مجله علوم و فناوری نساجی
سال دوم، شماره ۲، شماره پیاپی ۳
صفحه ۶۳-۵۹، ۱۳۹۱
ISSN: ۲۱۵۱-۷۱۶۲

تهیه و بررسی خواص فیلم پلی‌پروپیلن ضدباکتری با استفاده از نانوپوشش حاوی نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید

Preparation and Evaluation of Antibacterial Polypropylene Film Using Nano-coatig Containing Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles

پیمان ولی‌پور[۱،*]، لیلا سیدی[۱]، محمد تقی حامد موسویان[۲]

۱- قائمشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی و پوشاک، صندوق پستی ۱۶۳
۲- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی ۹۱۷۷۹۴۸۹۷۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۲/۱۵ تاریخ پذیرش: ۹۰/۰۸/۲۳

چکیده

در این پژوهش، فیلم پلی‌پروپیلن ضدباکتری تولید و خاصیت ضدباکتریایی آن ارزیابی شد. برای ایجاد خاصیت ضدباکتری در پلی‌پروپیلن، محلول پوشش‌دهی مورد نیاز با استفاده از رزین پلی‌آمید تهیه شد و مخلوط دو نانوپودر روی اکسید و تیتانیم دی‌اکسید با مقادیر ۰/۸، ۱، ۲/۵ و ۵/۵ درصد وزنی نسبت به وزن محلول پوشش‌دهی به آن اضافه شد. برای جلوگیری از کلوخه‌شدن نانوذرات، محلول تهیه‌شده در معرض امواج فراصوت قرار گرفت. برای اصلاح سطح غیرقطبی پلی‌پروپیلن و اعمال پوشش نیز از روش تخلیه الکتریکی کرونا استفاده شد. خاصیت ضدباکتری پلی‌پروپیلن با روش کیفی تماس مستقیم و روش کمی رقیق‌سازی در برابر باکتری *اشرشیا کلی* و *استافیلوکوکوس* اورئوس بررسی شد. نتایج آزمون‌های کیفی نشان می‌دهد، پوشش ایجاد شده مانع رشد کلونی‌های باکتری شده است. همچنین، با استفاده از روش کمی رقیق‌سازی مقدار این خاصیت برای درصدهای وزنی مورد آزمون اندازه‌گیری شد که در بین نمونه‌ها بهترین نتیجه مربوط به فیلم پلی‌پروپیلن با پوشش حاوی ۵/۵ درصد وزنی از مخلوط دو نانوپودر است. با توجه به کم بودن درصد نانوپودر مورد آزمون در پوشش تهیه شده، فیلم‌های پلی‌پروپیلن عمل‌آوری شده به‌خوبی مانع از رشد کلونی‌های باکتری شدند.

کلمات کلیدی
نانوذرات روی اکسید،
نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید،
پلی‌پروپیلن،
خاصیت ضدباکتری،
پوشش‌دهی

مقدمه

طی چند دهه گذشته توجه بسیاری از پژوهشگران به نانوذرات و نانو فناوری جلب شده است. آنها توانسته‌اند، به کمک این فناوری گامی بلندی در پیشبرد شاخه‌های مختلف علمی و کاربردی بردارند. نانوذرات به علت داشتن اندازه کوچک، سطح بسیار زیادی را در حجم کم فراهم می‌کنند و خواص فیزیکی و شیمیایی قوی‌تری ایجاد می‌کنند [۱]. از مهم‌ترین تحولاتی که به سبب وجود نانوذرات ایجاد شده، جایگزینی کامپوزیت‌های متداول و قدیمی با نانوکامپوزیت‌هاست. با استفاده از نانوذرات، خواص مطلوبی در کامپوزیت‌ها ایجاد می‌شود. از این نوع نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به نانوکامپوزیت‌های ضدباکتری، نانوکامپوزیت‌های مقاوم فیزیکی یا نانوکامپوزیت‌های مقاوم گرمایی اشاره کرد. با توجه به افزایش بیماری‌های میکروبی و افزایش مقاومت میکروارگانیسم‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌های مختلف، پژوهش‌ها روی نانوکامپوزیت‌های ضدباکتری به‌طور گسترده در حال انجام است [۴-۲].

