

منسوجات ابر آبریز هادی الکتریسته با خاصیت ضدباکتری بواسطه روکش دهی الیاف با نانوذرات نقره

چکیده

نانوذرات نقره (Ag NPs) توسط احیاء کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ با گلوکز، روی الیاف پنبه تولید شدند. اصلاح بعدی الیاف روکش شده با نانوذرات نقره، با هگزادسیل تری متوکسی سیلان منجر به ایجاد منسوجات پنبه‌ای ابرآبریز شد. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی منسوجات نشان داد که الیاف عمل‌آوری شده، با نانوذرات نقره یکنواخت پوشش داده شده بودند، که با ایجاد زبری یا خشنی دوچندان روی منسوجات، به تشکیل سطوح ابرآبریز کمک می‌کرد و نانوذرات نقره روکش متراکمی اطراف الیاف تشکیل داده بودند که منسوجات پنبه‌ای طبیعی عایق را، هادی الکتریسته می‌کرد. تست ضد باکتری نشان داد که منسوجات تولیدشده دارای فعالیت ضدباکتری بالا در برابر باکتری گرم منفی اشریشیا کلای (*Escherichia coli*) بودند. این منسوجات چند منظوره می‌توانند در تجهیزات الکتریکی زیست‌درمانی کاربرد داشته باشند.

مقدمه

عملیات با KOH آبدار و $AgNO_3$ و در ادامه عملیات حرارتی در ۲۰۰ درجه سانتیگراد یا دماهای بیشتر، تولید کردند. اصلاح مجدد لایه‌های نقره روکش شده با طلا، یا n-دودکان تیول باعث ایجاد سطوح آبریز می‌شود. خلیل‌آباد و یزدان‌شناس سطوح ضدباکتری ابرآبریز را روی منسوجات پنبه‌ای از طریق واردسازی ذرات در حد میکرووی نقره در شبکه بافته الیاف تولید کردند. آنها این نتایج را از طریق عملیات با محلول آبدار KOH و $AgNO_3$ و سپس آبریزسازی سطحی بدست آوردند. ساختار سطحی با اندازه دو برابر و انرژی سطحی کم اصلاح اکتیل تری‌اتوکسی سیلان سبب ایجاد سطوح ابرآبریز عالی با زاویه تماسی به بزرگی ۱۵۱ درجه شد. منسوجات پنبه‌ای اصلاح‌شده قادر به نابودکردن هر دو باکتری گرم منفی و گرم مثبت بر روی سطح بودند. لازم به ذکر می‌باشد که علاوه بر کاربردهای زیست‌پزشکی، منسوجات ابرآبریز آراسته‌شده با نانو ساختارهای نقره می‌توانند از خواص دیگری مثل هدایت الکتریکی، خواص ضدالکتریسته ساکن، محافظت از نور ماوراءبنفش و غیره بهره‌مند شوند. از آنجایی که تهیه نانوذرات نقره با اندازه و شکل قابل کنترل، آسان می‌باشد، منسوجات چندعملی می‌توانند توسط آراسته کردن الیاف با نانوذرات نقره با اندازه کنترل شده حاصل شوند. در این مطالعه، نانوذرات نقره توسط احیای در محل کمپلکس $[Ag(NH_3)_2]^+$ با گلوکز، روی الیاف پنبه تولید شدند و سپس منسوجات عمل‌آوری شده، با استفاده از آلکیل سیلان با زنجیر طویل، به منظور تولید منسوجات کاربردی با خواص ترکیبی ابرآبریزی، هدایت الکتریکی و ضد باکتری اصلاح شدند.

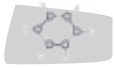
تجربیات

مواد

$AgNO_3$ (بیشتر از ۹۹٪)، گلوکز (بیشتر از ۹۹٪)، آمونیاک آبی (۲۸٪ وزنی)، و NaOH از کمپانی معرف‌های شیمیایی Sinorpharm تهیه شدند.

