الیاف

چیپس پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) ضد باکتری

تولید، خواص و کاربردها

سعید امامی*، حسین فرشته حکمت

پیش‌گفتار

اگر سابقه‌ی تاریخی کاربرد علمی مواد ضدباکتری در صنعت نساجی را در میان متون علمی و اسناد معتبر جستجو نماییم، بی‌گمان به زمان جنگ جهانی دوم خواهیم رسید. در آن زمان، هنوز استفاده از الیاف مصنوعی فراگیر نشده بود و بخش عمده‌ای از محصولات نساجی از جمله لوازم پارچه‌ای نظامیان (مانند کوله‌پشتی و چادرهای نظامی نفرات)، پوشش ماشین‌های جنگی، تن‌پوش و لوازم خواب سربازان از الیاف طبیعی و به ویژه پنبه تهیه می‌شد. الیاف طبیعی و کالاهایی که از آنها تهیه می‌شوند، در مقابل فعالیت میکروارگانیسم‌ها (باکتری‌ها و قارچ‌ها) آسیب‌پذیرند. زمانی که کالای پارچه‌ای در مناطقی با آب و هوای گرم و مرطوب مورد استفاده قرار گیرد؛ این آسیب‌پذیری نمود و شدت بیشتری پیدا می‌کند. بر اساس مستندات علمی موجود، برای اولین بار در زمان جنگ جهانی دوم بود که موضوع آسیب‌پذیری پارچه‌های پنبه‌ای در مقابل میکروارگانیسم‌ها به عنوان یک مشکل از طرف ارتش ایالات متحده آمریکا مطرح و از مراکز پژوهشی خواسته می‌شود تا برای آن راه چاره‌ای اندیشیده شود [۱]. ابزار و لوازم پارچه‌ای آن دسته از سربازانی که در جنگل‌ها و مناطق گرم و مرطوب مستقر شده و برای مدت طولانی در آن مناطق باقی می‌ماندند، بتدریج دچار پوسیدگی زودرس و تغییررنگ شده و افزون بر کاهش سریع کیفیت، بوی ناخوشایندی نیز در آنها ایجاد می‌شد. راه‌حل ارایه شده برای مشکل ارتش آن بود که لوازم و یراق‌آلات پارچه‌ای سربازان را به مخلوطی از روغن‌های کلردار و نمک‌های مس و آنتیموان آغشته نمایند. این مخلوط اگرچه مشکل پوسیدگی و فرسودگی زود هنگام کالاهای پارچه‌ای را برطرف می‌کرد، اما خود بوی زننده‌ای داشت و موجب زبری و زمختی لوازم پارچه‌ای نیز می‌شد. در همان زمان، ارتش آلمان هم برای حفاظت از ابزارها و وسایل پارچه‌ای خود و نیز جلوگیری از ایجاد بوی بد و زننده در این وسایل از ترکیبات آمونیوم چهارتایی استفاده نمود [۲]. باید توجه داشت که در زمان جنگ جهانی دوم، آنچه برای ارتش در درجه اول اهیمت قرار داشت، جلوگیری از آسیب‌دیدگی لوازم نظامی پارچه‌ای در برابر پوسیدگی ناشی از فعالیت میکروارگانیسم‌ها بوده و تأثیر (مثبت یا منفی) مواد مورد استفاده بر روی بهداشت و سلامت سربازان در نظر گرفته نمی‌شد و یا دست کم در درجه اول اهمیت قرار نداشت.

پس از پایان یافتن جنگ جهانی دوم و در نیمه دوم دهه ۱۹۵۰، از ترکیبات دیگری مانند نفتنات مس، مشتقات آمونیم فلوراید مس و ترکیبات کلردار فنل برای حفاظت لوازم پارچه‌ای در مقابل صدمات ناشی از باکتریها استفاده می‌شده است؛ اما زمانی که آثار زیانبار این ترکیبات بر روی سلامت افراد و محیط زیست برای دولت‌ها روشن گردید، بتدریج استفاده از آنها محدود و پژوهش‌های گسترده‌ای برای جایگزینی آنها با مواد کم‌خطر صورت گرفت. با کشف و صنعتی شدن فرآیند تولید الیاف مصنوعی مانند نایلون، اکریلیک و پلی‌استر، و به دلیل آب‌گریز بودن و مقاومت ذاتی این الیاف در مقابل باکتریها، اگر چه از آسیب پذیری منسوجات پارچه‌ای در برابر حمله میکروارگانیسم‌ها کاسته شد، اما به دلایل دیگری نیاز به مقاوم کردن و محافظت از لوازم پارچه‌ای در مقابل باکتریها به قوت خود باقی ماند[۱].

لزوم و اهمیت تولید منسوجات ضد باکتری

پارچه‌هایی که هم اکنون در تهیه و دوخت کالاها و تن‌پوش‌های گوناگون (از جمله کالاهای نظامی) به کار می‌روند، با پارچه‌های زمان جنگ جهانی دوم تفاوت بسیار دارند. بر خلاف گذشته، امروز درصد بالایی از منسوجات نساجی (بیشتر از ۶۰ درصد) را الیاف بشر ساخت تشکیل می‌دهند [۳]. ازهمان ابتدای شناخت الیاف بشر ساخت، همواره این پرسش مطرح بوده است که چگونه می‌توان با تغییر در ساختار شیمیایی پلیمرها، خصوصیات و ویژگی‌های آنها را بهبود بخشیده و به گونه‌ای تغییر داد که از یک سو بهترین کیفیت و بالاترین کارایی را در صنایع نساجی دارا بوده و از سوی دیگر پارچه‌هایی که از این پلیمرها تولید می‌شوند دارای استحکام، ظرافت، راحتی و نرمی مطلوب باشند. رنگ‌پذیری بهتر، تمایل کمتر به تولید پرز و گره، ثبات ابعادی در زمان شستشو، انعطاف‌پذیری در مقابل ضربه و یا پارگی، و تنظیم رطوبت و دمای محیط درون پارچه از جمله ویژگی‌هایی هستند که با تغییر ساختار شیمیایی الیاف و یا انجام فرآیندهای اصلاحی در مرحله‌ی تکمیل نخ یا پارچه می‌توان به آنها دست پیدا کرد. افزایش پایداری پارچه در مقابل میکروارگانیسم‌ها و ایجاد خاصیت ضد باکتری در پارچه و یا محصولات

بی‌بافت هم از جمله خصوصیاتی است که از این روش قابل دسترسی می‌باشد.

