



بررسی اثر نانو TiO_2 بر روی منسوج پلی لاکتیک اسید (PLA) در محیط پلاسما

ابوسعید رشیدی^{۱*}، محمد اسماعیل یزدان‌شناس^۲، محمد رضا صفاری^۳

چکیده

یکی از پلیمرهایی که خاصیت تجزیه پذیری در طبیعت را دارد پلیمر پلی لاکتیک اسید می‌باشد. خاصیت تجزیه پذیری پلی لاکتیک اسید، این پلیمر را در گروه مواد دوستدار محیط زیست قرار داده و یکی از کاربردهای مهم این پلیمر می‌تواند در صنعت منسوجات پزشکی و بیمارستانی و ظروف و لوازم یکبار مصرف باشد. در این تحقیق برای عمل لایه نشانی سیستم پلاسما به روش Magnetron sputtering با منبع DC انتخاب گردید. با وارد نمودن گاز آرگون در ابتدا فلز تیتانیوم بر روی بستر پلیمری قرار گرفت و در گام بعدی گاز اکسیژن وارد راکتور گردید تا عمل اکسیداسیون انجام گیرد، و اکسید تیتانیوم بر روی سطح منسوج بوجود آید. در این تحقیق خاصیت آبدوستی و آنتی باکتریال TiO_2 در نمونه‌های تهیه شده بررسی گردید. با میکروسکوپ SEM به مورفولوژی سطح لایه نشانی شده پرداخته شد و با استفاده از دستگاه XRD شناسایی فاز بر روی سطح لایه نشانی شده انجام شد. با دستگاه XRF میزان درصد وزنی TiO_2 در سطح نمونه‌های لایه نشانی شده به صورت کمی بدست آمد و همچنین ثبات شستشویی نمونه‌ها نیز با دستگاه XRF اندازه گیری شد. بیشترین میزان اثر آنتی باکتریال و خاصیت آگریزی در نمونه لایه نشانی شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دیده شد و همچنین با لاترین ساختار کریستالی و درصد وزنی TiO_2 در نمونه لایه نشانی شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه دیده می‌شود.

واژه های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، نانو TiO_2 ، آنتی باکتریال، پلاسما.

Abstract

Poly lactic acid (PLA) polymer is one of the biodegradable polymers. This degradability property has put this polymer in the group of environmentally-friendly substances. Its main applications are in medical and hospital textile as well as packaging industry. In this work the hydrophilic and antibacterial property of TiO_2 is investigated. TiO_2 was coated on a textile by DC Magnetron Sputtering. The titanium as pure Ti anode is coated on the sample surface in the plasma reactor by entering argon gas (Ar). Then, titanium oxide appears by Oxygen (O_2) entrance into the reactor. Compare to other procedures, in our work we can do coating with any system of plasma and DC source without any necessity to have TiO_2 anode. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis is applied to show the morphology of coated surface. Identification of coated TiO_2 crystal phase is made by using X-Ray Diffraction (XRD). X-Ray Fluorescence (XRF) evaluates quantitatively the TiO_2 value as weight percentage and in addition washing stability of samples are measured through using XRF machine. The highest degree of antibacterial effects and water-repellency property and also the crystal structure and weight percentage of TiO_2 are all observed in 10 minutes.

Key Words: Poly lactic acid, Plasma, Antibacterial, nano TiO_2 .

* گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم تحقیقات، تهران، ایران. مسئول مکاتبات: RASHIDI50@yahoo.com

۲. دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران.

