



چکیده

در این پژوهش، امکان استفاده از بوتان تتراکربوکسیلیک اسید به همراه کاتالیزور نوری نانوتیتانیم دیوکسید، برای تکمیل هم زمان ضدچروک و ضد میکروب شدن کالای پنبه‌ای سفیدگری و کاتیونی شده با ترکیب ۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلرید (Quat-188) بررسی شده است. ترکیب بوتان تتراکربوکسیلیک اسید به عنوان عامل شبکه‌ساز استفاده شده که می‌تواند با عامل کاتیونی (Quat-188) پیوند یونی و با زنجیرهای سلولوز پیوند استری ایجاد کند. برای این منظور، مقادیر مختلف غلظت نانوتیتانیم دیوکسید و بوتان تتراکربوکسیلیک اسید آزمون شد تا نسبت بهینه غلظت نانوتیتانیم دیوکسید به بوتان تتراکربوکسیلیک اسید برای حصول ویژگی ضدچروک و ضد میکروبی به دست آید. سپس، خواص مورد نظر مانند خاصیت ضد میکروبی روی باکتری‌های گرم مثبت *Bacillus cereus* و *Staphylococcus aureus*، باکتری گرم منفی *Escherichia coli* و قارچ *Candida albicans*، زاویه بازگشت از چروک، طول خمش، شاخص زردی، تغییرات وزن و زمان پخش قطره آب روی سطح پارچه بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که با انتخاب غلظت مناسب از نانوتیتانیم دیوکسید و بوتان تتراکربوکسیلیک اسید، می‌توان به بازگشت از چروک و فعالیت ضد میکروبی (بیش از ۹۹٪) روی کالای پنبه سفید و کاتیونی شده دست یافت.

واژه‌های کلیدی

پنبه،

بوتان تتراکربوکسیلیک اسید،

نانوتیتانیم دیوکسید،

ضدمیکروب، ضدچروک

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

tex5mm@aut.ac.ir

Concurrent Antimicrobial and Anticrease of Bleached and Cationic Cotton Using Nano Titanium Dioxide and Butane Tetracarboxylic Acid

A. Nazari¹, M. Montazer^{*2}, and M.K. Rahimi³

1. Fabric and Cloth Design Group, Yazd Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 89195-155, Yazd, Iran

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

3. Medical Brach, Islamic Azad University, P.O. Box: 19395-1495, Tehran, Iran

Received 28 December 2008, accepted 12 April 2009

Abstract

The simultaneous cross-linking and antimicrobial finishing of bleached cotton and cationized cotton by 3-chloro-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chloride (Quat-188) with butane tetracarboxylic acid and nano titanium dioxide is studied and explored in the current study. Butane tetracarboxylic acid (BTCA) as a cross-linking agent can be linked to the cotton cellulosic chains by covalent bonds and to the cationized cotton by ionic bonds. Different concentrations of nano titanium dioxide and BTCA were examined to obtain the highest crosslinking and antimicrobial effects. Certain characteristics of the samples such as antimicrobial against different microorganisms including two gram positive bacteria (*Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*), one gram negative bacteria (*Escherichia coli*) and one fungi (*Candida albicans*), crease recovery angle, bending length, yellowness index, weight changes, water drop absorption time were investigated. The results showed that both the bleached cotton and cationized cotton can be finished by optimum concentration of nano titanium dioxide and BTCA for producing cotton fabric with anticrease and antimicrobial properties.

Key Words

cotton,

butane tetracarboxylic acid,

nano-titanium dioxide,

antimicrobial, anticrease

(* To whom correspondence should be addressed.