در چند دهه‌ی گذشته، رشد شتابان فناوری و بهبود سریع سطح بهداشت عمومی و استانداردهای کیفی زندگی موجب شده تا انسان‌ها در پی یافتن راه‌های نوین و تولید محصولات تازه‌ای باشند که به کمک آنها زندگی راحت‌تر و محیط زیست سالم‌تری برای خود ایجاد نمایند. رشد آگاهی مردم، تراکم روز افزون افراد در شهرها و در نتیجه احتمال گسترش سریع بیماری‌های واگیردار، آلوده شدن محیط زیست و مشکلات ناشی از آن، همه و همه از جمله دلایلی بودند که تقاضای عمومی برای استفاده از محصولات آنتی–باکتریال را افزایش داده‌اند. کوشش فراوان اندیشمندان صنعت نساجی برای تهیه و تولید الیاف و منسوجات آنتی‌باکتریال را هم باید پاسخی به همین نیاز جامعه دانست. به طور طبیعی، تعداد بسیاری زیادی از میکروارگانیسم‌ها در تماس با بدن و محیط زندگی انسان قرار دارند. تعدادی از این موجودات ریز برای ادامه‌ی حیات انسان بی‌زیان و حتی ضروری‌اند و بعضی هم به عنوان عواملی برای بروز بیماری‌ها و سلب آسایش انسان‌ها شناخته شده‌اند. همان میکروارگانیسم‌های مفید و حتی ضروری هم در صورتی که سرعت رشد و تکثیر آنها بیش از حد طبیعی باشد، می‌توانند بهداشت و سلامت انسان را به خطر انداخته و یا دست کم از راحتی و آسایش زندگی او بکاهند.

کالاهای نساجی از جمله ابتدایی‌ترین نیازهای انسان بوده و پرکاربردترین محصولاتی هستند که در همه زوایای زندگی انسان کهن و امروزی وارد شده و نقش تعیین‌کننده‌ای در حفظ بهداشت و افزایش سطح سلامت زندگی فردی و جمعی انسان‌ها بر عهده داشته‌اند. اما از آنجا که در طبیعت، شیرینی هیچ نوشی بی تلخی یک نیش میسر نخواهد شد، سطح نرم، لطیف و متخلخل محصولات نساجی (مانند پوشاک و لوازم منزل) هم، از یک سو زمینه آسایش و آرامش انسان را فراهم می‌کند و از سوی دیگر مکان مناسبی برای جمع شدن ذرات گرد و غبار، باقیمانده مواد غذایی، چربی، روغن، پروتئین، مواد قندی، عرق و دیگر ترشحات بدن انسان خواهد بود. این سطوح آلوده، بویژه زمانی که محصول در معرض رطوبت زیاد و دمای نسبتاً بالا (محیط‌های گرم و مربوط) قرار می–گیرد، محیط بسیار مناسبی را برای رشد و تکثیر سریع میکروارگانیسم‌ها مهیا می‌کنند. تکثیر تصاعدی میکروارگانیسم‌ها دست کم دو پیامد ناخوشایند به دنبال دارد. نخست اینکه تکثیر و ازدیاد کنترل نشده‌ی این میکروارگانیسم‌ها و انتشار تدریجی آنها در محیط اطراف سبب افزایش غلظت آنها می‌شود که ممکن است موجب بروز بیماری گردد. مشکل دوم آن است که ازدیاد تعداد میکروارگانیسم‌ها بر روی سطح پارچه موجب پوسیدگی زودرس، لک شدن، تغییر رنگ و ایجاد بوهای زننده در کالای نساجی خواهد شد. بسیاری از میکروارگانیسم‌ها در فرآیند متابولیسم خود ترکیبات رنگی و رنگدانه‌هایی تولید می‌کنند تا از آنها در مقابل پرتوهای فرابنفش محافظت نماید. این ترکیبات رنگی بر روی سطح منسوج باقی مانده و بتدریج بصورت لکه‌ی رنگی نمایان می‌شوند که به راحتی و از طریق روشهای معمول شستشو از بین نمی‌روند. گاهی این مواد رنگی به گونه‌ای جذب سطح منسوج می‌شوند که شستشوی آنها حتی با شوینده‌های بسیار قوی (مانند مواد شوینده‌ی اکسیدکننده یا احیاکننده) هم امکان پذیر نخواهد بود.

بوی ناخوشایند حاصل از تکثیرباکتری‌ها، نتیجه‌ی تشکیل مواد فراری است که بعنوان محصول جانبی فرآیند تغذیه باکتری–ها تولید می‌شوند. باکتری‌ها، باقی‌مانده‌ی مواد غذایی، نوشیدنی، ترکیبات آلی و ترشحات بدن را تجزیه نموده و به موادی مانند اسیدهای آلی (استیک، پروپیونیک، بوتیریک، والریانیک و کاپروئیک)، آمین‌ها (n– متیل‌آمین)، آمونیاک، آلدهیدها، سولفیدها، مرکاپتانها و ترکیبات آروماتیک تبدیل می‌کنند که همگی بوی تند و آزاردهنده‌ای دارند. با توجه به آنچه گفته شد روشن است که برای تولید الیاف و پارچه‌های ضد باکتری دست کم سه دلیل قانع‌کننده وجود دارد: افزایش سطح بهداشت و سلامت جامعه از طریق از بین بردن باکتری‌های بیماری‌زا، افزایش عمر مفید کالاهای نساجی و جلوگیری از پوسیدگی و یا تغییر رنگ ناخواسته‌ی آنها و ممانعت از ایجاد بوی ناخوشایند در محصولات پارچه‌ای.

ترکیبات ضد باکتری قابل استفاده برای تولید منسوجات ضد باکتری

همانگونه که گفته شد، سال‌های متمادی است که صنعت نساجی، منسوجات و پوشاک ضد باکتری و ضد قارچ را جهت مصارف مختلف تولید می‌کند. برای کنترل سرعت تکثیر و رشد باکتری‌ها بر روی سطوح محصولات نساجی، از مواد مختلفی که دارای خاصیت میکروب‌کشی هستند، استفاده شده است. بعضی از این مواد مانند چیتوسان (یا چیتوزان) منشاء طبیعی دارند و برخی دیگر به روش مصنوعی تهیه می‌شوند. عمده‌ترین مواد و ترکیباتی که دارای خاصیت میکروب‌کشی بوده و برای تولید منسوجات ضدباکتری بکار رفته‌اند عبارتند از:

– ترکیبات اکسیدکننده مانند آلدهیدها، هالوژن‌ها و پراکسیدها

– مشتقات دی فنیل اتر(بیس فنیل): یکی از شناخته شده‌ترین این مشتقات که از ماندگاری خوبی هم برخوردار می‌باشد، تری–کلوسان است که از چند دهه‌ی قبل بعنوان ماده ضدباکتری و ضدعفونی‌کننده در بیمارستان‌ها و مراکز درمانی و همین‌طور در فرآیند تولید محصولات بهداشتی مانند صابون، خمیردندان و مواد آرایشی مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱– الف). یکی از دلایل ماندگاری بیشتر تری‌کلوسان نسبت به دیگر مواد ضد باکتری آن است که تری‌کلوسان در آب نامحلول بوده و به همین دلیل در اثر شستشو براحتی از سطح پارچه زدوده نخواهد شد.

– ترکیبات آمونیوم چهارتایی

– فلزات و یا کمپلکس‌های فلزی که هسته فلزی آنها از جنس فلزاتی مانند کادمیم، نقره، مس و یا جیوه تشکیل شده باشد.

– چیتوسان: این ماده یک پلیمر طبیعی است که از اندام‌های بدن بعضی از سخت‌پوستان (مانند خرچنگ) استخراج می شود(شکل ۱– ب).