موادی که قادر به انجام عملکردهای چندگانه بطور همزمان یا مداوم در طول زمان هستند، برای بهبود عملکرد محصولات دارای اهمیت می‌باشند. منسوجاتی که دارای عملکردهای بهبودیافته مثل ضدباکتری، ضد الکتریسته ساکن، مقاومت در برابر لکه، هادی الکتریسته و محافظت از نور UV هستند، توسط بازار مصرف‌کننده فهیم و خواستار برای محصولات با ارزش افزوده بالا، بسیار ارزشمند هستند. منسوجات چندمنظوره می‌توانند از طریق عملیات‌های ترکیبی با استفاده از مواد گوناگون با خواص ویژه روی الیاف تولید شوند. اما، چند منظوره کردن منسوجات با استفاده از یک ماده با چند عملکرد ذاتی، یا توسط یک عملیات ساده که چند کارکرد همزمان را القا می‌کند، قابل ترجیح می‌باشد. نقره از دوران باستان به عنوان یک باکتری کش معروف بوده است. اخیراً گزارش شده بود که نانوذرات نقره (Ag NPs) خواص ضد میکروبی را ارائه می‌دهند. الحاق با اتصال نانوذرات نقره در قالب‌های گوناگون به منظور گسترش سودمندی آنها در مواد و کاربردهای زیست‌درمانی به شدت مورد مطالعه قرار گرفته بود.

دوباس و همکارانش نانوذرات نقره ضد میکروب تثبیت شده روی الیاف نایلون و ابریشم را توسط روش لایه‌نشانی لایه به لایه به شرح ذیل گزارش کرده بودند. غوطه‌وری پی‌درپی الیاف نایلون یا ابریشم در محلول‌های رقیق پلی‌دی‌آلیل‌دی‌متیل‌آمونیم کلراید و نانوذرات نقره پوشانده‌شده با پلی‌متاکریلیک اسید، سبب تشکیل فیلم نازک رنگی دارای خواص ضد میکروبی شد. لی و همکارانش روکش پایدار نانوذرات نقره را روی پارچه پنبه‌ای توسط غوطه‌وری در محلول‌های اتانولی $AgNO_3$ و بوتیل‌آمین گزارش کردند. پارچه پنبه‌ای روکش دهی شده با نانوذرات نقره، اثرات باکتری کشی بسیار خوبی را روی باکتری‌های بیماری‌زا بدون ایجاد تحریک مستقیم پوست نشان داد. ژائو و همکارانش لایه‌های روکش نقره با ساختار نانو را روی فیلم‌های پلی‌آمید، از طریق



ارزیابی فعالیت ضد میکروبی منسوجات در برابر باکتری گرم منفی Es-cerichia coli (E.coli) به شرح ذیل بود. مخلوط محیط آبی مغذی و آگار مغذی در ۱ لیتر آب مقطر در pH = ۷/۲ و همچنین ظرفهای پتری دیش خالی در اتوکلاو قرار گرفتند. واسطه آگار سپس درون ظرفهای پتری دیش ریخته شد و سرما داده شد. بطور تقریبی روی ظرفها، ۱۰۵ واحد تشکیل دهنده کلنی برای هر باکتری تلقیح شد و سپس هر نمونه منسوج روی ظرفهای حاوی آگار قرار گرفت. همه ظرفها به مدت ۲۴ ساعت در ۳۷ درجه سانتیگراد در در انکوباتور تحت رشد قرار گرفتند و در پایان ناحیه بازدارندگی از رشد اندازه گیری شد. احیاء رشد باکتری روی منسوجات برای باکتری E.coli با استفاده از روش انتقال EN ISO 20743:2007 تخمین زده شد. ظرفهای حاوی آگار با ۱ میلی لیتر مایع مغذی کشت میکروب حاوی $(3-4) \times 10^5$ واحد تشکیل دهنده کلنی باکتری تلقیح شدند. سپس، نمونه منسوج آزمایشی روی سطح آگار قرار داده شد و فشار داده شد. نمونه مورد آزمایش سپس از سطح آگار به درون یک ظرف ۱۰۰ میلی لیتری منتقل شد و به مدت ۲۴ ساعت در ۳۷ درجه سانتیگراد در محفظه رطوبت تحت رشد قرار گرفت. بعد از رشد، ۲۰ میلی لیتر محلول خنثی کننده روی نمونه ریخته شد و به مدت ۱ دقیقه به شدت تکان داده شد. رقیق سازیهای پیپتی با استفاده از آب استریلیزه انجام شد و تلقیحها یا سوسپانسیونها روی آگار مغذی قرار داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در ۳۷ درجه سانتیگراد تحت رشد قرار گرفت. کاهش یا احیاء رشد باکتری (RA) روی نمونه عمل آوری شده با نقره در مقایسه با نمونه عمل نشده بصورت زیر محاسبه شد:

$$RA (\%) = \frac{(C-A)}{C} \times 100 \quad (1)$$

که در اینجا C، تعداد واحدهای تشکیل دهنده باکتری روی منسوج عمل آوری نشده بعد از ۲۴ ساعت تلقیح و A، تعداد واحدهای تشکیل دهنده باکتری روی منسوج عمل آوری شده با نقره تحت شرایط یکسان می باشد.

اندازه گیری مقاومت

هدایت الکتریکی منسوجات اصلی و اصلاح شده بعد از آگریز سازی، توسط اندازه گیری تصادفی مقاومت بین دو نقطه با فاصله ۱ سانتی متر روی منسوجات به منظور راحتی کار، ارزیابی شد. همه مقاومتها توسط معدل گیری ۶ مقدار اندازه گیری شده روی هر سطح نمونه تعیین شدند. مقاومت های کمتر به معنی هدایت الکتریکی بالاتر هستند.

نتایج و بحث

کاهش شیمیایی بیشترین روش شیمیایی مورد استفاده برای تهیه نانوذرات نقره و دیسپرسیونهای کلئیدی در آب یا حلال های آلی می باشد. عوامل کاهنده مورد استفاده رایج بروهیدرات، سیترات،

هگزادسیل تری اتوکسی سیلان (HDTMS) از کمپانی تکنولوژی مواد Hangzhou Silong تهیه شد. همه مواد شیمیایی همانگونه که دریافت شدند، مورد استفاده قرار گرفتند. منسوجات با بافت ساده پنبه ای، آهار گیری شده، شسته شده، و سفیدگری شده، قبل از خشک کردن به منظور استفاده، با آب دیونیزه (یون زدوده) و اتانول تمیز شدند. در سرتاسر همه آزمایشات از آب دیونیزه استفاده شد.

عملیات قلیایی منسوجات پنبه ای و روکش دهی الیاف با ذرات نقره

منسوجات پنبه ای با محلول آبکی ۱۰ درصد وزنی NaOH در دمای اتاق به مدت ۱۰ دقیقه عمل آوری شدند و به دنبال آن با مقدار زیادی از آب مقطر آبکشی شدند. آمونیاک آبی (۸٪ وزنی) قطره به قطره درون محلول آبکی ۰/۵ مولار $AgNO_3$ اضافه شد و تا اینکه محلول بی رنگ شفاف $[Ag(NH_3)_2]^+$ تشکیل شود، هم زده شد. منسوجات عمل شده قلیایی، در محلول $[Ag(NH_3)_2]^+$ به مدت ۱ ساعت غوطه ور شدند و سپس به درون محلول ۰/۱ مولار گلوکز منتقل شدند. بعد از ۵ دقیقه، محلول $[Ag(NH_3)_2]^+$ باقیمانده نیز به محلول گلوکز اضافه شد. در نهایت، منسوجات با آب آبکشی شدند و در هوا خشکانده شدند.