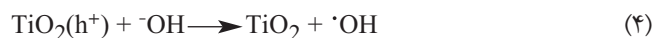
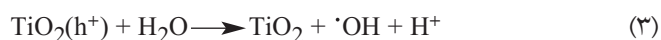
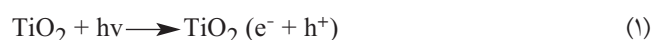
E-mail: tex5mm@aut.ac.ir

مقدمه

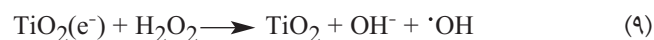
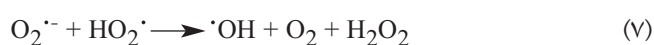
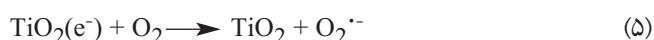
با توجه به خواص کالای پنبه‌ای نظیر جذب آب، استحکام و مقاومت سایشی زیاد، منسوجات پنبه‌ای خواص منحصر به فردی دارند. از طرف دیگر، تمایل به چین و چروک و هم چنین ایجاد محیط مناسب برای رشد باکتری‌ها و قارچ‌ها از جمله معایب آنهاست [۱]. بنابراین، تکمیل ضد چروک و ضد میکروب شدن کالای سلولوزی اهمیت زیادی دارد. پژوهش‌هایی با استفاده از مواد ضد میکروب شناخته شده مانند کیتوسان، نمک‌های آمونیوم چهارتایی، مشتقات مختلف بنزوفنون‌ها و N-هالامین‌ها با یکی از مواد شبکه‌ای کننده نظیر دی میتلول دی هیدروکسی اتیل اوره (DMDHEU)، سیتریک اسید (CA) و بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) برای بهبود چروک پذیری کالای پنبه‌ای انجام شده است [۲-۱۱].

آلاینده‌های میکروبی، به عنوان رایج‌ترین عوامل آلودگی موجود در آب و هوا هستند. آنها شامل ذراتی با بنیاد زیستی (مانند باکتری، ویروس و قارچ) هستند و می‌توانند به عنوان ذرات پخش شونده در هوا عمل کنند. یکی از راه‌های خالص سازی مواد سمی محیط زیست، استفاده از نانوکاتالیزور نوری (TiO₂) به همراه تابش فرا بنفش (UV) است، به طوری که این روش توسط بسیاری از پژوهشگران، مطالعه شده است [۱۲-۱۸].

زمانی که کاتالیزور نوری نیمه‌رسانا، مانند نانوتیتانیم دی‌اکسید در محیط آبی زیر پرتو فرابنفش (<385 nm) قرار می‌گیرد، رادیکال آزاد هیدروکسیل (·OH) تولید می‌کند. پس از جذب پرتو، نانوتیتانیم دی‌اکسید جفت الکترون و حفره را به ترتیب در لایه‌های رسانش و ظرفیت تولید می‌کند (معادله ۱). بعضی از واکنش‌هایی که پس از تولید الکترون در لایه رسانش (e⁻CB) و حفره در لایه ظرفیت (h⁺VB) با مواد آلی (RX) اتفاق می‌افتد، در معادلات (۱) تا (۸) آورده شده است. در واکنش‌های اکسایش، انتقال الکترون از RX (معادله ۲)، H₂O (معادله ۳) و OH⁻ (معادله ۴) روی سطح کاتالیزور نوری به وجود می‌آید. معادلات (۳) و (۴)، فرایند تخریب اکسایشی را نشان می‌دهد که بیشترین دلیل آن به غلظت زیاد OH⁻ تولیدی و آب جذب شده بر سطح نانوتیتانیم دی‌اکسید مرتبط می‌شود [۱۹]:



اکسیژن مولکولی به عنوان جزء گیرنده در واکنش انتقال الکترون، برای دریافت الکترون موجود در لایه رسانش کاتالیزور نوری عمل می‌کند (معادله ۵). آنیون ابراکسید و شکل پروتون دار شده آن موجب تولید هیدروژن پروکسید می‌شود (معادلات ۶-۸). هم چنین، اضافه شدن هیدروژن پروکسید، به طور قابل ملاحظه‌ای سرعت تخریب نوری را افزایش می‌دهد (معادله ۹). علت آن، تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (·OH) و فعالیت بسیار زیاد آنها برای اکسایش مواد، آلودگی‌های آلی و غیرفعال سازی ریز موجودات است [۱۹]:



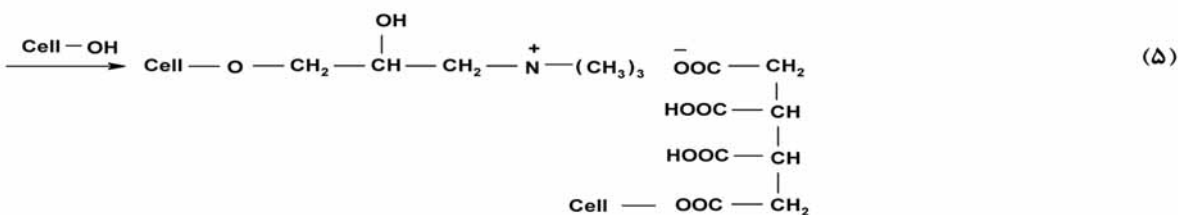
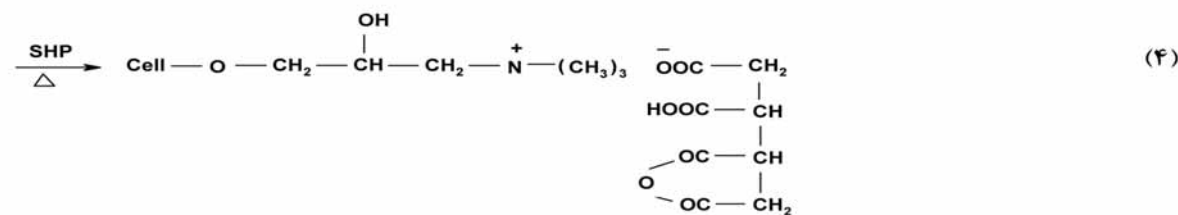
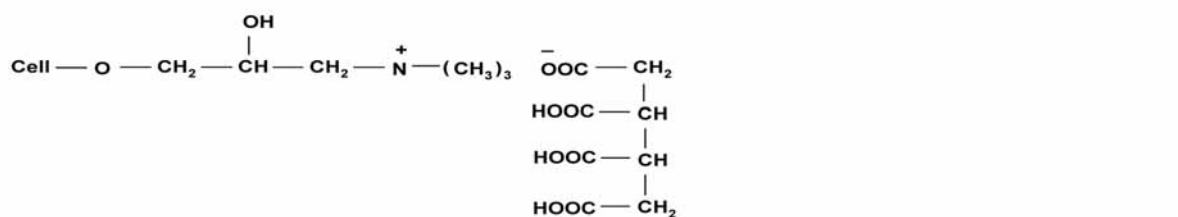
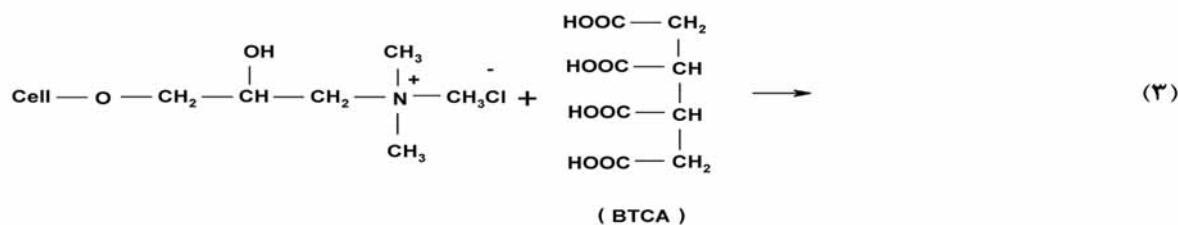
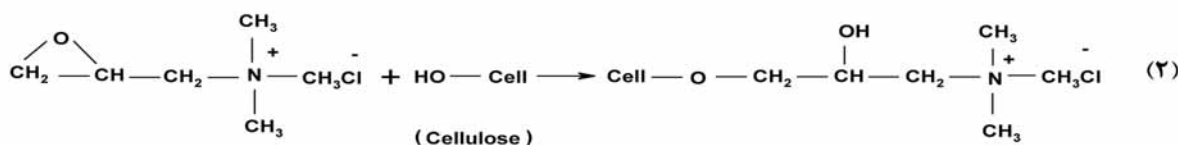
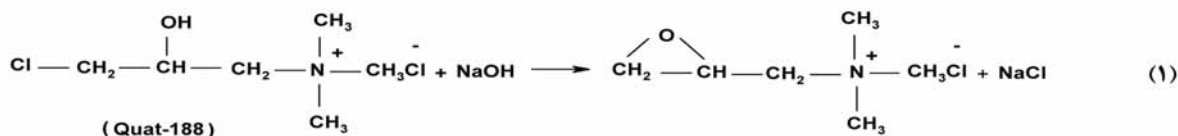
در سال ۲۰۰۶، Amrita Pal و همکاران، غیرفعال سازی کاتالیزور نوری دو گونه باکتری گرم منفی *Pseudomonas Fluorescens* و *Escherichia coli* و چهار گونه باکتری گرم مثبت *Microbacteriaceae str.*، *Paenibacillus sp.*، *Bacillus Subtilis* و *Microbacterium SP*، را زیر دو تابش مختلف نور فلورئورسانس (دارای ۰/۰۱۳ mW/cm^۲ از UV-A و فرابنفش (۴/۲۸ mW/cm^۲ از UV-A) و غلظت‌های مختلف نانوتیتانیم دی‌اکسید (۲۳۴-۸۶۶۲ mW/cm^۲) تثبیت شده روی غشای سلولوز استات (میانگین اندازه منافذ ۰/۴۵ mm و ضخامت ۴۷ mm) بررسی کرده‌اند. وجود گروه‌های استات به جای گروه‌های هیدروکسیل در ساختار شیمیایی سلولوز از آسیب و تخریب زنجیر پلیمری به وسیله گروه‌های فعال شده هنگام فرایند کاتالیزور نوری جلوگیری می‌کند. نتیجه این پژوهش نشان داده که باکتری گرم منفی *E. coli* دارای بیشترین تجزیه کاتالیزور نوری و باکتری گرم مثبت *B. Subtilis* حداقل اثر را نسبت به عملیات کاتالیزور نوری داشته است [۲۰].