در بین نانوذرات، تقریبا تمام اکسیدهای فلزی خاصیت ضدباکتری دارند [۵،۶]. این مواد برای انسان بی‌خطرند و کارایی بلندمدت دارند.

پلی‌پروپیلن یکی از پرمصرف‌ترین پلیمر امروزی است که به علت مزایای بسیار زیاد، می‌توان آن را جزو بهترین پلیمر هدف برای تولید نانوکامپوزیت‌ها درنظر گرفت. از مزایای پلی‌پروپیلن می‌توان به قابلیت تولید

*مسئول مکاتبات، پیام نگار: vali.tex@qaemshahriau.ac.ir

الیاف بسیار نازک پرکاربرد در نساجی اشاره کرد. اصلاح خواص این الیاف برای ایجاد خاصیت ضدباکتری قابلیت ایجاد تحول گسترده‌ای را در صنعت نساجی و پوشاک دارد. با توجه به اینکه پلی‌پروپیلن سطحی غیرقطبی دارد [۷]، پوشش‌دهی آن با روش‌های مرسوم عملا ناممکن است. سطح غیرقطبی پلی‌پروپیلن را می‌توان با روش‌های شیمیایی و فیزیکی اصلاح کرد. استفاده از روش‌های شیمیایی به علت محدودبودن طول عمر ماده استفاده شده در اصلاح سطح و نیز امکان ایجاد تغییرات نامطلوب در ماده مدنظر، چندان مناسب به‌نظر نمی‌آید. دستگاه کرونا با ایجاد اختلاف پتانسیل بسیار زیاد در سطح پلیمر، سطح آن را قطبی می‌کند و اعمال پوشش را روی آن ممکن می‌سازد [۸].

هدف از پژوهش حاضر در مرحله اول، تولید نانوکامپوزیت‌های پلی‌پروپیلن به روش پوشش‌دهی و سپس ارزیابی خاصیت ضدباکتری آنها در برابر باکتری‌های *اشرشیا کلی (Escherichia coli)* و *استافیلوکوکوس اورئوس (Staphylococcus aureus)* به‌طور کمی و کیفی است.