آگریز کردن منسوجات با HDTMS

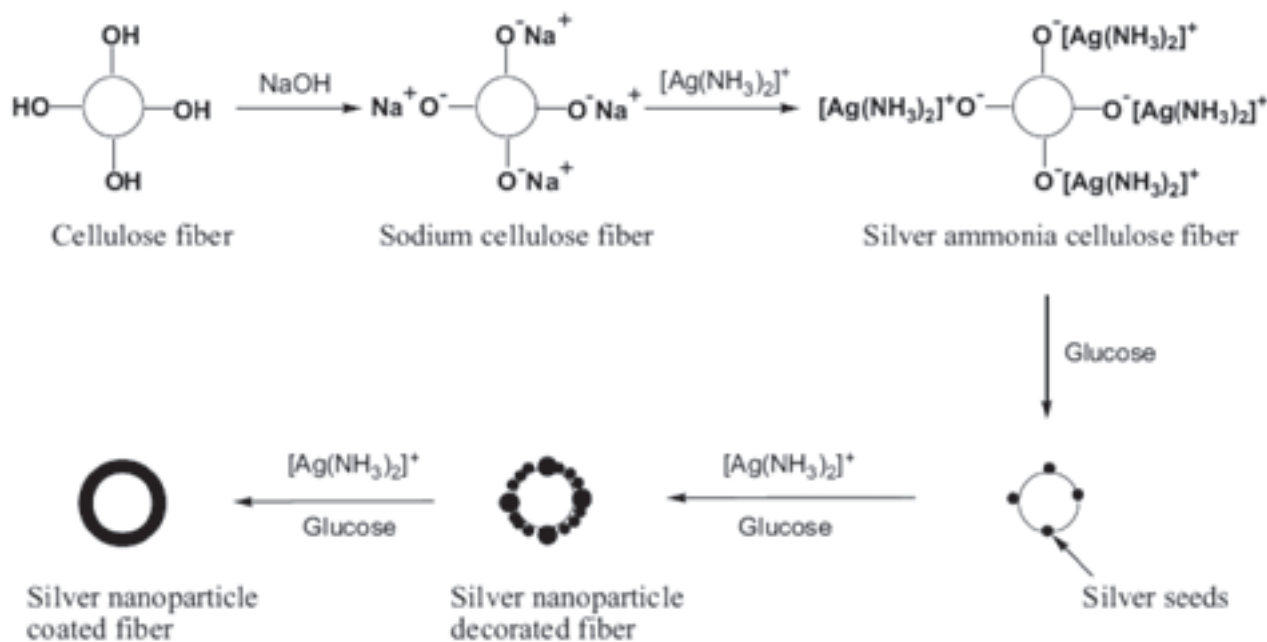
به دلیل انرژی سطحی کم مولکول های بر پایه سیلان با زنجیر هیدروکربنی طویل، HDTMS به منظور آگریز کردن منسوجات طبق گزارش خلیل آباد و یزدان شناس با برخی تغییرات مورد استفاده قرار گرفت. منسوجات توسط غوطه وری نمونه منسوج در محلول اتانولی HDTMS (۳٪ حجمی) آگریز شدند و به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق تحت واکنش قرار گرفتند. نمونه سپس به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شد و به مدت ۱ ساعت در ۱۳۰ درجه سانتیگراد تحت پخت قرار گرفت.

شناسایی و بررسی

مورفولوژی های منسوجات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM (JSM-6700, JEOL, Japan) مورد ملاحظه قرار گرفت. نمونه ها قبل از مشاهده SEM با استفاده از روکش دهنده خلاء با طلا روکش داده شدند. زوایای تماس آب (WCA) نمونه ها در دمای محیط روی سیستم زاویه تماس سنچ (OCA 20, Dataphysics, Germany) اندازه گیری شدند. همه زوایای تماس توسط میانگین گیری مقادیر اندازه گیری شده در ۵-۶ نقطه مختلف روی هر سطح نمونه تعیین شدند. الگوهای تفرق پرتوی ایکس (XRD) روی تفرق سنچ D/max 2200PC ثبت شدند.

تست ضد میکروبی

آزمایشات ضد میکروبی توسط روش حلقه بازدارندگی باکتریایی (تست نفوذ آگار / CEN/TC 248 WG 13) و تست احیاء رشد باکتریایی (EN ISO 20743:2007 تست انتقال) انجام شدند.

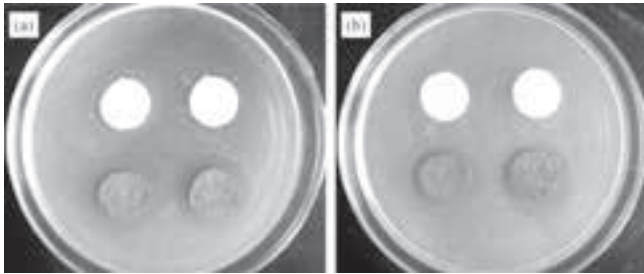
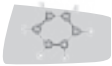


شما تیک ۱- تصویر فرایندهای درگیر در روکش نمودن الیاف پنبه با نانوذرات نقره.