۳. دانش آموخته و کارشناس ارشد شیمی نساجی، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۱. مقدمه

عملیات پلاسما به صورت گسترده در صنعت مورد استفاده قرار گرفته و روشهای گوناگونی توسط افراد انجام گرفته است [۲،۱]. عملیات پلاسما در علوم پزشکی، اتومبیل، الکترونیک و صنعت نساجی کار برد دارد. [۴،۳]. روشهای گوناگونی برای تشکیل ساختار نانو TiO_2 مورد استفاده قرار می گیرد که یکی از این روشها استفاده از محیط پلاسما با تکنیک Magnetron sputtering است [۵،۶،۷]. یکی دیگر از خصوصیات که برای TiO_2 قابل توجه بوده خاصیت آنتی باکتریال TiO_2 است [۹،۸]. در عمل لایه نشانی مرسوم در راکتورهای پلاسما، آند دستگاه از جنس اکسید تیتانیوم بوده که به دو صورت پودر و یا فلز در سیستم پلاسما مورد استفاده قرار می گیرد. در تحقیق حاضر به دلیل نداشتن فلز اکسید تیتانیوم روشی برای ساخت لایه‌ای از جنس اکسید تیتانیوم ابداع و اجرا گردید تا بدون داشتن فلز اکسید تیتانیوم در سیستم های پلاسما به روش DC عمل لایه نشانی انجام گیرد. علاوه بر آن تاثیرات اکسید تیتانیوم تهیه شده در روش مذکور در قابلیت ایجاد خواص آنتی باکتریال و خواص آبدوستی مورد بررسی قرار گرفت.

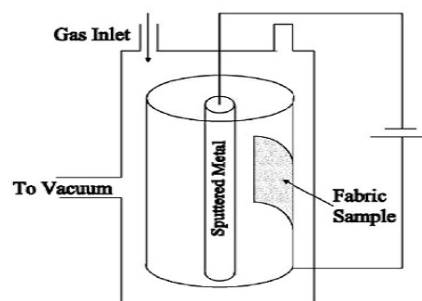
۲. مواد و آزمایشات

۲.۱. مواد مصرفی

منسوج پلی لاکتیک اسید به وزن 35 g/m^2 ساخت شرکت Guoqiao Nonwoven از کشور چین تهیه گردید. منسوج پلی لاکتیک اسید را قبل از عملیات پلاسما با محلول 1 g/l ادر جنت غیر یونی در دمای 40°C به مدت ۱۰ دقیقه شستسو و در دمای اتاق قرار داده تا خشک گردد تا اینکه عمل لایه نشانی در مراحل بعد روی آنها انجام گیرد.

۲.۲. آماده سازی نمونه در راکتور پلاسما

برای عمل لایه نشانی از یک دستگاه Magnetron sputtering با منبع DC sputter در اندازه های آزمایشگاهی استفاده گردید. آند در این سیستم فلز تیتانیوم با خلوص $99/9\%$ بود. منسوج بی بافت پلی لاکتیک اسید را در ابعاد 8×3 سانتی متر برش دادیم (به دلیل محدود بودن فضای قرار گیری نمونه در دستگاه ابعاد نمونه‌ها از یک حد معین بزرگتر نمی تواند باشد) و درون سیلندر راکتور پلاسما قرارداده و بعد توسط پمپ خلاء قبل از عملیات پلاسما خلاء ایجاد شد و بعد از آن گاز آرگون (Ar) وارد راکتور گردید تا فلز تیتانیوم بر روی سطح منسوج بنشیند، سپس گاز اکسیژن برای اکسید کردن تیتانیوم قرار گرفته روی سطح منسوج وارد سیستم گردید تا لایه TiO_2 تشکیل گردد. عملیات پلاسما برای نمونه ها در ۳ زمان متفاوت 3 و 5 و 10 دقیقه انجام گرفت. به دلیل محدودیت دستگاه بالاترین زمان برای عمل لایه نشانی 10 دقیقه انتخاب گردید. شکل ۱ راکتور پلاسما را به صورت شماتیک نشان می دهد.