تجربی

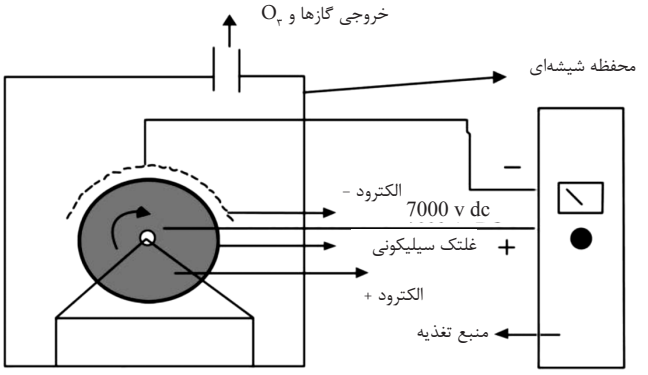
مواد و دستگاه‌ها

برای تهیه محلول پوشش‌دهی از پلی‌آمید و حلال‌های ایزوپروپانول و بوتیل استات (لابراتوار دکتر مجللی، ایران) استفاده شد. برای تولید پوشش نانوساختار، پودر روی اکسید با اندازه متوسط ذرات ۱۵ تا ۲۰nm از شرکت Nano Amour آمریکا و نانوپودر تیتانیم دی‌اکسید با اندازه ذرات ۱۵ تا ۲۰nm از شرکتPlasmachem آلمان تهیه شدند. فیلم پلی‌پروپیلن مصرفی با ضخامت ۵۰۰mm از گروه صنعتی سهند سمنان تهیه شد. همچنین، از پودر مولر هینتون آگار به عنوان محیط کشت استفاده شد. دستگاه فراصوت Heischler ساخت آلمان برای پراکنش نانوذرات در محلول و دستگاه تخلیه الکتریکی کرونا (corona discharge) ساخت شرکت ایرانی صنایع آزاد الکتریک برای ایجاد گروه‌های عاملی در سطح پلیمر به‌کار گرفته شده است.

روش‌ها

آماده‌سازی پلیمر

مقدار ۱۰g پلی‌آمید به وسیله همزن آزمایشگاهی در ۱۰g بوتیل استات به عنوان حلال و ۳۰g ایزوپروپانول به عنوان رقیق‌کننده حل شد. سپس، مخلوط دو نانوپودر از ترکیب ٪۷۰ تیتانیم دی‌اکسید و ٪۳۰ روی اکسید تهیه شد. از محلول تهیه شده و مخلوط دو نانوپودر برای تهیه چهار پوشش نانوساختار با مقادیر ۰/۸، ۱، ۲/۵ و ۵/۵ درصد وزنی از مخلوط دو نانوپودر نسبت به وزن محلول پوشش‌دهی، استفاده شد. برای از بین بردن انبوهه‌های نانوذرات و جلوگیری از کلوخه‌شدن آنها، محلول‌های تهیه شده به‌طور جداگانه به مدت ۱۰min در دستگاه فراصوت با توان ۱۴۰kV قرار داده شد.



شکل ۱- نمای انتقال حرکت دستگاه کرونا برای فیلم.

عمل‌آوری سطح پلیمر به روش تخلیه الکتریکی با کرونا

برای قطبی‌کردن سطح پلیمر از روش تخلیه الکتریکی به کمک دستگاه کرونا استفاده شد. این دستگاه ضمن افزایش بسامد برق شهری، جریان متناوب را به جریان مستقیم تبدیل می‌کند. با افزایش اختلاف ولتاژ بین الکترودها به ۱۰۰۰۰V، عمل کرونا بین دو الکترود به فاصله کم برقرار می‌شود. اختلاف ولتاژ زیاد موجب می‌شود، گازهای بین دو الکترود یون شوند و این عملیات به شکل جرقه‌هایی بین الکترودها قابل مشاهده است. گازهای یون شده حاوی اکسیژن آزاد هستند که بر سطح پلیمر اثر می‌گذارند و باعث عامل‌دارشدن سطح پلیمر می‌شوند. در چنین حالتی پلیمر آماده واکنش شیمیایی است و اگر در مجاورت مر گروه عاملی دیگری قرارگیرد، به سرعت وارد واکنش می‌شود. شکل۱ طرح کلی دستگاه کرونا را نشان می‌دهد. در این دستگاه، غلتک سیلیکونی الکترود منفی و الکترود آلومینیمی روی آن، الکترود مثبت است.

برای آماده‌سازی سطح پلی‌پروپیلن، پلیمر روی الکترود سیلیکونی بین دو الکترود قرار داده شد و ۱۵ مرتبه در عملیات کرونا قرار گرفت. سپس، مواد پوشش‌دهی با درصدهای وزنی متفاوت روی فیلم‌های عمل‌آوری‌نشده و عمل‌آوری‌شده با کرونا، به‌طور یکنواخت پاشیده شد. برای خشک‌کردن، نمونه‌های نانوکامپوزیتی به مدت 5 min در دمای ۱۰۰°C قرار داده شدند.