انتخاب ماده ضد باکتری مناسب

در یک نگاه کلی، فرآیند تولید یک منسوج از الیاف و نخ‌های مصنوعی را می‌توان به مراحل پلیمریزاسیون (تولید پلیمر قابل ریسندگی از مواد اولیه یا منومرها)، ریسندگی (تبدیل پلیمر قابل ریسندگی به نخ یا الیاف مناسب برای بافندگی)، بافندگی (تبدیل نخ یا الیاف به کالای بافته شده یا بی‌بافت) و تکمیل تقسیم نمود. موادی که به عنوان ترکیبات فعال برای ضد باکتری کردن منسوج و یا کالای نساجی انتخاب می‌شوند را متناسب با ماهیت آنها می‌توان در هر یک از این مراحل به فرآیند تولید وارد نمود. بسته به اینکه ماده‌ی ضد باکتری در چه مرحله‌ای از فرآیند تولید منسوج مورد استفاده قرار می‌گیرد و نیز متناسب با اینکه محصول نهایی چه کاربردی خواهد داشت، نوع و غلظت ماده‌ی ضد باکتری می‌تواند تغییر نماید. برای نمونه، اگر قرار باشد ماده‌ی ضد باکتری از ابتدای فرآیند تولید پلیمر به مواد اولیه افزوده گردد، این ماده باید با تمام مراحل فرآیند تولید منسوج از مرحله‌ی پلیمریزاسیون تا مرحله‌ی تکمیل سازگار باشد. به طور نمونه، در مراحل مختلف فرآیند تولید پلیمر PET، گاهی پلیمر مذاب در شرایط ۳۰۰°C–

۲۸۰ و فشار کمتر از یک میلی‌بار قرار می‌گیرد. روشن است که ماده‌ی ضد باکتری مورد استفاده در فرآیند پلیمریزاسیون باید بتواند چنین شرایطی را بدون آنکه تخریب شده، تغییر ماهیت داده و یا تبخیر شود، تحمل نماید. به طور کلی، انتخاب یک ماده ضد باکتری و غلظت آن در محصول نساجی بر اساس فاکتورهای زیر صورت می‌گیرد:

– ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی ماده‌ی ضد باکتری از نظر سازگازی با فرآیند تولید مذاب پلیمر، ریسندگی، رنگ آمیزی، تکمیل و سایر فعالیت‌هایی که در مسیر تولید کالا انجام می‌گیرد.

– محل تزریق و ورود ماده‌ی ضد باکتری به فرآیند تولید کالای نساجی

– کاربرد نهایی محصول نساجی

– قدرت و شدت ضدباکتری بودن محصول نساجی

– ماندگاری و طول عمر مفید محصول نساجی برای حفظ خاصیت ضد باکتری در برابر شستشو، اتوکشی، عوامل محیطی (سایش، رطوبت، حرارت، نور، استریل کردن) و دیگر عوامل فیزیکی و شیمیایی متناسب با نوع کالا و محل کاربرد آن.

– ایمنی و تاثیر بر بهداشت و سلامت تولید کننده، مصرف کننده و محیط زیست

– عوامل اقتصادی (هزینه تولید، امکان بازیابی و استفاده چند باره از ماده‌ی ضد باکتری و موارد مشابه)

برای روشن شدن موضوع، اجازه بدهید فرآیند انتخاب ماده‌ی ضد باکتری برای تولید دو محصول با کاربردهای متفاوت را با هم مقایسه کنیم. محصول اول یک ماسک تنفسی یک‌بار مصرف و کالای دوم ملحفه‌ی رختخوابی است که در یک هتل مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مورد اول، هوای آلوده به باکتری در اثر تنفس فرد از میان روزنه‌های ماسک عبور کرده و پس از تماس با مواد ضد باکتری به ریه‌های فرد وارد می‌شود. در این حالت، زمان تماس محیط آلوده (هوا) با کالای ضد باکتری (ماسک) بسیار کوتاه بوده و در صورتی که باکتری‌های بیماری‌زا در این زمان کوتاه از بین نروند، مستقیماً وارد بدن فرد شده و جذب می‌گردند. بر این اساس لازم است ماده‌ی ضد باکتری و همین‌طور غلظت آن به گونه‌ای انتخاب شوند که برای ماسک خاصیت میکروب‌کشی خیلی قوی ایجاد نمایند. در مقابل، چون ماسک یک بار مصرف بوده و قابل شستشو نیست، ماندگاری ماده‌ی ضد باکتری و پایداری آن در برابر شستشو اهمیت چندانی ندارد. برای ملحفه‌ی رختخواب هتل، شرایط کاملاً برعکس است. برای این کالا، از یک سو زمان تماس بین باکتری و محصول ضد باکتری نسبتاً طولانی است (تمام طول شب) و علاوه بر آن باکتری‌های بیماری‌زا برای نفوذ به بدن شخص باید از سدی به نام پوست بگذرند. از سوی دیگر ملحفه کالای یک‌بار مصرف نیست و هر روز شستشو شده، اتو کشی می‌شود و دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرد. بنابراین برای تولید این کالای ضد باکتری، باید ماده‌ای را انتخاب نمود که قدرت باکتری‌کشی متوسط داشته ولی ماندگاری خاصیت میکروب‌کشی آن در برابر شستشو و اتوکشی خیلی زیاد باشد.

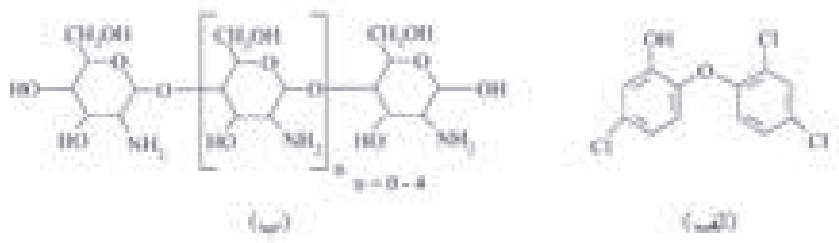
روش‌های تولید منسوجات ضد باکتری

صرف نظر از نوع و ماهیت ماده‌ی ضدباکتری مورد استفاده، تولید منسوجات ضد باکتری به چند روش ممکن می‌شود. افزودن ماده‌ی ضد باکتری به فرآیند تولید ماده‌ی اولیه در مرحله پلیمریزاسیون، اختلاط ماده‌ی ضد باکتری (به صورت مستربچ) با پلیمر در مرحله‌ی ریسندگی و قرار دادن ماده‌ی ضد باکتری بر روی سطح نخ یا پارچه در مرحله‌ی تکمیل (پد کردن ، غوطه‌وری و افشانه) از مهمترین این روش‌ها محسوب می‌شوند. هر یک از این روش‌ها در مقایسه با روش‌های دیگر دارای امتیازات و همین‌طور محدودیت‌هایی است که در ادامه به تعدادی از آنها اشاره خواهد شد.

– افزودن ماده‌ی ضد باکتری در مرحله پلیمریزاسیون: این شیوه، تنها روشی است که در صنایع بالادست صنعت نساجی قابل انجام است و در صورتی امکان‌پذیر می‌باشد که ماده‌ی ضد باکتری اثر منفی بر فرآیند تولید پلیمر نداشته و خود در حین فرآیند تخریب نشده و خواص باکتری‌کشی خود را حفظ نماید. امتیاز شاخص محصولاتی که به این روش تولید می‌شوند اختلاط کامل و یکنواخت ماده‌ی ضد باکتری با توده‌ی پلیمر (چه به صورت اختلاط فیزیکی و چه به صورت پیوند شیمیایی)، و ماندگاری خیلی خوب خاصیت میکروب‌کشی آن می‌باشد. محدودیت عمده‌ی آن هم این است که چون محصول در صنایع بالادست تولید می‌شود امکان تغییر غلظت ماده‌ی ضد باکتری در صنایع پایین‌دست و متناسب با نوع کاربرد کالای نهایی ممکن نیست.

