić, "Application of atmospheric pressure plasma technology for textile surface modification", *Text. Res. J.* 90, 1174-1197, **2020**.
  7. S. Wang, J. Ma, X. Feng, J. Cheng, X. Ma, Y. Zhao, L. Chen, "An effective surface modification of UHMWPE fiber for improving the interfacial adhesion of epoxy resin composites". *Polym. Compos.* 41, 1614-1623, **2020**.
  8. A. Haji, S. Ashraf, M. Nasiriboroumand, C. Lievens, "Environmentally friendly surface treatment of wool fiber with plasma and chitosan for improved coloration with cochineal and safflower natural dyes", *Fiber. Polym.* 21, 743-750, **2020**.
  9. T-Y. Lin, T-T. Pfeiffer, P-B. Lillehoj, "Stability of UV/ozone-treated thermoplastics under different storage conditions for microfluidic analytical devices". *RSC Adv.* 7, 37374-37379, **2017**.
  10. C. Ton-That, D. O. H. Teare, P. A. Campbell, R. H. Bradley, "Surface characterization of ultraviolet-ozone treated PET using atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy", *Surf. Sci.* 278-282, **1999**.
  11. A. A. Olkhov, S. G. Karpova, P. M. Tyubaeva, A. L. Zhulkina, YN. Zernova, A. Iordanskii, "Effect of ozone and ultraviolet radiation on structure of fibrous materials based on poly(3-hydroxybutyrate) and polylactide", *Inorgan. Mater: Appl. Res.* 1130-1136, **2020**.
  12. A. Putra, I. Renreng, H. Arsyad, B. Bakri, "Investigating the effects of liquid-plasma treatment on tensile strength of coir fibers and interfacial fiber-matrix adhesion of composites". *Compos. B. Eng.* 183, 107722-107730, **2020**.
  13. Y. Li, A. E. Ross, "Plasma-treated carbon-fiber microelectrodes for improved purine detection with fast-scan cyclic voltammetry", *Anal.* 145, 805-815, **2020**.
  14. D. Quan, B. Deegan, L. Byrne, G. Scarselli, A. ković, N. Murphy, "Rapid surface activation of carbon fibre reinforced PEEK and PPS composites by high-power UV-irradiation for the adhesive joining of dissimilar materials". *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 137, 105976-105987, **2020**.
  15. K. Yasuda, Y. Okazaki, Y. Abe, K. Tsuga, "Effective UV/Ozone irradiation method for decontamination of hydroxyapatite surfaces". *Heliyon.* 3, 372-388, **2017**.
  16. H-W. Lu, P.-C. Kao, Y.-D. Juang, S.-Y. Chu, "The effects of ultraviolet-ozone-treated ultra-thin MnO-doped ZnO film as anode buffer layer on the electrical characteristics of organic light-emitting diodes". *J. Appl. Phys.* 118, 185501-185509, **2015**.
  17. K. Shoueir, S. Kandil, H. El-hosainy, M. El-Kemary, "Tailoring the surface reactivity of plasmonic Au@TiO2 photocatalyst bio-based chitosan fiber towards cleaner of harmful water pollutants under visible-light irradiation". *J. Clean. Prod.* 230, 383-393, **2019**.
  18. K. Jung., D. H-Kim, J. Kim, S. Ko, J. Won-Choi, K. Chul-Kim, S-G. Lee, M-J. Lee, "Influence of a UV-ozone treatment on amorphous SnO<sub>2</sub> electron selective layers for highly efficient planar MAPbI<sub>3</sub> perovskite solar cells", *J. Mater. Sci. Technol.* 59, 195-202, **2020**.
  19. A. Prasetyaningrum, W. Widayat, B. Jos, Y. Dharmawan, R. Ratnawati, "UV irradiation and ozone treatment of κ-carrageenan: kinetics and products characteristics", *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 12, 319-330, **2020**.
  20. R. F. Nascimento, A. Silva, R-P. Weber, SN. Monteiro, "Influence of UV radiation and moisture associated with natural weathering on the ballistic performance of aramid fabric armor". *J. Mater. Res. Technol.* 9, 10334-10345, **2020**.
  21. T. Kämäräinen, L. Arcot, L. Johansson, J. Campbell, T. Tammelin, S. Franssila, J. Laine, O. Rojas, "UV-ozone patterning of micro-nano fibrillated cellulose (MNFC) with alkylsilane self-assembled monolayers", *Cellul.* 23, 1847-1857, **2016**.
  22. S. Senatova, F. Senatov, D-V. Kuznetsov, A-A. Stepashkin, J. P. Issi, "Effect of UV-radiation on structure and properties of PP nanocomposites". *J. Alloy. Compounds* 707, 304-309, **2017**.