دهی، همانطور که در شکل ۱ (b) نشان داده شده، سطح لیف پنبه یک پوشش یا روکش یکنواخت و فشرده ذرات را نشان می‌دهد و عکس با بزرگنمایی بیشتر لیف عمل‌آوری شده در شکل ۱ (c) نشان می‌دهد که ذراتی با اندازه در محدوده ۱۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر که به وضوح آشکار هستند، سطح لیف را زیر و خشن کرده‌اند و بنابراین یک ساختار سطحی با اندازه دوبرابر را روی منسوجات ایجاد کرده‌اند. بنابراین سطح منسوجات پنبه‌ای بطور ذاتی آبدوست، که به دلیل گروه‌های هیدروکسیل فراوان در ساختار خود می‌تواند بطور کامل توسط آب مرطوب شود، بعد از آبگریزسازی با HDTMS، همانطور که در شکل ۱ (d) دیده می‌شود، به سطحی ابرآبگریز با زاویه تماس آب $157/3 \pm 1/6$ درجه برای قطر ۵ میکرولیتری تبدیل شد و هنگامی که نمونه منسوج بطور افقی حرکت داده شد، قطره‌های آب به راحتی روی سطح منسوج غلتیدند. این پدیده با گزارش خلیل‌آباد و یزدان‌شناس متفاوت بود که در آن قطر آب محکم به سطح منسوج اصلاح شده با ذرات نقره چسبیده بود. روشهای گوناگونی برای روکش نمودن الیاف پنبه با ذرات نقره گزارش شده بود. اما همانطور که در شکل ۱ (b) مشاهده شد، با توجه به دانش ما این اولین بار می‌باشد که چنین روکش فیلمی چگال یا مترامی از نانوذرات نقره روی الیاف دیده شده بود. درصد وزنی نقره افزوده روی نمونه بر حسب وزن منسوج قبل از روکش دهی با نقره، ۳۴/۴۹ درصد محاسبه شد. شکل ۲ الگوی XRD مربوط به الیاف پنبه روکش شده با ذرات نقره را نشان می‌دهد. چهار پیک مشاهده در ۳۸، ۴۴، ۶۴ و ۷۷ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) کریستال نقره (JCPDCards 4-0783) هستند. اندازه متوسط ذرات، با استفاده از رابطه شِرر ۲۵۷ نانومتر تخمین زده

آسکوبات، و هیدروژن عنصری هستند. مطالعات قبلی نشان دادند که کاربرد بروهیدرات که کاهنده‌ای قوی می‌باشد، باعث ایجاد ذرات کوچکی می‌شود که قدری منودیسپرس بودند، اما کنترل-نمودن ایجاد ذرات بزرگتر مشکل می‌باشد. استفاده از سیترات که کاهنده‌ای ضعیف‌تر می‌باشد، منجر به نرخ کاهش کمتری شد، اما توزیع اندازه دقیق نبود و سیترات همچنین به عنوان عامل پوششی عمل می‌کرد که ذرات کلئیدی را تثبیت یا پایدار می‌کرد. در این مطالعه، به منظور تولید منسوجات عامل دار شده با نانوذرات نقره، این امر بسیار مهم می‌باشد که نانوذرات نقره به جای اینکه در آب به عنوان دیسپرسیون تولید شوند، روی الیاف تولید شوند. بنابراین الیاف پنبه‌ای به منظور ایجاد بارهای سطحی منفی بر روی سطح الیاف، ابتدا با NaOH عمل شدند. بعد از غوطه‌وری الیاف عمل‌آوری شده با NaOH در محلول کمپلکس آمونیاک نقره، کمپلکس‌های $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ به راحتی و بطور فراوان روی سطح لیف جذب شدند. و هنگامی که الیاف بارگزاری شده با کمپلکس آمونیاک نقره به محلول گلوکز منتقل شدند، کمپلکس $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ در محل به ذرات نقره روی سطح لیف کاهش پیدا کرد. با افزودن $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ و گلوکز، یون‌های نقره بیشتر و بیشتری روی سطح لیف جذب شدند و به نقره کاهش پیدا کردند، و دانه‌های نقره رشد بیشتری کردند و به نانوذرات نقره متصل به هم تبدیل شدند و یک روکش فشرده نانوذرات نقره روی الیاف تشکیل دادند. این فرایندها در شما تیک ۱ به نمایش گذاشته شده‌اند.