– استفاده از مستربچ: پلیمر خام در مرحله‌ی ریسندگی ذوب شده و قبل از تبدیل شدن به نخ یا لیف با مذاب مستربچ که دارای غلظت بالایی از ماده‌ی ضد باکتری می‌باشد، مخلوط شده و سپس ریسیده می‌شود. خاصیت ضد باکتری کالای حاصل از این روش دارای ماندگاری خوبی است ولی هزینه‌ی تولید آن بیشتر از روش قبل خواهد بود. بعلاوه، چون افزودن ماده‌ی ضد باکتری در صنایع پایین–دست انجام می‌گردد، می‌توان نوع و غلظت آن را به دلخواه و متناسب با کاربرد محصول انتخاب نمود.

– روش‌های پدینگ، غوطه‌وری و افشانه: در روش پدینگ، نخ یا منسوج ابتدا از میان محلول حاوی ترکیب ضد باکتری عبور کرده و سپس وارد یک کوره یا گرمخانه می‌شود تا هم حلال اضافی تبخیر گردد و هم با انجام عملیات حرارتی (پخت) ترکیب ضد باکتری بر روی سطح نخ یا منسوج تثبیت شود. بسته به کاربرد محصول و غلظتی از ماده‌ی ضد باکتری که لازم است بر روی سطح کالا قرار بگیرد، عملیات عبور از محلول و خشک کردن ممکن است چندین بار تکرار شود. در روش غوطه‌وری، کالای نساجی برای مدت معینی در درون حمامی از محلول ترکیب ضد باکتری خیسانده شده و سپس خشک می‌شود. با تغییر غلظت ماده‌ی ضد باکتری و هم‌چنین زمان ماند کالا در حمام، مقدار ترکیب ضد باکتری بر روی سطح کالا تنظیم می‌گردد. و سرانجام، در روش افشانه محلول رقیقی از ماده‌ی ضد باکتری بر روی سطح پارچه یا کالای منسوج پاشیده می‌شود. حلال افشانه که لزوماً باید یک ترکیب فرار باشد به سرعت تبخیر شده و ماده‌ی ضد باکتری بر روی سطح باقی می‌ماند. مشکل هر سه روش اخیر در این است که هم کنترل دقیق غلظت ماده‌ی ضد باکتری در کالای نساجی ممکن نیست و هم زمان ماندگاری خاصیت ضد باکتری بودن کالا کوتاه بوده و در اثر شستشو و



شکل ۱– ساختار مولکولی چیتوسان (الف) و تری‌کلوسان (ب)
دو ماده‌ی ضدباکتری مورد استفاده در صنعت نساجی

یا دیگر عوامل محیطی به راحتی از بین خواهد رفت.

تولید چیپس پلی‌اتیلن‌ترفتالات (PET) ضد باکتری در مجتمع پتروشیمی شهید تندگویان

هم‌زمان با گسترش زمینه‌های کاربرد نانوفناوری در کشور، از چند سال پیش محصولات نساجی ضد باکتری از جنس پلی‌استر و با استفاده از نانو نقره به عنوان ترکیب باکتری‌کش تولید می‌شدند. روش مرسوم برای تولید این محصولات بیشتر غوطه‌وری، افشانه و در این اواخر استفاده از مستربچ بوده است. مطالعات انجام شده، نشان می‌دهد که میزان تولید این محصولات حتی نیاز بازار داخل کشور را هم برطرف نمی‌کند [۴]، هر چند که می‌توان انتظار داشت این گونه کالاها در کشورهای همسایه هم بازار مصرف خوب و رو به گسترشی داشته باشند. توجه به این واقعیت، پتروشیمی شهید تندگویان را بر آن داشت تا برای تولید محصول پلی‌اتیلن‌ترفتالات ضد باکتری برنامه‌ریزی نماید. اولین گام برای برای آغاز این پروژه، انتخاب ماده‌ی ضد باکتری مناسب بود که در بین گزینه‌های مختلف، نانو نقره به عنوان بهترین گزینه انتخاب شد؛ زیرا:

۱- نقره از دیرباز به عنوان فلزی که از یک سو خاصیت میکروب‌کشی و ضدعفونی‌کننده داشته و از سوی دیگر برای سلامت انسان هم زیان‌آور نیست، شناخته شده بود . کاوش‌های باستان‌شناسی نشان داده‌اند که انسانهای کهن مواد خوراکی و آشامیدنی مانند شیر، شراب، آب و سرکه را در ظروف نقره‌ای نگهداری می‌کردند تا برای مدت زمان بیشتری قابل استفاده باشند.

۲- همه حالت‌های شیمیایی نقره (چه به صورت عنصر فلزی و چه به شکل یون‌های Ag^{+}، Ag^{2+} و Ag^{3+}) دارای خاصیت میکروب‌کشی هستند. به همین دلیل نقره در محیط‌های شیمیایی مختلف (اسیدی، قلیایی و خنثی) خاصیت میکروب‌کشی خود را حفظ می‌کند. اگرچه چندین فلز مختلف شناخته شده‌اند که دارای خاصیت ضد باکتری هستند، اما نقره از جمله محدود فلزاتی است که همه فعالیت‌های حیاتی باکتری شامل تنفس، تکثیر و ساخت دیواره‌ی سلولی را مختل می‌نماید. برای توضیح خاصیت میکروب‌کشی نقره، ساز و کارهای مختلفی ارایه شده است. از جمله اینکه گفته می‌شود نقره فلزی در حضور رطوبت محیط به یون نقره تبدیل می‌شود. سپس یون حاصل جایگزین یون‌های فلزی در ساختار سلولی باکتری شده و آن را مسموم نموده از بین می‌برد (شکل ۲).