  23. S. Choi, Effects of UV-ozone treatment on the electronic structures of F8BT and PFO polymeric thin films, *Curr. Appl. Phys.* 20, 1359-1365, **2020**.
  24. J.-P. Froning, P. Lazar, M. Pykal, Q. Li, M. Dong, R. Zbořil, M. Otyepka, "Direct mapping of chemical oxidation of individual graphene sheets through dynamic force measurements at the nanoscale", *Nanoscale.* 9, 119-127, **2017**.
  25. K-R. Millington. "Comparison of the effects of gamma and ultraviolet radiation on wool keratin", *Color. Technol.* 116, 266-273, **2006**.
  26. C-W. Tsao, L. Hromada, J. Liu, P. Kumar, D. L. DeVoe, "Low temperature bonding of PMMA and COC microfluidic substrates using UV/ozone surface treatment", *Royal Soc. Chem.* 7, 499-505, **2007**.
  27. S-T. Summerfelt, "Ozonation and UV irradiation—an introduction and examples of current applications", *Aquacultural Eng.* 28, 21-36, **2003**.
  28. J. Kim, J. Kim, B. Ahn, T. Hassinen, Y. Jung, S. Ko, "Optimization and improvement of TIPS-pentacene transistors (OTFT) with UV-ozone and chemical treatments using an all-step solution process", *Curr. Appl. Phys.* 15, 1238-1244, **2015**.
  29. E. R. Santos, J. I. Balbino-de-Moraes, C. Miwa-

- Takahashi, V. Sonnenberg, E. Calixto-Burini, S. Yoshida, H. Garcia-Takimoto, R.K. Onmori, W. Shu-Hui, "Low cost UV-Ozone reactor mounted for treatment of electrode anodes used in P-OLEDs devices", *Polím.* 26, 236-241, 2016.
30. F. Fattahi, A. Khoddami, J. Rahmatinejad, "Nanoscale roughness on the surface of polyester fibers through ultraviolet/ozone treatment". *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* 32, 457-473, 2020.
31. S-H. Deng, H. Lu, D-Y. Li, "Influence of UV light irradiation on the corrosion behavior of electrodeposited Ni and Cu nanocrystalline foils". *Scient. Rep.* 10, 3049-3065, 2020.
32. N. R. Rajendran-Royan., A-B. Sulong, N. Yuliana-Yuhana, R. Shan-Chen, M-H. Ab-Ghani, S. Ahmad, "UV/O<sub>3</sub> treatment as a surface modification of rice husk towards preparation of novel biocomposites", *PLoS One* ,13, 197345-197362, 2018.
33. Y. Kato, M. Jung, M. Lee, Y. Qi, "Electrical and optical properties of transparent flexible electrodes: Effects of UV ozone and oxygen plasma treatments", *Organ. Electron.* 15, 721-728, 2014.
34. X. Wang, M. Li, G. Feng, M. Ge, "On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT:PSS/PVA blend fiber induced by UV-light irradiation". *Appl. Phys: A* 126, 184-191, 2020.
35. S. J. Park, S. J. Park, "Effect of ozone-treated single-walled carbon nanotubes on interfacial properties and fracture toughness of carbon fiber-reinforced epoxy composites", *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 137, 105937-105969, 2020.
36. H. Benli, M-I. Bahtiyari, "Combination of ozone and ultrasound in pretreatment of cotton fabrics prior to natural dyeing", *J. Clean. Prod.* 89, 116-124, 2015.
37. C. Sun, R. Zeng, J. Zhang, Z. J. Qiu, D. Wu, "Effects of UV-Ozone treatment on sensing behaviours of EGFETs with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sensing film", *Mater.* 10, 1432-1443, 2017.
38. Y. Mulyana, M. Uenuma, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Reversible oxidation of graphene through ultraviolet/ozone treatment and its nonthermal reduction through ultraviolet irradiation", *J. Phys. Chem: C.* 118, 27372-273410, 2014.
39. W. Huang., X. Zhuang, F. Melkonyan, B. Wang, L. Zeng, G. Wang, S. Han, M. Bedzyk, J. Yu, T. Marks, A. Facchetti, "UV-Ozone interfacial modification in organic transistors for high-sensitivity NO<sub>2</sub> detection", *Adv. Mater.* 29, 1701706-1701717, 2017.
40. W. Szeto, W. C. Yam, H. Huang, D. Y. C. Leung, "The efficacy of vacuum-ultraviolet light disinfection of some common environmental pathogens", *BMC Infect. Dis.* 20, 127-136, 2020.