عکس‌های SEM مربوط به الیاف پنبه، قبل و بعد از روکش ذرات نقره در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. از شکل ۱ (a) می‌توان مشاهده کرد که الیاف پنبه خام ساختار فیبریلی طولی مشخصی را با سطحی صاف و تمیز نشان می‌دهند. بعد از عملیات روکش-

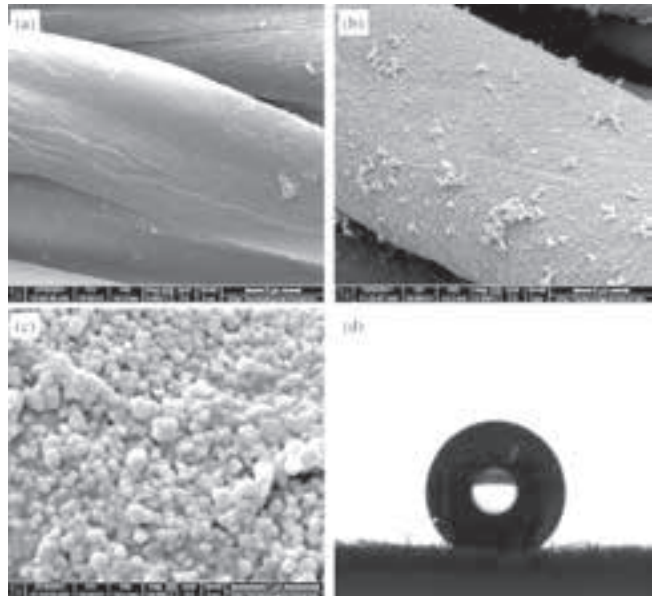


شکل ۳- فعالیت ضدباکتری (a) منسوجات پنبه‌ای خام (دو نمونه بالایی) و اصلاح شده با نانوذرات نقره (دو نمونه پایینی) و (b) منسوجات پنبه‌ای خام (دو تایی بالایی) و پنبه‌ای اصلاح شده با نقره آبرگیز شده (دو تایی پایینی).

تلقیحی با باکتری همه باکتریهای زیر و اطراف آنها را نابود کردند. ناحیه بازدارندگی مشخص با عرض متوسط ۸/۷۸ میلی‌متر اطراف نمونه پنبه‌ای مشاهده شد. مطالعه قبلی نشان داد که پارچه‌هایی با روکشهایی که آب را دفع می‌کنند دارای اثر ضد باکتری هستند. اما بعد از آبرگیزسازی، عرض متوسط ناحیه بازدارندگی نمونه‌های اصلاح شده با نقره به ۶/۸۴ میلی‌متر کاهش پیدا کرد. کاهش عرض بازدارندگی می‌تواند به دلیل ممانعت نفوذ Ag^+ از نانوذرات نقره بواسطه آبرگیز نمودن باشد. کاهش رشد باکتری روی نمونه عمل شده با نقره، چه آبرگیز شده باشد و چه نشده باشد، در مقایسه با نمونه عمل آوری نشده، ۹۹/۹۹ درصد محاسبه شد، که نشان‌دهنده خاصیت ضدباکتری قوی می‌باشد. برای بررسی دوام آبرگیزی، رسانایی یا هدایت الکتریکی، و خاصیت ضدباکتری، ما نمونه منسوج را در حمام آب غوطه‌ور کردیم و به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط با همزن مغناطیسی هم زدیم و سپس نمونه را خشک کردیم. این فرایند ۱۰ مرتبه تکرار شد. معلوم شد که زاویه تماس آب برای قطره آب ۵ میکرولیتری در $1/4 \pm 151/5$ درجه ثابت ماند. مقاومت منسوجات تغییر قابل توجهی نشان نداد و در $1/5 \pm 39/2$ اهم ثابت ماند. و کاهش رشد باکتری همه نمونه‌ها اصلاح شده با نقره بعد از ۱۰ مرتبه شستشو با آب، ۹۹/۹۹ درصد ثابت ماند. همه این نتایج اشاره بر این داشتند که ذرات نقره کاملاً با قدرت به سطح منسوج پنبه‌ای متصل شده‌اند.