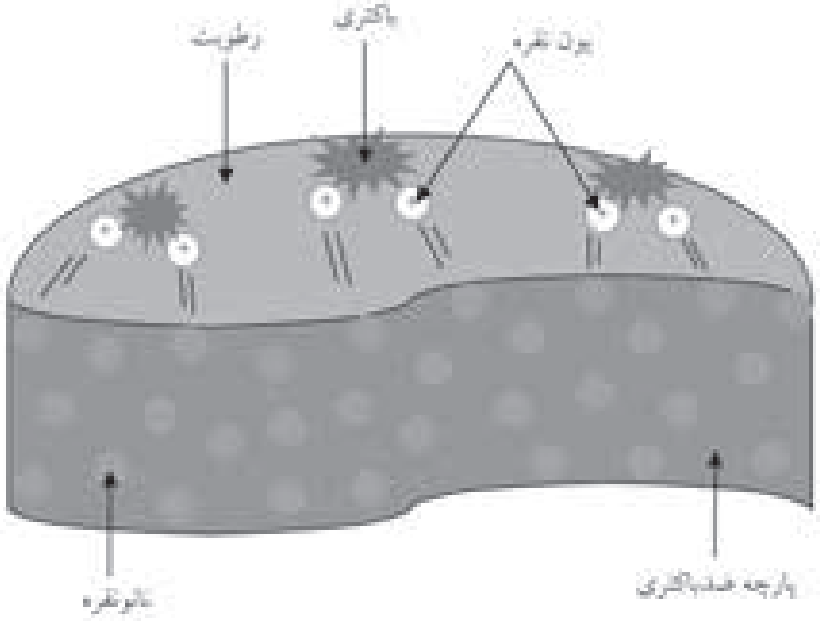
۳- نقره با فرآیند تولید PET سازگار است. غلظتی از نانو نقره که برای تولید چیپس ضد باکتری مورد نیاز است نه تنها هیچ اثر منفی و ناخواسته‌ای بر روی فرآیند تولید PET ندارد، بلکه خود نیز در این فرآیند هیچ تغییری نکرده و به همان شکل اولیه باقی می‌ماند. مشخصات کیفی و ظاهری PET ضد باکتری دارای نانو نقره تفاوت محسوسی با PET معمولی ندارند و تنها در صورتی که محصولی با قدرت باکتری‌کشی خیلی زیاد (و در نتیجه غلظت بالایی از نانو نقره) مورد نیاز باشد، رنگ محصول ضد باکتری به مقدار خیلی کمی به خاکستری خواهد گرایید؛ ولی حتی در این شرایط هم پارامترهای رنگی محصول (L & b-value) از محدوده‌ی پذیرفته شده خارج نخواهند شد.

۴- پژوهش‌های انجام شده نشان داده است که پلیمر PET غنی شده با نقره خاصیت ضد باکتری خیلی مناسبی از خود نشان می‌دهد. به بیانی دیگر، قرار گرفتن نقره بر روی سطح و یا در درون توده‌ی پلیمر PET موجب افت خاصیت ضد باکتری آن نمی‌شود [۵و۹].

۵- دست کم به چهار دلیل روشن استفاده از نانو نقره در مقایسه با نقره‌ای که اندازه ذرات آن بزرگتر از مقیاس نانو باشند، برتری دارد. اول اینکه با استفاده از نانو نقره سطح تماس فعال این فلز برای اندرکنش با باکتری‌ها به میزان قابل توجهی افزایش یافته و بنابراین قدرت و شدت میکروب‌کشی آن بهبود قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند.زیرا با فرض کروی بودن ذرات نقره، مساحت آنها از رابطه‌ی $SA = 4\pi r^2$ و حجم آنها از رابطه‌ی $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ محاسبه می‌شود. بر این اساس، نسبت سطح به حجم هر ذره برابر خواهد بود با $\frac{SA}{V} = \frac{3}{r}$ که نشان می‌دهد سطح فعال ذرات نقره با کوچکتر شدن آنها بیشتر می‌شود. برای مثال اگر اندازه ذرات نقره از ۳۰۰ نانومتر به ۷۰ نانومتر کاهش داده شود، آنگاه سطح فعال و کنش‌گر این ذرات با فرض ثابت ماندن مقدار نقره، بیش از چهار برابر خواهد شد.

$$\frac{SA_{70}}{SA_{300}} = \frac{300}{70} = 4.28$$

دلیل دوم برای انتخاب نانو نقره، آن است که با کوچکتر شدن اندازه‌ی ذرات مواد جامدی که به فرآیند تولید PET افزوده می‌شوند، مشکلات احتمالی این ذرات در فرآیند ریسندگی (از جمله گرفتگی رشته‌سازها و یا میزان پارگی نخ) هم کمتر خواهند شد. دلیل سوم آنکه با استفاده از نانو نقره، امکان اختلاط بهتر و یکنواخت‌تر آن در درون توده‌ی پلیمر فراهم می‌گردد؛ زیرا نانو نقره به صورت مجزا به کار نمی‌رود بلکه ابتدا بر روی یک پایه مناسب (مانند سیلیس یا دی‌اکسید تیتانیم) قرار گرفته و سپس به فرآیند تولید PET افزوده خواهد شد. چهارمین دلیل برای انتخاب نانونقره، یک دلیل اقتصادی-زیست‌محیطی است. با استفاده از نانونقره، وزن خیلی کمتری از نقره برای ضدباکتری کردن مقدار معینی از منسوج لازم خواهد بود. با توجه به قیمت بالای



شکل ۲- ساز و کار ذرات نانو نقره برای از بین بردن باکتری در کالاهای نساجی

نقره، کاهش مصرف آن از یک سو به معنی کاهش هزینه‌های تولید و در نتیجه سودآوری بیشتر برای تولیدکننده بوده و از سوی دیگر مقدار نقره‌ی وارد شده به محیط زیست را کمتر خواهد کرد.

پس از آنکه نانو نقره به عنوان ماده‌ی ضد باکتری مناسب انتخاب گردید، لازم بود تا اندازه‌ی ذرات و غلظت بهینه برای آن هم به روشی تعیین شوند. از آنجا که رنگ کلی نانو نقره تابعی از اندازه‌ی ذرات آن است، می‌بایست اندازه‌ی ذرات به گونه‌ای انتخاب شود که هم بیشترین سطح تماس ممکن برای اندرکنش با باکتری‌ها را داشته باشند و هم موجب تغییر رنگ پلیمر نشوند. با توجه به این موارد، ذراتی با اندازه‌ی ۱۰۰-۵۰ نانومتر مناسب شناخته شدند؛ چرا که ذرات بزرگتر از ۱۰۰ نانومتر و یا کوچکتر از ۵۰ نانومتر دارای رنگ زمینه متمایل به قرمز یا آبی می‌باشند. برای دستیابی به غلظت بهینه‌ی نانو نقره، یک نمونه مستربچ دارای کامپوزیت نانونقره با اندازه‌ی ذرات مشخص تهیه و از مخلوط کردن نسبت‌های متفاوت آن با محصول PET پتروشیمی شهید تندگویان، پنج نمونه نخ POY، پنج نمونه نخ FDY و پنج نمونه نخ تکسچره با غلظت‌های مختلف نقره تهیه شد .

بر روی نخ‌های تولید شده و یک نمونه نخ شاهد (نخی که از همان پلیمر و در شرایطی مشابه ولی بدون نانو نقره تهیه شده بود) آنالیزهای دانسیته‌ی خطی، استحکام کششی، ازدیاد طول تا حد پارگی، مدول اولیه، کار پارگی، جمع‌شدگی (فقط برای نخ‌های POY) و خواص موجی (فقط برای نخ‌های تکسچره) انجام و نتایج بدست آمده برای نمونه‌های ضدباکتری و نمونه شاهد مقایسه گردید. از میان این پنج نمونه، سه نمونه که بهترین نتایج را دارا بودند انتخاب و از آنها به روش جوراب‌بافی نمونه منسوج تهیه گردید. در نهایت نمونه نخ‌ها و منسوجات تهیه شده برای سنجش میزان ضد باکتری بودن در سه آزمایشگاه مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند و از میان آنها نمونه‌ای که بهترین نتیجه را داشت، انتخاب گردید تا میزان نقره موجود در آن به عنوان غلظت بهینه، مبنایی برای تولید محصول در گام‌های بعدی و در مقیاس صنعتی باشد.