آزمون میکروبی

برای ارزیابی کیفی خاصیت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌ها از روش تماس مستقیم (AATCC 147-2004) استفاده شد. در این روش ۴ mL از تعلیق معادل ۰/۵ Mc. Farlan هر یک از دو باکتری به‌طور جداگانه و یکسان روی ظرف (پلیت) حاوی محیط کشت آماده مولر هینتون پخش شد. قطعه‌های ۱×۰/۵ cm از نمونه‌های تولید شده و پلیمر شاهد (فاقد مواد ضدباکتری) در شرایط استریل در کنار شعله روی آن قرار داده شد و به مدت ۲۴h داخل گرم‌خانه در دمای ۳۷°C و رطوبت نسبی ٪۹۰ قرار گرفت.

همچنین، نمونه‌های تولید شده با استفاده از روش کمی رقیق‌سازی بررسی شدند. در روش رقیق‌سازی ابتدا ۲/۱ g از پودر خشک مولر هینتون آگار در ۱۰۰ mL آب مقطر حل شد و محلول حاصل

به منظور استریل‌کردن به مدت ۱۵ min در دمای ۱۲۱°C قرار گرفت. سپس، ۱ mL تعلیق معادل ۰/۵ Mc. Farlan از هریک از دو باکتری به‌طور جداگانه به ۱۰۰ mL از محیط کشت استریل اضافه شد. ۴ mL از این مایع به هر لوله آزمایش اضافه شد و قطعات استریل‌شده از نانوکامپوزیت‌ها و پلیمر شاهد در ابعاد ۱/۵×۰/۵ cm^2 به‌طور جداگانه در لوله‌های آزمایش حاوی باکتری *اشرشیا کلی* و لوله‌های آزمایش حاوی باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* قرار گرفتند. لوله‌های آزمایش حاوی پلیمر به مدت ۲۴ h در دمای ۳۷°C و رطوبت نسبی ۹۰٪ گرم‌خانه‌گذاری شدند.

سپس مقدار ۱۰mm از مایع با یک لوپ استریل روی ظرف حاوی مولر هینتون آگار کشت داده شد. ظروف کشت با همان شرایط قبلی به مدت ۲۴ h داخل گرم‌خانه قرار گرفتند، سپس تعداد کلونی‌های رشد کرده شمارش شد.

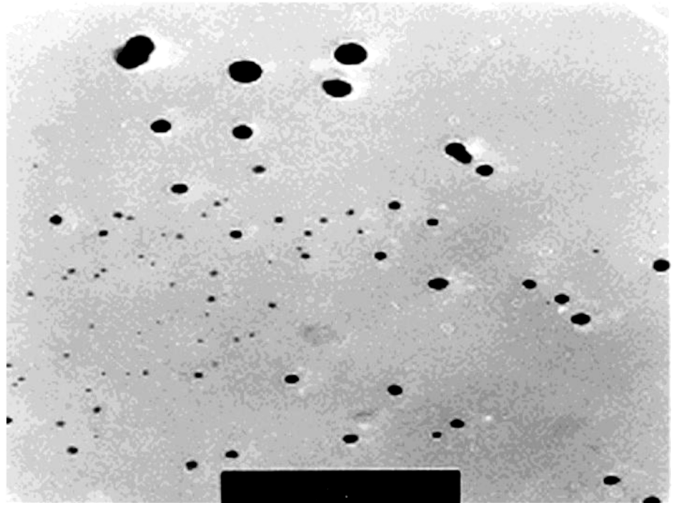
با توجه به اینکه احتمال خطا در انجام آزمون‌های میکروبی بیش از آزمون‌های فیزیکی است، برای افزایش دقت در داده‌ها، آزمون‌های میکروبی برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شد و میانگین نتایج به عنوان داده‌های آزمون درنظر گرفته شد.

نتایج و بحث

یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در خصوص استفاده از نانوپودرها، کلوخه‌شدن آنها به سبب کوچکی بیش از حد است. کلوخه‌شدن نانوذرات باعث افزایش اندازه آنها می‌شود و در نتیجه حاصل از آزمون، خطا ایجاد می‌کند. در پژوهش حاضر، برای جلوگیری از کلوخه‌شدن نانوذرات از دستگاه فراصوت استفاده شده است.