شکل ۱. نمای شماتیک راکتور پلاسما

۳.۲. بررسی خصوصیات نمونه ها

۱.۳.۲. میکروسکوپ الکترونی (SEM)

نمونه‌ها پس از آماده سازی با دستگاه لایه نشانی طلا ساخت شرکت Bal-Tec توسط میکروسکوپ الکترونی پوشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت فیلیپس جهت بررسی مورفولوژی سطح نمونه ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲.۳.۲. تفرق اشعه ایکس (X-ray diffraction)

نمونه ها جهت اندازه گیری اندازه کریستالی از دستگاه XRD مدل Philips (X PERT- MPP) استفاده گردید. شرایط دستگاه بدین صورت بود:
تیوب دستگاه از جنس مس (Cu) و طول موج دستگاه ۱/۵۴ آنگستروم و step size (اندازه گامها) ۰/۰۲ درجه بر ثانیه بوده است.

۳.۳.۲. اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس (X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

برای اندازه گیری درصد وزنی TiO_2 در سطح نمونه ها از دستگاه XRF مدل Philips (PW2404) استفاده گردید.

۴.۳.۲. شستشو نمونه‌ها

برای بررسی میزان چسبندگی لایه TiO_2 در زمانهای متفاوت عملیات شستشو بر روی نمونه‌ها انجام گرفت، در ابتدا نمونه‌های تهیه شده را در ۳ بشر مختلف که حاوی محلول ۱ g/l در جنت غیر یونی بود به طور جداگانه قرار داده و هریک را به مدت ۱۵ دقیقه شستشو و در دمای اتاق خشک گردید. همین عمل ۵ بار دیگر نیز برای هر کدام تکرار و نمونه‌ها سپس به دو گروه نمونه های یکبار و پنج بار شستشو تقسیم بندی شدند و جهت انجام عملیات بعدی مورد آزمایش قرار گرفتند.

۵.۳.۲. آزمایش آنتی باکتریال

بررسی اثر آنتی باکتریال در نمونه های لایه نشانی شده بر طبق استاندارد AATCC 100-2004 [۱۰] انجام گرفت. آزمایش آنتی باکتریال بر روی دو باکتری Staphylococcus aureus و Escherichia coli انجام گردید. تمامی نمونه ها به مدت ۳۶ ساعت در دمای $37^{\circ}C$ در انکوباتور قرار گرفت و بعد توسط کلونی کانترتعداد باکتری های باقی مانده شمارش گردید. خاصیت آنتی باکتریال در نمونه‌ها براساس فرمول ذیل محاسبه گردید:

$$R=100(B-A)/B$$

R درصد کاهش باکتری، A تعداد باکتری های موجود در نمونه ها و B تعداد کل باکتری ها در زمان صفر است.

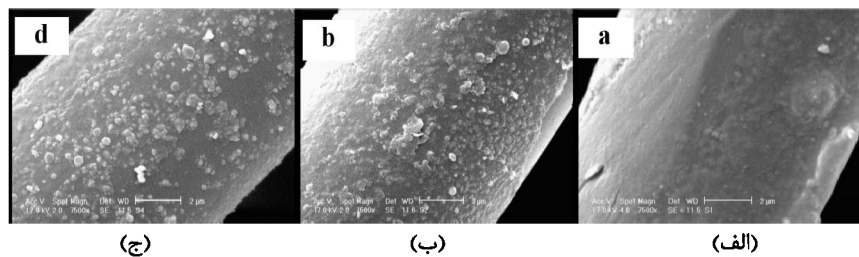
۶.۳.۲. آزمایش قطره

در این آزمایش زمان عبور قطرات آب به قسمت داخلی منسوج بررسی گردید، به این صورت که ۴ قطره در قسمتهای مختلف نمونه قرار گرفت و زمان جذب کامل قطرات توسط منسوج ثبت گردید.