تولید چیپس PET ضد باکتری در واحد صنعتی

پس از آنکه شرایط بهینه برای افزودن کامپوزیت حاوی نانونقره بدست آمد، کامپوزیت مذکور از تولیدکنندگان معتبر تهیه و سرانجام در مهرماه سال جاری چیپس پلی‌اتیلن‌ترفتالات ضدباکتری در واحد پلیمریزاسیون کارخانه‌ی PET مجتمع پتروشیمی شهید تندگویان و به میزان چندصد تن تولید و پس از تأیید کیفیت آن در آزمایشگاه‌های کنترل کیفی مجتمع، در بازار داخلی توزیع شد.

ویژگی‌های محصول ضدباکتری پتروشیمی شهید تندگویان در صنایع نساجی

همچنانکه پیش از این هم گفته شد، هر یک از روش‌های مرسوم برای تولید منسوجات ضد باکتری با استفاده از نانونقره دارای امتیازات و محدودیت‌های خاص خود است. روشی که در پتروشیمی شهید تندگویان برای تولید چیپس و الیاف پلی‌اتیلن‌ترفتالات ضد باکتری انتخاب و اجرا شده است نیز خارج از این قاعده نخواهد بود. مهمترین امتیازات محصول بدست آمده از این روش عبارتند از:

۱- قدرت میکروب‌کشی بالا: بر اساس نتایج آزمایش‌هایی که به روش‌های استاندارد انجام شده، قدرت باکتری‌کشی و ضد قارچ بودن محصول بهینه شده‌ی نهایی بیش از ۹۹ درصد است. این بدان معنی است که کالای منسوجی که از این محصول تولید می‌شود (به صورت پلی‌استر خالص و نه به شکل مخلوط با الیاف دیگر مانند پنبه) دارای قدرت بسیار زیادی برای جلوگیری از رشد و تکثیر انواع باکتری و قارچ بر روی سطح آن خواهد بود. از آنجا که این محصول رشد و تکثیر باکتری‌ها را متوقف و یا دست کم محدود می‌کند، کالای تولید شده از آن طراوت و لطافت خود را برای مدت بیشتری حفظ کرده و بوی بد و زننده تولید نمی‌کند. این موضوع، بویژه برای کالاهایی مانند پوشاک ورزشی، لباس زیر و جوراب دارای اهمیت شایانی است.

۲- ماندگاری و طول عمر زیاد: از آنجا که نانو نقره در صنعت بالادست (مرحله پلیمریزاسیون) مورد استفاده قرار گرفته است، ماندگاری خاصیت میکروب‌کشی محصول حاصل از این روش بیشتر از هر روش دیگری (از جمله مستر بچ، پدینگ، غوطه‌وری و افشانه) خواهد بود؛ زیرا نانو نقره تقریباً از همان ابتدای فرآیند تولید PET و به همراه دیگر دیگر مواد واکنش‌دهنده به فرآیند وارد شده و در طول فرآیند زمان کافی در اختیار دارد (در حدود ۱۰-۸ ساعت) تا به طور یکنواخت و همگن با توده‌ی پلیمر مخلوط شود (شکل ۳).

ذرات بسیار ریز نانو نقره بر روی سطح یک پایه قرار گرفته و در تمام توده‌ی پلیمر به شکل همگن توزیع شده‌اند. بنابراین پس از تولید کالای منسوج از چنین پلیمری، امکان خارج شدن ذرات نانو نقره در اثر شستشو، سایش و دیگر عوامل فیزیکی بسیار اندک خواهد بود. بعلاوه، در صورتی که ذرات موجود بر روی سطح منسوج به هر دلیلی خارج شوند، اختلاف پتانسیل غلظتی بوجود آمده بین سطح و عمق نخ‌ها و الیاف تشکیل‌دهنده‌ی منسوج سبب می‌شود تا ذرات نانو نقره موجود در عمق بتدریج به سمت سطح کالا مهاجرت نمایند. بر این اساس، گزافه نیست، اگر بگوییم کالاهایی که از چنین محصولی تولید می‌شوند، دارای خاصیت ذاتی و دایمی باکتری‌کشی هستند.

۳- سازگاری با روش‌ها و تجهیزات مرسوم برای ریسندگی، بافندگی و تکمیل الیاف پلی‌استر: افزودن نانو نقره خواص کیفی و ریسندگی PET را تغییر نمی‌دهد. بنابراین محصول ضد باکتری دقیقاً همانند محصول عادی فرآیند و تکمیل می‌شود و به هیچ تجهیز و یا دستگاه اضافه‌ای نیاز ندارد.

٤- سازگاری بیشتر با محیط زیست: در سال‌های اخیر و همزمان با گسترش فناوری نانو و بویژه کاربردهای رو به رشد نانو نقره، یکی از نگرانی‌های درخور توجه دوستداران محیط زیست، ورود بیش از حد نقره به محیط زیست است. در بین روش‌های مرسوم برای تولید منسوجات ضد باکتری دارای نانو نقره، روش به کار رفته در پتروشیمی شهید تندگویان کمترین رهاسازی نانو نقره را در محیط زیست خواهد داشت؛ چرا که بر خلاف روش‌هایی مانند پدینگ، غوطه‌وری و افشانه، در این روش نانو نقره در عمق نخ قرار گرفته و به راحتی قابل استخراج در اثر شستشو و یا سایش نخواهد بود.

کاربردهای محصول ضد باکتری پتروشیمی شهید تندگویان در صنایع نساجی

- پوشاک و وسایل پارچه‌ای بیمارستانی (روپوش، ملحفه، لوازم پانسمان و منسوجات بی بافت مانند ماسک)
- پوشاک ورزشی و غیرورزشی (لباس و جوراب، لباس زیر)
- لباس مدارس و کودکستان‌ها
- پوشاک و وسایل پارچه‌ای نظامی (لباس، چادر، کیسه خواب)
- پوشاک و لباس کار اصناف (صنایع تولید و بسته‌بندی مواد غذایی، رستوران‌ها، مرغداری‌ها)
- سرویس خواب، پرده، مبلمان و کفپوش (منازل، هتل‌ها، مراکز عمومی مانند سینما و سالن‌های اجتماعات)
- روکش‌صندلی، تودوزی و تزئینات خودروهای شخصی و عمومی، قطار و هواپیما

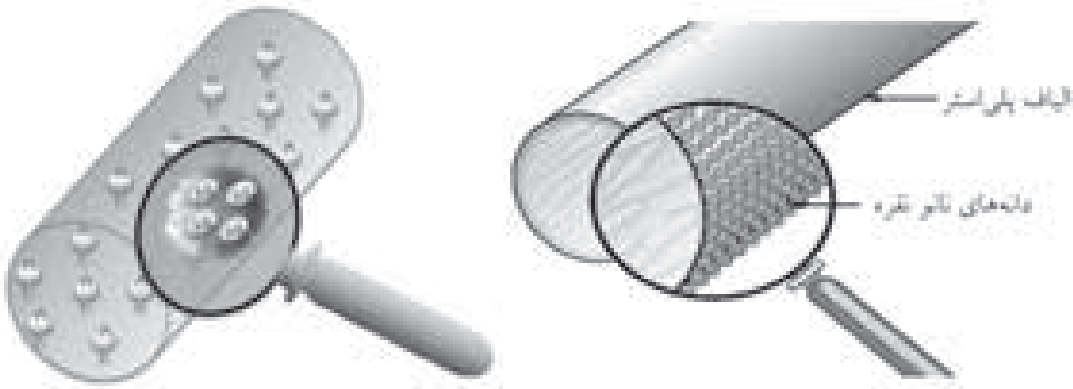
تأثیر منسوجات دارای نانونقره بر سلامت انسان و محیط زیست