تعیین اندازه ذرات با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

در این روش اندازه نانوذرات و نحوه پراکنش آنها در محلول کلوییدی به کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری معین شد (شکل ۲).



شکل ۲- تصویر TEM محلول کلوییدی نانوذرات روی فیلم پلی‌پروپیلن.

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، در مقایسه با خط مقیاس (که دقیقا برابر با خط مقیاس در پایین شکل و برای راحتی مقایسه و وضوح بیشتر، در کنار بزرگ‌ترین ذره موجود در عکس رسم شده است)، تمام ذرات قطری کمتر از ۵۰nm دارند و حتی قطر اکثر ذرات به‌طور تقریبی کمتر از ۲۰nm است. این نتایج نشان می‌دهد، مدت زمان و نحوه استفاده از دستگاه فراصوت مطلوب بوده و مانع از کلوخه‌شدن نانوذرات شده است.

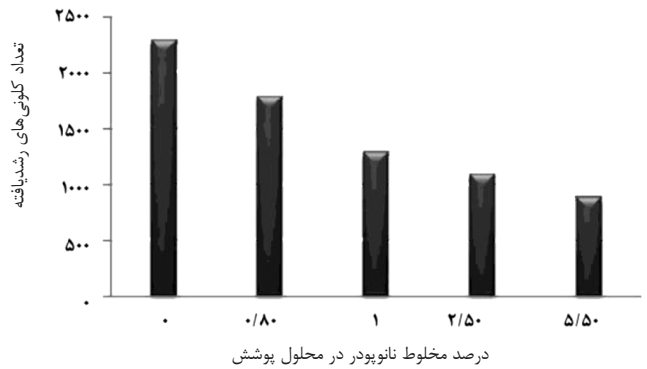
تعیین تعداد کلونی‌های رشد یافته در سطح

پس از گرم‌خانه‌گذاری ظروف کشت هر باکتری در روش تماس مستقیم، مشاهده شد که کلونی‌های هر دو باکتری در اطراف پلیمر رشد کرده‌اند. اما در زیر پلیمرها حتی در درصدهای کم، هیچ کلونی باکتری دیده نشد. با استناد به این نتایج، مواد ضدباکتری از پلیمر تولید شده، به محیط اطراف وارد نمی‌شود. اما اثر فشار حاصل از وزن پلیمرها مانع از رشد باکتری، حتی در زیر پلیمر شاهد (فاقد مواد ضدباکتری) شده است.

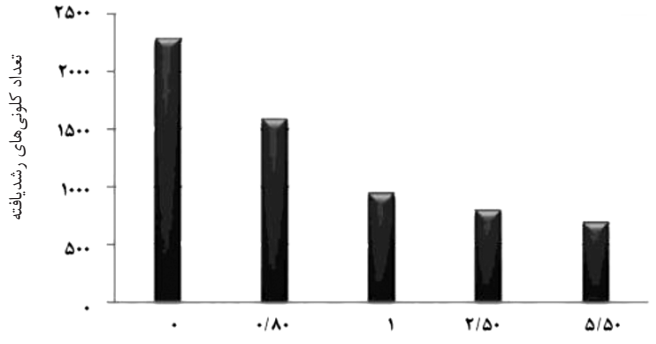
برای بررسی نتایج به روش رقیق‌سازی، از شمارش کلونی استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد، افزایش درصد وزنی نانوپودر در پوشش موجب افزایش قدرت ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. با این حال تمام نانوکامپوزیت‌های تولیدشده خاصیت ضدباکتری خوبی نشان داده‌اند.