مطالعه درباره تکمیل ضد چروک و ضد میکروب شدن پارچه پنبه‌ای با استفاده از ترکیبات بدون فرمالدهید هم چنان ادامه دارد. در سال ۲۰۰۷،

موجب پایدارسازی خواص ضد میکروبی ترکیباتی مانند کیتوسان و HTCC شده و منجر به تولید خواص ضد چروک و ضد میکروبی بادوام روی پارچه پنبه‌ای می‌شوند [۲۱].

ساز و کار واکنش عامل کاتیونی و بوتان کربوکسیلیک اسید با سلولوز پنبه در طرح ۱ نشان داده شده است. در مرحله (۱)، تشکیل حدواسط انیدرید حلقوی، در مرحله (۲)، کاتیونی شدن پارچه پنبه‌ای از راه واکنش

منتظر و همکارش، خواص هم زمان ضد میکروب و ضد چروک شدن پارچه پنبه‌ای، به وسیله ۲-N- هیدروکسی پروپیل-۳-تری متیل آمونیوم کیتوسان کلرید (HTCC) و ترکیبات گلو تار آلدهید (GA)، بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) و سیتریک اسید (CA) را گزارش کرده‌اند. نتیجه این پژوهش نشان داده است، ترکیبات شبکه‌ای کننده GA، BTCA و CA ضمن مقاوم کردن پارچه پنبه‌ای در برابر چروک،



طرح ۱- ساز و کار تشکیل سلولوز کاتیونی و شبکه‌ای پیوسته با ترکیبات BTCA و Quat-188 [۲۲].

حمام فراصوت با مشخصات $220V$ ، $50W$ و $40kHz$ از کشور چین، دستگاه آزمایشگاهی اندازه گیری زاویه بازگشت از چروک، گرم خانه از شرکت بهداد برای خشک و تثبیت نمونه ها، دستگاه طیف نورسنج انعکاسی $Color-guide sphere, D/8^\circ$ از کشور آلمان، دستگاه آزمایشگاهی اندازه گیری طول خمش، دستگاه اتوکلاو از شرکت ایران تولید برای استریل کردن محلول ها در بررسی های ضد میکروبی در دمای $121^\circ C$ به مدت $15min$ و فشار $15psi$ ، دستگاه فور از شرکت Gallon برای استریل کردن ظروف در دمای $170^\circ C$ به مدت $1h$ ، آنکوباتور از شرکت Stewart به منظور تأمین محیط مناسب رشد باکتری ها و قارچ در دمای $37^\circ C$ به کار گرفته شد.