پیرامون مفید و یا مضر بودن محصولات نانوفناوری (به طور کلی) و نانو نقره (به عنوان یکی از پرکاربردترین محصولات نانوفناوری) نظریه‌های مختلف و گاهی کاملاً متناقض وجود دارد. کافی است در شبکه‌ی جهانی اینترنت یک جستجوی معمولی انجام دهید تا به درستی این ادعا پی‌ببرید. در این مورد بخصوص، شاید بتوان نانوفناوری را با فناوری‌های دیگری مانند تلفن همراه و یا اجاق-های میکروویو مقایسه نمود. هر روز در سراسر دنیا اظهار نظرهای گوناگونی توسط افراد مختلف در مورد سالم و یا مضر بودن مجصولات این فناوری‌ها منتشر می‌شود؛ اما مردم همچنان از آنها به طور گسترده استفاده می‌کنند. آن چه روشن است، این است که تا این زمان هیچ یک از مراکز و نهادهای معتبر ملی و بین‌المللی {مانند سازمان غذا و داروی آمریکا (FDA)، سازمان بهداشت جهانی (WHO)، اتحادیه اروپا و سازمان استاندارد ایران} در مورد بی‌ضرر بودن و یا خطرناک بودن نانونقره به عنوان یکی از موادی که در تولید الیاف و منسوجات ضدباکتری به کار می‌رود، به طور رسمی و مستند اظهار نظر نکرده‌اند. در مراکز دانشگاهی و پژوهشی، اثرات منسوجات دارای نانو نقره بر روی حیوانات آزمایشگاهی و در موارد محدودی بر روی بدن انسان بررسی شده است [۸-۶]. به عنوان مثال، یکی از آخرین پژوهش‌ها در این زمینه توسط Hohenstein Institute در کشور آلمان انجام و نتایج آن در پایگاه اینترنتی آن موسسه منتشر گردید [۱۰]. در این پژوهش، تعداد ۶۰ نفر داوطلب برای مدت ۶ هفته و حد اقل ۸ ساعت در شبانه‌روز لباسهایی را پوشیدند که از جنس پلی‌استر ضد باکتری حاوی نقره بوده‌اند. در طول این مدت، پژوهش‌گران این موسسه به طور پیوسته واکنش-های پوست افراد داوطلب به لباس ضد باکتری را پایش می‌کردند. پژوهشگران موسسه Hohenstein Institute در پایان نتیجه‌ی پژوهش انجام شده را این گونه بیان نموده‌اند: «منسوجان ضد باکتری را می‌توان جزء محصولات ایمن به حساب آورد».

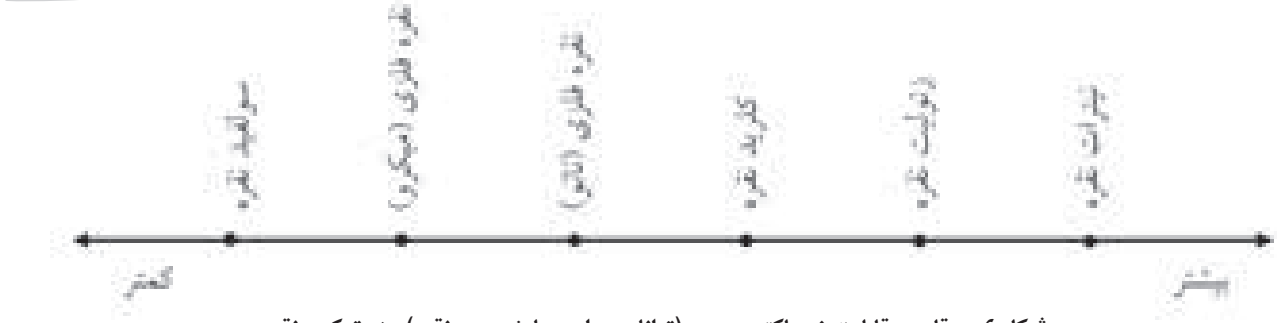
نگرانی‌های دوستداران محیط زیست از ورود مقدار زیادی نقره به محیط زیست در نتیجه گسترش کاربردهای نانونقره (از جمله در صنعت نساجی)، یکی دیگر از موضوعات زیست‌محیطی مرتبط با نانونقره می‌باشد. بر اساس گزارش سازمان حفاظت از محیط زیست آمریکا، بیش از یک چهارم محصولات و کالاهای تولید شده از نانوفناوری که در این کشور ثبت شده‌اند، دارای نانونقره هستند[۱۱]. بر اساس این گزارش، بسته‌بندی مواد غذایی، قطعات الکترونیکی، لوازم منزل، مواد آرایشی و بهداشتی، الیاف و منسوجات، دستگاه‌های تصفیه‌ی آب و افشانه‌های ضدبو از جمله کالاهایی هستند که در تولید آنها از نانونقره استفاده شده است. پر واضح است که گسترش روز افزون تولید و استفاده از این محصولات به منزله‌ی ورود مقدار بیشتری نقره به محیط زیست خواهد بود؛ اما این موضوع شق دیگری هم دارد.

به هنگام انتخاب یک ماده‌ی فعال برای تولید کالایی که خاصیت ضد باکتری داشته باشد، دو عامل بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند. یکی از این عوامل قدرت و قابلیت ماده‌ی مورد نظر برای از بین بردن باکتری‌ها و یا کاهش سرعت رشد آنها و عامل دوم ماندگاری و طول عمر مفید این قابلیت است. پیش از این گفته شد که تمام حالت‌های اکسیداسیون نقره دارای خاصیت ضد باکتری هستند. به همین دلیل، تولیدکنندگان مختلف محصولات آنتی‌باکتریال ترکیبات مختلفی از نقره را برای افزودن به کالاهای خود انتخاب و استفاده نموده‌اند. از جمله این ترکیبات می‌توان به موادی مانند سولفید نقره، نقره فلزی (با ذراتی در اندازه‌های میکرو)، نقره فلزی (با ذراتی در اندازه‌ی نانو)، نمک کلرید نقره، زئولیت‌های نقره، فسفات زیرکونیم- نقره و نیترات نقره اشاره نمود. اگر بپذیریم که ساز و کار غالب در فرآیند از بین بردن باکتری‌ها، رهایش یون نقره (Ag^+) می‌باشد (شکل ۲ را ببینید)، آنگاه ترکیبات گفته شده را می‌توان بر اساس توانایی آنها برای برای از بین بردن باکتری‌ها به صورتی که در شکل (۴) نشان داده شده است، مرتب نمود [۱۲]. همچنانکه مشاهده می‌شود، در این گروه نیترات نقره قوی‌ترین ترکیب ضدباکتری و سولفید نقره ضعیف‌ترین آنها است. در این میان قابلیت ضدباکتری بودن نانو نقره نسبت به مواد دیگر متوسط است. به عنوان یک قاعده‌ی کلی، هر چه تمایل یک ترکیب برای رهایش یون نقره بیشتر باشد، ماندگاری خاصیت ضد باکتری بودن کالاهای تهیه شده از ترکیب کمتر خواهد شد. بر این اساس، در میان طیف ترکیبات نقره، نیترات نقره کمترین ماندگاری، سولفید نقره بالاترین ماندگاری و نانو نقره یک ماندگاری متوسط دارد. در نظر بگیرید که قرار است با استفاده سه ماده‌ی نیترات نقره، زئولیت نقره و نانو نقره فلزی سه نمونه کالای ضدباکتری تولید شود که ماندگاری خاصیت ضدباکتری آنها مشابه باشد. بر اساس آنچه گفته شد، غلظت نقره در کالایی که با استفاده از نیترات نقره تولید می‌شود باید از کالایی که با استفاده از زئولیت تولید می‌شود، بیشتر و از کالایی که با استفاده از نانونقره فلزی تولید می‌شود، خیلی بیشتر باشد. به بیانی دیگر:

- قابلیت بالاتر برای تولید یون نقره ← ماندگاری کمتر ← غلظت بالاتر نقره در کالای ضدباکتری برای رسیدن به ماندگاری مطلوب ← رها شدن



شکل ۳- نحوه‌ی قرار گرفتن نانونقره در ساختار الیاف پلی‌استر الف: محصولاتی که به روش پدینگ، غوطه‌وری و یا افشانه ضد باکتری شده‌اند. ب: محصول پتروشیمی شهید تندگویان



شکل ٤ – مقایسه قابلیت ضدباکتری بودن (توانایی برای رهایش یون نقره) چند ترکیب نقره

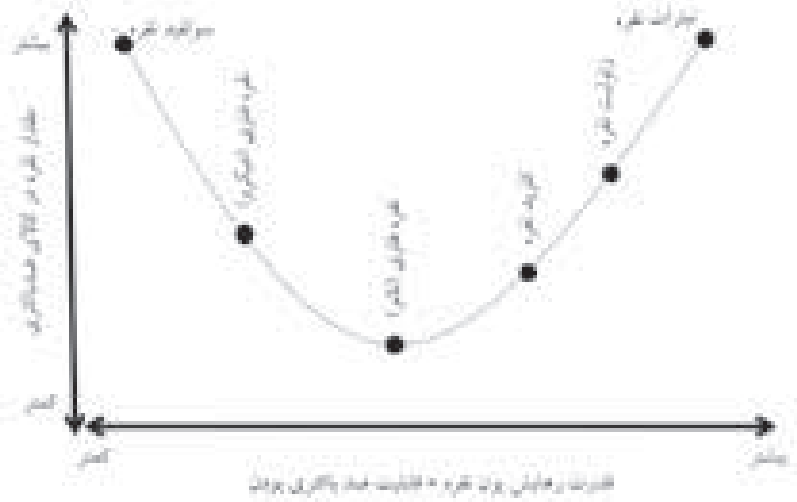
مقدار بیشتری نقره در محیط زیست

– قابلیت کمتر برای تولید یون نقره ← ماندگاری بیشتر ← غلظت بالاتر نقره در کالای ضدباکتری برای رسیدن به فعالیت مطلوب ← رها شدن مقدار بیشتری نقره در محیط زیست

– قابلیت متوسط برای تولید یون نقره ← ماندگاری متوسط ← غلظت متوسط نقره در کالای ضدباکتری ← رها شدن مقدار کمتری نقره در محیط زیست

در شکل (۵) ارتباط میان قدرت باکتری‌کشی ترکیبات مختلف نقره با غلظت نقره در کالای ضدباکتری به صورت یک نمودار نشان داده شده است. از این نمودار پیداست که با افزودن غلظت متوسطی از نانونقره (نسبت به ترکیبات دیگر)، می‌توان کالایی با قدرت باکتری‌کشی متوسط تولید کرد که خاصیت ضدباکتری خود را برای یک مدت طولانی نگه می‌دارد [۱۲].

از مجموع آنچه گفته شد می‌توان نتیجه گرفت که اگر قرار باشد برای تولید یک کالای ضدباکتری، از میان ترکیبات مختلف نقره ترکیبی انتخاب شود که علاوه بر داشتن قدرت ضدباکتری، کمترین مقدار ممکن از نقره را وارد محیط زیست نماید؛ مناسب‌ترین گزینه نانونقره خواهد بود.



شکل ۵- رابطه بین مقدار نقره در کالای ضد باکتری با قابلیت ترکیب نقره برای رهایش یون Ag^+

پی نوشت:

مرکز پژوهش و توسعه پتروشیمی شهید تندگویان

Emami.s@stpc.ir

منابع:

1. T Ramachandran, K Rajendrakumar, R Rajendran, 'Antimicrobial textiles- An overview', IE (I) Journal- Tx, 2004, Vol. 84, p. 42.

2. Pranee Rattanawaleedirojn, Kanokwan Saengkiettyut, Supin Sangsuk, 'Antibacterial Efficacy of Nano Silver Finished Fabric on Staphylococcus Aureus and Preliminary Test on Its Safety', CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology, 2008, Vol. 7(1), p. 75.

3. The fiber year 2011, Oeirlikon Textile international, www.Oeirlikontextile.com

۴.مطالعات امکان‌سنجی مقدماتی تولید پوشاک ضدمیکروب (آنتی‌باکتریال) انجام شده توسط معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر به سفارش سازمان صنایع کوچک و شهرک‌های صنعتی ایران، ۱۳۸۷

5. W. Pongnop, K. Sombatsompop, A. Kositchaiyong, 'Antibacterial Performance Evaluations for Silver Colloid Incorporated Thermoplastics'.

6. T. Faunce, A. Watal, "Nanosilver and global public heaith: international regulatory issues", Nanomedicine 2010, 5(4), 617-632.

7. L. Braydich-Stolle, S. Hussain, J. J. Schlager, M. C. Hofmann, "In vitro cytotoxicity of nanoparticles in mammalian germline stem cells", Toxicological Sciences, 2005, 88(2), 412-419.

8. S. W. P. Wijinhoven et. all, "Nano-silver- a review of available data and knowledge gaps in human and environmental risk assessment", Nanotoxicology, 2009,3(2), 109-138.

9. E. Matyjas-Zgondek, A. Bacciarelli, E. Rybicki, 'Antibacterial Properties of Silver– Finished Textiles', Fibers & Textiles in Eastern Europe, 2008, Vol. 16, No. 5(70), p. 101.

10. Hohenstein researchers carry out field study into the effect of antibacterial clothing on skin flora and microclimate, http://www.hohenstein.de/SITES/presse.asp, available at Oct. 2012

11. State of the Science – Everything Nanosilver and More, U.S. Environmental Protection Agency (EPA) report, 2010

12. S. Egger, RP. Lehmann, MJ. Height, MJ. Loessner and M. Schuppler, "Antimicrobial properties of a novel silver-silica nanocomposite material"., Applied and environmental microbiology, 75(9), p. 2973.