41. T. Pattison, A. Hess, N. Arellano, N. Lanzillo, S. Nguyen, H. Bui, C. Rettner, H. Truong, A. Friz, T. Topuria, A. Fong, B. Hughes, A. Tek, A. DeSilva, R. Miller, G. Qiao, R-J. Wojtecki, "Surface initiated polymer thin films for the area selective deposition and etching of metal oxides", *ACS Nano.* 14, 4276-4288, 2020.
42. A. Zia, Y. Wang, S. Lee, "Effect of physical and chemical plasma etching on surface wettability of carbon fiber-reinforced polymer composites for bone plate applications", *Adv. Polym. Technol.* 34, 21480-21484, 2015.
43. B. N. Mendes., E.o Coser-Bridi, F. M. Gomes-França, C. Pedroso-Turssi, F. Lucisano Botelho-Amaral, R. Tarkany-Basting, I. Oliveira Sousa, T. Marada Silva, S. E. de Paiva Gonçalves, M. Ann Foglio, R. TarkanyBasting, "Polyphenol-enriched extract of *Arrabidaea chica* used as a dentin pretreatment or incorporated into a total-etching adhesive system: Effects on bonding stability and physical characterization", *Mater. Sci. Eng: C.* 116, 111235-111247, 2020.
44. C. Dawo, M. A. Afroz, P. K. Iyer, H. Chaturvedi, "Effect of UV-ozone exposure on the dye-sensitized solar cells performance". *Sol. Energy.* 208, 212-219, 2020.
45. S. Bakhshi., N. Zin, H. Ali, M. Wilson, D. Chanda, K. O-Davis, W. V-Schoenfeld, "Simple and versatile UV-ozone oxide for silicon solar cell applications", *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 185, 505-510, 2018.
46. D. Azar, J. T. Lott, E. Jabbarzadeh, T. Shazly, V. B. Kolachalama, "Surface modification using ultraviolet-ozone treatment enhances acute drug transfer in drug-coated balloon therapy", *Langmuir.* 36, 4645-4653, 2020.
47. H. Le-The, R. M-Tiggelaar, E. Berenschot, A. van den Berg, N. Tas, J. C-T-Eijkkel, "Postdeposition UV-Ozone treatment: An enabling technique to enhance the direct adhesion of gold thin films to oxidized silicon", *ACS Nano.* 13, 6782-6789, 2019.
48. R. Kohli, "*Developments in Surface Contamination and Cleaning: Applications of Cleaning Techniques*", chapter 2: UV-Ozone Cleaning for Removal of Surface Contaminants, Elsevier, 2019.
49. J-M. Rosa., E-B. Tambourgi, R-M. Vanalle, F-M. Gamarra, J. C. Santana, M. Campos-Araújo, "Application of continuous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV advanced oxidative process as an option to reduce the consumption of inputs, costs and environmental impacts of textile effluents", *J. Clean. Prod.* 246, 119012-119054, 2020.
50. A-T. Oluwabi, D. Gaspar, A. Katerski, A. Mere, M. Krunks, L. Pereira, I. Oja-Acik, "Influence of post-UV/Ozone treatment of ultrasonic-sprayed zirconium oxide dielectric films for a Low-temperature oxide thin film transistor", *Mater.* 13, 6-20, 2019.
51. S.Chhetri, H. Bougherara, "A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties", *Comp. A. Appl. Sci. Manuf.* 140, 106146-106160, 2021.
52. Y. Yang, S. Kim, W. Y. Kim, "Effect of ozone treatment on ferroelectric polymer film". *Molec. Cryst. Liquid Cryst.* 704, 119-124, 2020.
53. Y. Peng, F. Zhong, L. Qian, S. Jiang, "Effects of ultraviolet/ozone irradiation on glassy-like carbon film for the biomems applications". *Appl. Surf. Sci.* 533, 147443-147451, 2020.
54. Y. Wen, Z. Yuan, J. Qu, C. Wang, A. Wang, "Evaluation of ultraviolet light and hydrogen peroxide enhanced ozone oxidation treatment for the production of cellulose nanofibrils", *ACS. Sustain. Chem. Eng.* 8,

- 2688-2697, **2020**.
55. C. Wang, Z. Yuan, A. Wang, J. Qu, Z. Fang, Y. Wen, "Ultraviolet light enhanced sodium persulfate oxidation of cellulose to facilitate the preparation of cellulose nanofibers", *Cellul.* 27, 2041-2051, **2020**.