شکل ۳ مقدار رشد کلونی‌های باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* را بر حسب درصد وزنی مخلوط نانوپودر (۷۰٪ TiO و ۳۰٪ ZnO) در حلال به عنوان پوشش نانوکامپوزیتی روی فیلم پلی‌پروپیلن عمل‌آوری‌شده با کرونا، نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوپودر در محلول، اثر ضدباکتری بیشتر می‌شود.

شکل ۴ مقدار رشد کلونی‌های باکتری *اشرشیا کلی* را برحسب درصد وزنی مخلوط نانوپودر (۷۰٪ TiO و ۳۰٪ ZnO) در حلال به عنوان پوشش نانوکامپوزیتی روی فیلم پلی‌پروپیلن عمل‌آوری‌شده



شکل ۳- مقدار رشد کلونی‌های باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* برحسب درصد وزنی مخلوط نانوپودر (۷۰٪ TiO و ۳۰٪ ZnO) در حلال.



شکل ۴- مقدار رشد کلونی‌های باکتری *اشرشیا کلی* برحسب درصد وزنی مخلوط نانوپودر (TiO_2 ٪۷۰ و ZnO ٪۳۰) در حلال.

شکل ۵- اثر افزایش درصد وزنی ZnO در ترکیب نانوپودر بر استحکام کششی نانوکامپوزیت پوششی.

با کرونا نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش درصد نانوپودر در محلول اثر ضدباکتری روی فیلم بیشتر می‌شود. با مقایسه شکل‌های ۳ و ۴ مربوط به باکتری‌های *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیا کلی*، شدت بیشتر خاصیت ضدباکتری در برابر باکتری *اشرشیا کلی* کاملاً مشهود است.

با توجه به اختلاف در دیواره سلولی باکتری‌های گرم منفی و باکتری‌های گرم مثبت، چنین مقاومتی از سوی باکتری‌های گرم مثبت در برابر مواد ضدباکتری، قابل پیش‌بینی است. هرچند هر دو نوع باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی دارای دیواره سلولی هستند، اما، اساس دیواره سلولی در باکتری‌های گرم مثبت، لایه ضخیمی از پپتیدوگلیکان است که عامل اصلی مقاومت در برابر مواد ضدباکتری است و ضخامت این لایه در باکتری‌های گرم منفی به حداقل می‌رسد.

استحکام نانوکامپوزیت در سطح فیلم

هدف از انجام آزمون Pull off، برآورد استحکام رزین بر سطح پلیمر است. در این آزمون با ایجاد مکش بر سطح نانوکامپوزیت مقاومت پوشش ارزیابی می‌شود. نتایج این آزمون نشان می‌دهد، با افزایش درصد نانوپودر ZnO در ترکیب، استحکام نانوکامپوزیت پوشش‌دهنده روی سطح عمل‌آوری شده بیشتر می‌شود (شکل ۵). در واقع با افزایش درصد وزنی نانوذرات روی اکسید در ترکیب، نیروی برهمکنش بین ذرات روی اکسید و زنجیرهای پلیمری بیشتر می‌شود که این موضوع باعث افزایش نیروی چسبندگی سطحی می‌شود [۹].

نتیجه‌گیری

روش ارائه شده برای تولید نانوکامپوزیت ضدباکتری یکی از ساده‌ترین و کم هزینه‌ترین روش‌های تولید است، زیرا استفاده از روش پوشش‌دهی موجب کاهش چشمگیر مقدار مصرف نانوذرات شده و در نهایت موجب کاهش هزینه نهایی تولید می‌شود. در این روش با افزایش درصد نانوپودر در نانوکامپوزیت، خواص ضدباکتری در برابر باکتری‌های *اشرشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* افزایش می‌یابد.

همان‌طور که نتایج آزمون تماس مستقیم نشان می‌دهد، مواد ضدباکتری وارد محیط اطراف نمی‌شوند. بنابراین، افزایش بیشتر نانوذرات باعث کاهش باکتری در سطح نانوکامپوزیت شده و عملاً امکان استفاده از قدرت نانوذرات موجود را تا حدودی کاهش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد، افزایش نانوذرات روی اکسید در ترکیب به علت ایجاد نیروهای بین‌مولکولی در زنجیر پلی‌آمید، استحکام پوشش تولید شده را افزایش می‌دهد.