۳. بحث و نتایج

۳.۱. میکروسکوپ الکترونی SEM

بوسیله میکروسکوپ الکترونی SEM به بررسی مورفولوژی سطح منسوج بی‌بافت پرداخته شد. در شکل ۲ نمونه‌هایی که در محیط پلاسما با دو گاز آرگون و اکسیژن عملیات لایه‌نشانی روی آنها انجام شده بود در مدت زمانهای ۳ و ۵ و ۱۰ دقیقه دیده می‌شوند. همانطور که در شکل ۲ دیده می‌شود اندازه ذرات با افزایش زمان لایه‌نشانی متفاوت می‌باشد. با مقایسه دو تصویر (۲.ب) و (۲.ج) دیده می‌شود که با افزایش زمان لایه‌نشانی ساختار ذرات از حالت پراکنده متراکمتر و شکل قرارگیری ذرات منظم‌تر گشته و همچنین اندازه ذرات کریستالی‌تر شده است.



شکل ۲. عکسهای SEM. (الف) نمونه خام و نمونه‌های عملیات پلاسما نمونه خام، (ب) نمونه ۳ دقیقه عملیات پلاسما، (ج) نمونه ۱۰ دقیقه عملیات پلاسما

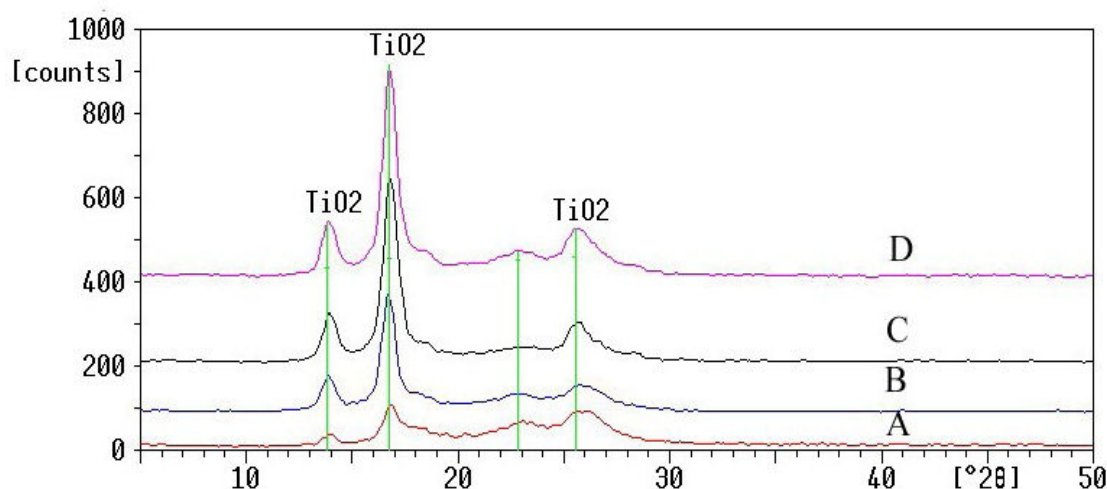
۳.۲. تفرق اشعه X (XRD)

با استفاده از دستگاه XRD طیف‌های بدست آمده در سه موقعیت زاویه‌ای 2θ توسط دستگاه TiO_2 شناسایی گردید. در شکل ۳ طیف‌های B, C, D به ترتیب مربوط به نمونه‌های لایه‌نشانی شده در زمانهای ۳ و ۵ و ۱۰ دقیقه می‌باشند. همانطور که دیده می‌شود با افزایش زمان لایه‌نشانی بر میزان ساختار کریستالی TiO_2 افزوده شده است. در جدول ۱ اندازه کریستالیت در دو زاویه $13/9$ و $25/6$ درجه آمده است و دیده می‌شود که اندازه کریستالیت با افزایش زمان لایه‌نشانی افزایش پیدا کرده. به عنوان مثال نمونه خام در مقایسه با نمونه لایه‌نشانی شده در مدت زمان ۱۰ دقیقه، در زاویه $13/9$ درجه اندازه‌ی کریستالیت در نمونه‌ی خام ۱۵ آنگستروم بوده ولی در نمونه ۱۰ دقیقه ۱۷۹ آنگستروم است که نشان دهنده‌ی افزایش ساختار کریستالی است. با افزایش زمان اندازه ساختار کریستالی افزایش داشت.