روش ها

ابتدا نمونه هایی با ابعاد $6 \times 15 \text{ cm}^2$ از پارچه های سفیدگری شده (B) و سفیدگری، عمل آوری شده با سلولاز اسیدی، مرسریزه و کاتیونی (C) برای آزمایش ها استفاده شد.

مرسریزه کردن پارچه پنبه ای با غلظت سود 28 بومه، سرعت عبور پارچه 30 m/min ، دمای حمام مرسریزه $15^\circ C$ و در نهایت عبور از حمام های شست و شو در دمای $80^\circ C$ برای زدودن قلیایی پارچه پنبه ای انجام شد. عملیات آنزیم زنی با غلظت 2 درصد آنزیم سلولاز اسیدی، pH برابر 5 ، R:L برابر $1:30$ و دمای $55^\circ C$ به مدت 30 min و پس از آن، عملیات جداسازی آنزیم های سطحی در شرایط pH برابر $9/5$ و دمای $70^\circ C$ به مدت 15 min انجام شد. فرایند کاتیونی به روش پد - بیچ با استفاده از 20 g/L ترکیب 3 -کلرو- 2 - هیدروکسی پروپیل تری متیل آمونیوم کلرید (Quat-188) و 8 g/L سود با برداشت 100 درصد انجام شد. نمونه ها در کیسه های در بسته به مدت 24 h در دمای محیط قرار گرفته، سپس چند مرتبه با آب مقطر دارای دمای $40^\circ C$ آبکشی شدند و سپس در حمام حاوی $0/5 \text{ g/L}$ اسیداستیک خنثی سازی، آبکشی نهایی و در دمای $70^\circ C$ به مدت 5 min خشک شدند.

حمام های مورد نظر طبق جدول ۱ برای نمونه ها، از مقادیر مختلف نانوتیتانیم دیوکسید به همراه بوتان تتراکربوکسیلیک اسید و هیپوفسفیت سدیم در حمام فراصوت به مدت 30 min ، به حالت پراکنش آماده شد. سپس، پارچه های پنبه ای (B، C) در حمام های مورد نظر به مدت 2 min قرار گرفته و پس از آغشته سازی، از غلتک های فولارد با برداشت 90 درصد عبور داده شدند. سپس در دمای $60^\circ C$ به مدت 3 min خشک و در در دمای $180^\circ C$ به مدت 2 min پخت شدند. در انتها، پارچه های تکمیل شده شسته شدند. برای این منظور از 1 g/L شوینده غیریونی و 1 g/L کربنات سدیم در دمای $70^\circ C$ به مدت 30 min استفاده شد.

شیمیایی، در مرحله (۳)، اتصال بوتان تتراکربوکسیلیک اسید به واسطه عامل کاتیونی (Quat-188) با پنبه و در مراحل (۳) و (۴)، ادامه شبکه ای شدن پارچه پنبه ای به واسطه بوتان تتراکربوکسیلیک اسید، به وسیله پیوند استری انجام شده و شبکه ای منسجم روی پارچه پنبه ای تشکیل می شود [۲۲].

با توجه به اهمیت زیاد رفع معایب چروک پذیری و آسیب رسیدن کالای پنبه ای در فرایند هم زمان تکمیل ضد چروک و ضد میکروبی و نیز نظر به پژوهش های اخیر انجام شده با استفاده از ترکیبات دوست دار محیط زیست پلی کربوکسیلیک و مواد نانو، در این پژوهش پارچه مختلف پنبه ای (سفیدگری و کاتیونی) انتخاب و اصلاح آن با ترکیب ماده شبکه ای کننده (BTCA) و از بین برنده آلودگی (نانوتیتانیم دیوکسید به همراه UV) انجام شده است. هم چنین، ویژگی های مهم آن مانند بازگشت پذیری از چروک و ضد میکروب شدن براساس روش های استاندارد بررسی شده است.