56. J. Jang, Y. Jeong, "Nano roughening of PET and PTT fabrics via continuous UV/O<sub>3</sub> irradiation", *Dye Pigm.* 137-143, 137, **2006**.
57. P. Kuang, " *Wetting and Wettability : chapter 4: Increased wettability and surface free energy of polyurethane by ultraviolet ozone treatment*", Elsevier, 2015.
58. Y. Sakurai, N. Kawashima, Y. Tokuoka, "Chemical properties and protein adsorptions on ozone/UV-treated poly(ethylene terephthalate) film surfaces", *Coll. Polym. Sci.* 295, 413-420,, **2017**.
59. S. Rastogi, B. Kandasubramanian, "Processing trends of silk fibers: Silk degumming, regeneration and physical functionalization". *J. Text. Inst.* 1794-1810, **2020**.
60. H. Y. Nie, M. J. Walzak, B. Berno, N. S. McIntyre, "Atomic force microscopy study of polypropylene surfaces treated by UV and ozone exposure: modification of morphology and adhesion force", *Appl. Surf. Sci.* 144, 627-632, **1999**.
61. N. A. Abdel-Zaher, M. T. H. Moselhey, O. W. Guirguis, "Ultraviolet-ozone irradiation of HPMC thin films: Structural and thermal properties", *Adv. Mater. Res.* 6, 1-12, **2017**.
62. S. Safapour, M. Sadeghi Kiakhani, F. Sabzi, "Applications of ultraviolet irradiation in surface modification and improvement of dyeing and finishing processes of proteinous and cellulosic fibers", *J. Stud. Color. World.* 7, 1-20, **2017**.
63. G-H Koo, J Jang, " Surface Modification of Poly(Lactic Acid) by UV/Ozone Irradiation", *Fiber. Polym.* 9, 674-678, **2008**.
64. F. Fattahi, "Quantitative analyze of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of poly (lactic acid) after UV/Ozone irradiation". *J. Text. Sci. Technol.* 8, 47-55, **2019**.
65. M-S. Lee, M. Lee, T. Wakida, M. Saito, T. Yamashiro, K. Nishi, G. Inoue, S. Ishida, "Ozone-gas treatment of cationic dyeable polyester and poly(butylene terephthalate) fibers". *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 2423-2429, **2007**.
66. H-Y. Nie, M-J. Walzak, N-S. McIntyre, "Atomic force microscopy study of biaxially oriented polypropylene films". *J. Mater. Eng. Perform.* 13, 451-460, **2004**.
67. M. Ouyang, C. Yuan, R-J. Muisener, A. Boulares, J-T. Koberstein, "Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV/Ozone Photochemical Processes". *Chem. Mater.* 12, 1591-1596, **2000**.
68. L. Ferreira, M. B-Evangelista, M-C L-Martins, P. L-Granja, J. L-Estevés, M. A-Barbosa, "Improving the adhesion of poly(ethylene terephthalate) fibers to poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels by ozone treatment: Surface characterization and pull-out tests". *Polym.* 46, 9840-9850, **2005**.
69. F. Fattahi, H. Izadan, A. Khoddami, "Investigation into the Effect of UV/Ozone Irradiation on Dyeing Behaviour of Poly(Lactic Acid) and Poly(Ethylene Terephthalate) Substrates. *Prog. Color Colorant Coat.* 5, 15-22, **2012**.
70. F-S. Fattahi, H. Izadan, A. Khoddami, "A review on poly(lactic acid) fibre fabrics finishing processes: Plasma treatments, UV/Ozone irradiation, superhydrophobic surface manufacturing, Enzymatic Treatment". *J. Text. Sci. Technol.* 6, 19-26, **2017**.
71. H-S. Maqsood, U. Bashir, J. Wiener, M. Puchalski, S. Sztajnowski, J. Militky, "Ozone treatment of jute fibers". *Cellul.* 24, 1543-1553, **2017**.
72. F. Fattahi, H. Izadan, A. Khodami, " Deep dyeing of poly (lactic acid) and poly (ethylene terephthalate) fabrics using UV/ozone irradiation ". 4th International Color and Coatings Congress, Tehran, Iran, **2011**.
73. P. Kuang, J-H. Lee, C-H. Kim, K-M. Ho, K. Constant, "Improved surface wettability of polyurethane films by ultraviolet ozone treatment". *J. Appl. Polym. Sci.* 118, 302, 3024-3033, **2010**.
74. F. Fattahi, A. Khodami, O. Avinc, "Nano-structure roughening on poly(Lactic Acid)PLA substrates: scanning electron microscopy (SEM) surface morphology characterization". *J. Nanostruct.* 10, 206-216, **2020**.