جدول ۱. اطلاعات نمونه خام و نمونه‌های عملیات پلاسما.

نمونه	Crystallite size [°A]	FWHM [†]	Height [†]	Pos. [2θ] [†]
نمونه خام	۱۵	۰.۱۶۶۵	۱۸/۷۵	۱۳/۹
عملیات لایه‌نشانی در ۳ دقیقه	۸۱	۱/۱۶۹۴	۲۷/۸۸	۲۵/۶
عملیات لایه‌نشانی در ۵ دقیقه	۹۲	۱/۰۴۷	۴۵/۳۲	۲۵/۶
عملیات لایه‌نشانی در ۱۰ دقیقه	۱۶۶	۰.۱۶۴۱	۱۰۲/۳۲	۱۳/۹
عملیات لایه‌نشانی در ۱۰ دقیقه	۱۶۲	۰.۱۶۶۴	۵۲/۲۵	۲۵/۶
عملیات لایه‌نشانی در ۱۰ دقیقه	۱۷۹	۰.۱۶۰۸	۱۱۵/۴۹	۱۳/۹
عملیات لایه‌نشانی در ۱۰ دقیقه	۱۸۱	۰.۱۶۱۱	۶۵/۸	۲۵/۶

۱: اندازه دانه کریستال. ۲: نصف پهنای پیک. ۳: ارتفاع پیک. ۴: موقعیت پیک



شکل ۳. گراف XRD منسوج PLA لایه نشانی شده با TiO_2 در زمانهای ۳ و ۱۰ دقیقه به ترتیب (B,C,D) و نمونه خام (A)

۳.۳. اسپکتروسکوپی فلورسانس اشعه ایکس (XRF)

با استفاده از دستگاه XRF در جدول ۲ نتایج درصد وزنی TiO_2 در سطح نمونه ها در مدت زمانهای ۳ و ۱۰ دقیقه با هم مقایسه شده و همچنین میزان درصد وزنی TiO_2 در سطح نمونه های شسته شده آمده است. از نتایج بدست آمده از جدول ۲ همانگونه که دیده می شود با افزایش زمان لایه نشانی بر درصد وزنی TiO_2 افزوده شده است و با شستشوی نمونه ها در یکبار شستشو و پنج بار شستشو کاهش درصد وزنی TiO_2 را شاهد هستیم. بیشترین ثبات شستشویی مربوط به نمونه لایه نشانی شده در ۱۰ دقیقه و کمترین میزان مربوط به نمونه ی ۳ دقیقه عملیات لایه نشانی شده می باشد. همچنین با افزایش دفعات شستشو از میزان درصد وزنی TiO_2 در سطح نمونه ها کاسته شده است.