تجربی

مواد

پارچه تار- پودی پنبه ای 100 درصد، سفیدگری شده با هیدروژن پروکسید و مشخصات تراکم تار 32 cm ، تراکم پود 25 cm و وزن 118 g/m^2 از شرکت یزد باف تهیه شد. بوتان تتراکربوکسیلیک اسید (BTCA) و 3 -کلرو- 2 -هیدروکسی پروپیل تری متیل آمونیوم کلرید (Quat-188) از شرکت Fluka و ترکیبات سدیم هیپوفسفیت (SHP)، سدیم هیدروکسید، استیک اسید و محیط کشت باکتری و قارچ (Tryptic soy agar) از شرکت Merck، آنزیم سلولاز اسیدی Rucolase acid ZEL از شرکت Rudolf Chemie و نانوتیتانیم دیوکسید با اندازه ذرات 21 nm از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. باکتری های گرم مثبت *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) و *Bacillus cereus* (DTH 101)، باکتری گرم منفی (ATCC 11303) *Escherichia coli* و قارچ *Candida albicans* (ATCC 10231) از مرکز کلکسیون قارچ ها و باکتری های صنعتی ایران، برای انجام آزمایش های ضد میکروبی پارچه های عمل آوری شده، تهیه شد.

دستگاه ها

دستگاه پد آزمایشگاهی با قابلیت تنظیم برداشت مختلف از شرکت سیماساج، لامپ 30 W (UV-C) ساخت شرکت Philips از کشور هلند،

جدول ۱ - مواد و مقادیر موجود در هر حمام برای تکمیل پارچه‌های پنبه‌ای (بر اساس حجم حمام).

ردیف	BTCA (g/L)	SHP (g/L)	NanoTiO ₂ (%)	نمونه‌های کاتیونی	نمونه‌های سفیدگری
شاهد	۰	۰	۰	C	B
۱	۰	۰	۲/۵۷	C-۱	B-۱
۲	۷۵	۴۵	۰	C-۲	B-۲
۳	۷۵	۴۵	۰/۱۲	C-۳	B-۳
۴	۷۵	۴۵	۲/۵۷	C-۴	B-۴
۵	۷۵	۴۵	۵/۰۲	C-۵	B-۵

شاخص زردی

شاخص زردی طبق استاندارد ASTM D 1925 با استفاده از دستگاه طیف نورسنج انعکاسی هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد.

تغییرات وزن

ابتدا پارچه تکمیل نشده، شسته و توزین شد. سپس، پارچه تکمیل شده و پس از شست و شو، توزین و مقدار درصد افزایش وزن نمونه‌های مختلف طبق معادله (۱۰) محاسبه شد:

$$\Delta w = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (10)$$

که در آن w_1 و w_2 به ترتیب وزن پارچه شسته شده پیش و پس از تکمیل و Δw درصد افزایش وزن است.

زمان پخش قطره آب روی سطح نمونه‌ها

برای این منظور هر یک از پارچه‌های تکمیل شده و شاهد را روی سطح صاف قرار داده و با استفاده از بورت (۰/۰۵ mL) در فاصله ۱ cm و به شکل عمود، یک قطره آب روی سطح آنها گذاشته و سپس زمان پخش قطره روی پارچه اندازه‌گیری شد. این آزمایش طبق استاندارد AATCC 79-2000 انجام شد.

خمش

برای ارزیابی خواص سختی پارچه، نمونه‌هایی با ابعاد ۶×۲/۵ cm در جهت تار تهیه شد. سپس، طول خمش بر اساس روش استاندارد (۲۰۰۲) ASTM D 1388-96 و معادله (۱۱) اندازه‌گیری شد:

$$C=L/2 \quad (11)$$

که در آن C طول خمش (cm) و L طول پارچه در ناحیه خم شده (cm) است.