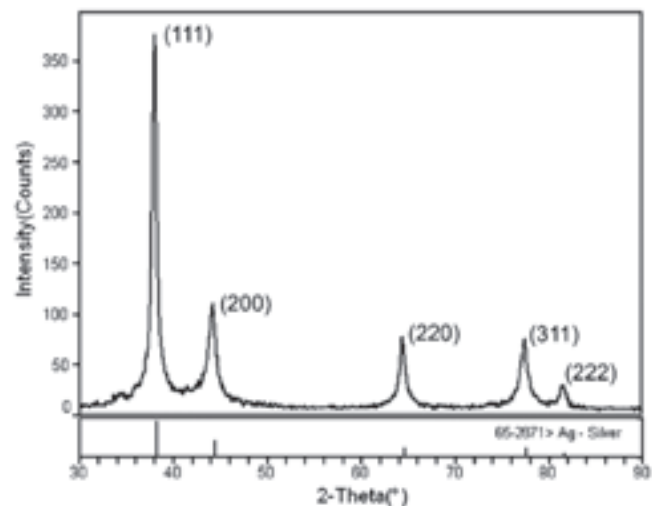
نتیجه‌گیری

منسوجات پنبه‌ای رسانا و آبرگیز با خاصیت ضدباکتری، با موفقیت توسط روکش در محل الیاف با نانوذرات نقره و به دنبال آن آبرگیزسازی تولید شدند. اثر زبری و خشنی نانوذرات بر روی سطح لیف به ساختار سطوح آبرگیز کمک می‌کند، درحالی‌که روکش فشرده و متراکم ذرات نقره نه تنها به الیاف، ویژگی فلزی می‌دهد و منسوجات را رسانا می‌کند، بلکه همچنین به منسوجات خاصیت ضد باکتری را القا می‌کند. این روش که برای چندمنظوره کردن منسوجات مرسوم با یک ماده بکار می‌رود، در صنعت نساجی مفید می‌باشد و انتظار می‌رود که این استراتژی یک سکوی پرش قدرتمند برای تولید مواد چند منظوره باشد.



شکل ۱- عکس‌های SEM: (a) منسوجات پنبه‌ای خام و (b) الیاف پنبه عمل آوری شده با ذرات نقره: (c) عکس با بزرگنمایی بیشتر (a); (d) عکس قطره آب روی منسوج عمل شده با ذرات نقره و HDTMS.

شد. هیچگونه پیک مشخصی برای دیگر ناخالصی‌ها مثل Ag_2O مشاهده نشد. بنابراین روکش روی الیاف تنها از کریستال‌های نقره تشکیل شده است و دیگر ترکیبها وجود ندارد، که به منسوجات، هدایت الکتریکی بالایی با مقاومت الکتریکی به کوچکی $37 + 1/8$ اهم، اندازه‌گیری شده با مولتی‌متر، می‌دهد. اما در مورد منسوجات اصلی یا خام، به دلیل عایق بودن، مقاومت بینهایت بود. فعالیت ضدباکتری نمونه‌های پارچه‌ای بر حسب بازدارندگی یا ممانعت ناحیه تشکیل شده روی واسطه آگار تعیین شد. شکل ۳ نشان می‌دهد که نمونه‌های پنبه‌ای خام یا نرمال، که به عنوان مرجع یا کنترل استفاده شده بودند، هیچگونه فعالیت ضدباکتری از خود نشان ندادند. منسوجات پنبه‌ای اصلاح شده با نقره روی سطوح



شکل ۲- الگوی XRD منسوجات روکش شده با ذرات نقره.