جدول ۲. نتایج بدست آمده از آنالیز XRF

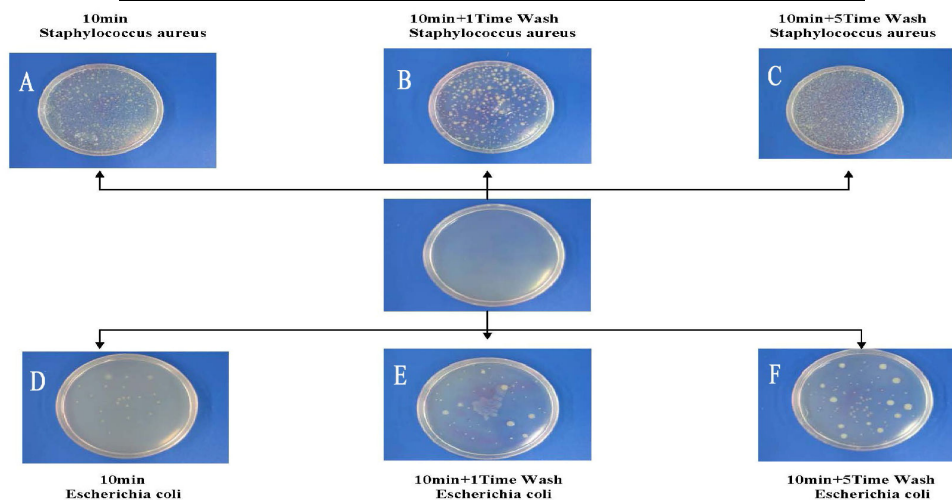
نمونه خام	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۳ دقیقه	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۵ دقیقه	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه	دفعات شستشو
	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۳ دقیقه	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۵ دقیقه	نمونه لایه نشانی شده در محیط پلاسما به مدت ۱۰ دقیقه	
۱/۷۵۵	۵/۵۴۵	۷/۰۹۸	۱۶/۲۸۶	بدون شستشو
—————	۴/۹۷۶	۶/۵۷۵	۱۴/۵۷۸	۱ بار شستشو
—————	۴/۶۶۴	۶/۲۰۱	۱۲/۰۹۷	۵ بار شستشو

۴.۳. آزمایش آنتی باکتریال

در جدول ۳ میزان اثر آنتی باکتریال برای ۲ باکتری *S.aureus* و *E.coli* آمده است. بیشترین میزان آنتی باکتریال در مدت زمان ۱۰ دقیقه می باشد که برای ۲ باکتری *S.aureus* و *E.coli* به ترتیب ۸۷٪ و ۹۰٪ بوده و با افزایش دفعات شستشو و کاهش میزان TiO_2 بر روی سطح نمونه ها از میزان آنتی باکتریال کاسته شده است. به عنوان نمونه تصاویر گرفته شده در محیطهای کشت داده شده برای نمونه عملیات لایه نشانی شده در ۱۰ دقیقه برای نمونه بدون شستشو و ۱ بار شستشو و ۵ بار شستشو برای دو باکتری فوق الذکر در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج حاصل از خاصیت آنتی باکتریال برای نمونه های مختلف در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳. اثر آنتی باکتریال TiO_2

Staphylococcus aureus	Escherichia coli	نمونه
٪۶	٪۸	نمونه خام
٪۴۳	٪۴۴	عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه
٪۳۷	٪۳۹	عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه + ۱ بار شستشو
٪۳۲	٪۳۴	عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه + ۵ بار شستشو
٪۵۹	٪۶۳	عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه
٪۵۱	٪۵۶	عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه + ۱ بار شستشو
٪۴۳	٪۴۹	عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه + ۵ بار شستشو
٪۸۷	٪۹۰	عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه
٪۸۱	٪۸۳	عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه + ۱ بار شستشو
٪۷۳	٪۷۶	عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه + ۵ بار شستشو



شکل ۴. تست آنتی باکتریال برای نمونه ۱۰ دقیقه عملیات پلازما (A,D) و ۱۰ دقیقه عملیات پلازما با ۱ بار شستشو (B,E) و ۱۰ دقیقه عملیات پلازما با ۵ بار شستشو (C,F)

۵.۳. آزمایش قطره

خاصیت آبریزی نمونه‌ها در جدول ۴ برحسب زمان جذب قطرات آب در نمونه‌ها دیده می‌شود. زمان جذب قطره آب در نمونه خام ۵ ثانیه بوده و زمان جذب در نمونه‌ها در مدت زمان ۳ و ۵ و ۱۰ دقیقه به ترتیب ۲۲ و ۵۶ و ۱۲۰ ثانیه بوده که نشان‌دهنده این مطلب است که با افزایش زمان لایه نشانی سطح نمونه آبریزتر گردیده است.