مقاومت در برابر چروک

نمونه‌هایی به شکل مجزا با ابعاد ۴×۷/۵ cm در جهت تار و در جهت پود از نمونه‌های عمل‌آوری شده و شاهد جدا، هر کدام از وسط تا شده و به مدت ۵ min، زیر فشار وزنه 50 ± 5 g قرار گرفتند، سپس، نمونه‌ها به مدت ۱ min رها شده و در ادامه مقدار بازگشت از چروک تار و پود اندازه‌گیری و با هم جمع شدند. این آزمایش طبق استاندارد AATCC 66-2003 انجام شد.

فعالیت ضد میکروبی

آزمایش‌های کمی بررسی مقدار مقاومت و کاهش عوامل میکروبی طبق روش استاندارد AATCC 100-2004 و با استفاده از دو باکتری گرم مثبت *Bacillus cereus* و *Staphylococcus aureus*، یک باکتری گرم منفی *Escherichia coli* و یک قارچ *Candida albicans* انجام شد. در این روش، نمونه‌ها در ابعاد ۷/۵×۷/۵ cm در مجاورت تعلیق باکتری که بر اساس استاندارد نیم مک فارلند آماده شده بود، قرار گرفت. سپس، نمونه‌های دارای نانوتیتانیم دی‌اکسید به مدت ۳۰ min در معرض نور UV-C قرار گرفتند. در ادامه به مدت ۲۴ h در آنکوباتور قرار گرفته و پس از آن برای بررسی مقدار میکروب‌ها، ۰/۱ mL از تعلیق در محیط حاوی مواد تشکیل‌دهنده محیط کشت (جدول ۲) به روش کشت بشقابی (pour plate) قرار داده شدند. پس از آن، به مدت ۲۴ h دیگر (برای باکتری‌ها) و ۴۸ h (برای قارچ)، شرایط مناسب به وسیله نگه‌داری آنکوباتور برای رشد میکروب‌ها فراهم آمد و در پایان تعداد کلونی‌های موجود در هر ظرف، بر حسب تعداد کلونی تشکیل شده (Forming Unit Colony) در ۰/۱ mL شمارش و بر اساس معادله (۱۲)، درصد کاهش عوامل میکروبی مشخص شد:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (12)$$

که در آن R (%) مقدار کاهش، C_0 تعداد کلونی‌های موجود در تعلیق

تتراکربوکسیلیک اسید و نیز عامل کاتیونی مرتبط دانست. BTCA، ضمن برقراری اتصال استری با گروه‌های هیدروکسیل پنبه، از طرف دیگر با نانوتیتانیم دیوکسید، پیوندهای قوی الکترواستاتیک ایجاد می‌کند [۲۳]. کمترین درصد افزایش وزن مربوط به زمانی است که فقط از نانوتیتانیم دیوکسید استفاده می‌شود. در این حالت به علت نبود ترکیب پایدارکننده بوتان تتراکربوکسیلیک اسید در نمونه‌های ۱، مقدار کمتری درصد افزایش وزن روی پارچه‌های پنبه‌ای وجود دارد.

در شکل ۲ نمودار مربوط به مقدار زردی نمونه‌های عمل‌آوری شده نشان می‌دهد که مقادیر زردی تمام نمونه‌های عمل‌آوری شده کم است و با این حال بیشترین مقدار زردی مربوط به نمونه‌های عمل‌آوری شده با نانوتیتانیم دیوکسید و بدون وجود بوتان تتراکربوکسیلیک است. دلیل این امر، سهولت تجمع نانوذرات با یک دیگر روی سطح کالای پنبه‌ای است، هم‌چنین، نمونه‌هایی که در حمام تکمیل آنها فقط بوتان تتراکربوکسیلیک وجود داشت، مانند نمونه‌های شاهد دارای کمترین مقدار زردی هستند.