مراجع

1. Posner J.D., Engineered Nanomaterial: Where They Go, Nobody Knows, *Nanotoday*, 2009.
2. Matsunaga T. and Okochi M., TiO_2 Mediated photochemical disinfection of *Escherichia coli* using optical fiber, *Environ. Sci. Technol*., 29, 501-505, 1995.
3. Kalyani G., Anile V.G., Bo-Jung C., and Young – Chien L., Preparation and characterization of ZnO nanoparticles coated paper and its antibacterial activity study, *Green Chem*., 8, 1034-1041, 2006.
4. Perelshtein L., Perkas N., Wehrschuetz –Sigl E., Guebitz G., and Gedanken A., CuO-cotton nanocomposite: formation, morphology and antibacterial activity, *Surface Coat.*

Technol., 204, 54-57, 2009.

5. Cheng C.L., Sun D.S., Chu W.C., Tseng Y.H., Ho H.C., Wang J.B., Chung P.H., Chen J.H., Tsai P.J., Lin N.T., Yu M.S., and Chang H.H., The effects of the bacterial interaction with visible light responsive titanea photocatalyst on bactericidal performance, *J. Biomed. Sci.*, 16, 7, 2009.
6. Wang H., Wick R.L., and Xing B., Toxicity of nanoparticulate and bulk, Al_2O_3 and TiO_2 to the nematode caenorhabditis elegans, *Environ. Pollut.*., 157, 1171-1177, 2009.
7. Heinlaan M., Ivask A. , Blinova I., and Dubourguier H.C., Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and TiO_2 to bacteria vibro fischeri and crustaceans Daphnia Magna and Thamnocephalus Platyurus, *Chemospher*, 71, 1308 -1316, 2008.
8. Valipour P., Mabodi M., Nourbakhsh Sh., and Ebadi A.G., study of chemical and physical behavior cotton fabrics treated by corona discharge after several laundering, *African J. Biotechnol.*, 6, 821-823, 2008.
9. Li J.H., Hong R.Y., Li M.Y., Li H.Z., Zheng Y., and Ding J., Effects of ZnO nanoparticles on the mechanical and antibacterial properties of polyurethane coatings, *Prog. Organ. Coat.*, 64, 50-54, 2009.

Journal of Textile Science and Technology
Vol. 2, No.2, 59-63
Summer 2012
ISSN: 2151-7162

Preparation and Evaluation of Antibacterial Polypropylene Film Using Nano-coatig Containing Zinc Oxide and Titanium Dioxide Nanoparticles

P. Valipour*,[1], L. Seyedi[1] and M.T. Hamed Moosavian[2]

1. Department of Textile Engineering, Faculty of Engineering, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 163, Qaemshahr, Iran
2. Faculty of Chemical Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Postal code: 9177948974, Mashhad, Iran

Received 6 March 2011; Accepted 14 November 2011

Abstract

Some coated nanocomposites containing ZnO and TiO_2 nanoparticles were prepared and the antibacterial activity of nanocomposites was evaluated against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aurous* Nanocomposites were coated by polyamide coating solution. Nano ZnO and nano TiO_2 were dispersed using a fixed power sonicator. Polypropylene surface was modified by a corona discharge method. To study the antibacterial effect of the prepared nanocomposites, a film contact method was performed and antibacterial property of the nanocomposites was estimated by dilution method. Coated nanocomposites exhibited excellent antibacterial activity in each of three antibacterial tests.

Keywords

TiO_2 nanoparticles,
ZnO nanoparticles,
polypropylene,
antibacterial activity,
coating

(*) Address Correspondence to P. Valipour, Email: vali.tex@qaemshahriau.ac.ir