جدول ۴. زمان جذب قطرات آب

نمونه	(ثانیه) زمان
نمونه خام	۵
عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه	۱۲۰
عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه + ۱ بار شستشو	۸۵
عملیات لایه نشانی ۱۰ دقیقه + ۵ بار شستشو	۶۰
عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه	۵۶
عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه + ۱ بار شستشو	۴۳
عملیات لایه نشانی ۵ دقیقه + ۵ بار شستشو	۳۸
عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه	۲۲
عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه + ۱ بار شستشو	۱۸
عملیات لایه نشانی ۳ دقیقه + ۵ بار شستشو	۱۶

۴. نتیجه گیری

با توجه به مصرف روزافزون محصولات پزشکی، تولید زبانه‌های پزشکی نیز افزایش یافته است. یکی از زبانه‌های پزشکی منسوجات بیمارستانی یکبار مصرف می‌باشد. اگر در منسوجاتی همچون منسوجات بیمارستانی از پلیمرهایی که تجزیه پذیر هستند استفاده گردد، هزینه نابودی این زبانه‌ها کاهش خواهد یافت. اما این منسوجات برای آنکه در محیط‌های استریل مانند اتاق عمل قابل استفاده باشند می‌بایست خواص مشخصی مانند آنتی باکتریال را دارا باشند. یکی از مواد آنتی باکتریال اکسید تیتانیوم است که دارای خواص منحصر به فردی بوده که از آن جمله می‌توان به غیر مضر بودن برای انسان و خواص میکروب کشی جهت طیف وسیعی از میکروبهای مضر نام برد. در تحقیق حاضر نشان داده شد که در روش لایه نشانی شده در سیستم پلاσμα می‌توان سطحی از اکسید تیتانیوم را تشکیل داد که دارای خاصیت آنتی باکتریال در مقابل دو نماینده میکروبهای گرم منفی و گرم مثبت باشد. از منسوج حاصله می‌توان جهت مصارف پزشکی نظیر لایه‌ای جهت به کار بردن در چسبهای پزشکی و یا پانسمانها استفاده نمود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده بر روی سطح لایه نشانی شده می‌توان نتیجه گیری کرد که:

با افزایش زمان لایه نشانی ساختار کریستالی اکسید تیتانیوم و همچنین میزان درصد وزنی اکسید تیتانیوم در نمونه‌ها افزایش داشته است. همچنین خاصیت آبریزی در نمونه‌ها با درصد وزنی اکسید تیتانیوم رابطه مستقیم داشته و با افزایش زمان و افزایش میزان درصد وزنی خاصیت آبریزی منسوج افزایش می‌یابد.

۵. منابع

- [1].J.D. Getty, C.S.Rev., "How Plasma-Enhanced Surface Modification Improves the Production of Microelectronics and Optoelectronics",2002.
- [2].S. Jardine, J.I.B. Wilson., Plasma Process Polym., Vol.2,pp.328.,2005.
- [3].S. Pane, et al., J.Ind.Text.,Vol.31.,pp.135.,2001.
- [4].M. Tatoulian, O. Bouloussa, F. Moriere., Langmuir.,Vol. 20.,pp.10481.,2005.
- [5].M. Z. He, J. Yan,Y. Gong., Shanghai Text. Sci. Technol., Vol.33.,pp.62 .,2005.
- [6].Y. S. Cheng ,K. L. Yeung., J. Membrane Sci.,Vol.182., pp.195., 2001.
- [7].H. J. Lee, S. H. Jeong., Text. Res. J.,Vol. 74.,pp. 442 .,2004.
- [8].S. Q. Jiang, E. Newton, C. W. M. Yuen, C. W. Kan., J. Appl. Polym. Sci.,Vol.96., pp.919.,2005.
- [9].D. P. Dowling, K. Donnelly, M. L. McConnell, R. Eloy, M. N. Arnaud., Thin Solid Films., Vol.602., pp.398-399.,2001.
- [10].AATCC 100-2004 "Antibacterial Finishes on Textile Materials".