شکل ۳ زمان پخش قطره را برای انواع نمونه‌ها برحسب ثانیه مشخص می‌کند. ملاحظه می‌شود، زمانی که نانوتیتانیم دیوکسید به تنهایی استفاده می‌شود، بیشترین تأخیر در زمان پخش قطره روی سطح پارچه وجود دارد. این امر به علت لایه‌های تشکیل شده روی سطح پارچه و ممکن نبودن دسترسی مولکول‌های آب به منافذ روی سطح پارچه است. در ضمن، نمونه‌های کاتیونی از زمان کمتر پخش قطره برخوردارند که علت آن را می‌توان در اختیار گذاشتن گروه‌های آب دوست بیشتر در سطح لیف به وسیله ترکیب کاتیونی دانست. ارزیابی طول خمش، معیاری از وضعیت زیر دست نمونه‌های تکمیل شده است. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، اختلاف میان نمونه‌ها چندان محسوس نیست. به هر حال، طول خمش نانوتیتانیم دیوکسید به

جدول ۲ - مقادیر مواد مورد استفاده در محیط کشت Tryptic soy agar.

مقدار (g/L)	نام ماده
۱۵	پروتئین کازئین
۵	پروتئین سویا
۵	سدیم کلرید
۱۵	آگار - آگار

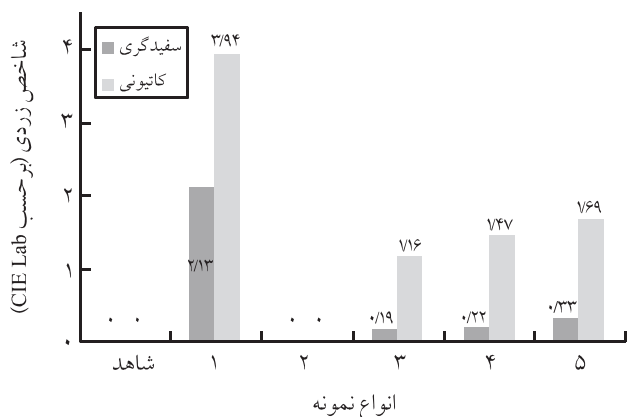
میکروبی شاهد و C_1 تعداد کلونی موجود در تعلیق میکروبی، پس از مجاورت با نمونه‌های عمل‌آوری شده هستند.

زمان تابش دهی فرا بنفش

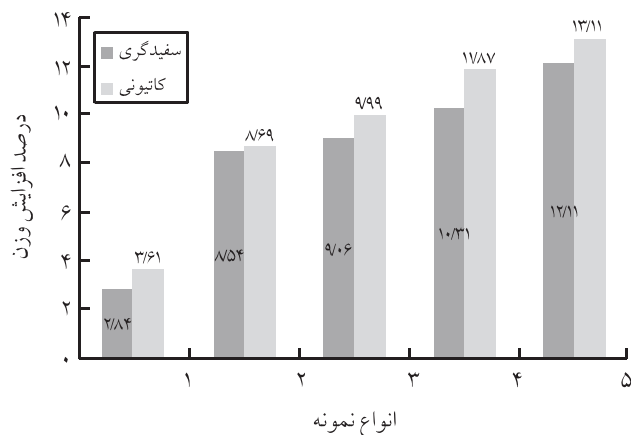
برای بررسی نور فرابنفش (UV-C) به تنهایی روی عوامل میکروبی، تعلیق هر یک از باکتری‌ها و قارچ براساس استاندارد نیم مک فارلند تهیه و در مدت زمان‌های مختلف ۰، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ min در معرض تابش قرار گرفتند.

نتایج و بحث

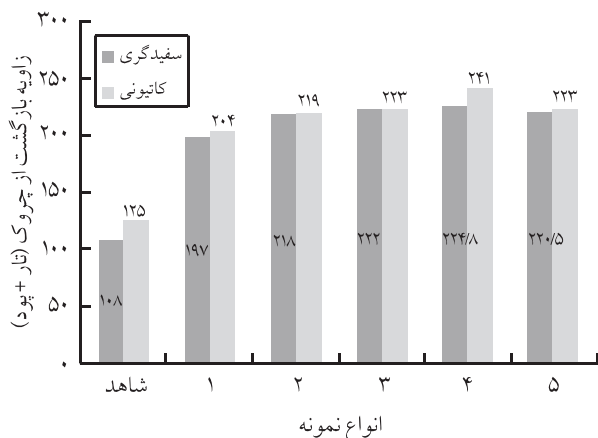
نمودار تغییرات وزن در شکل ۱ نشان می‌دهد، بیشترین مقدار درصد افزایش وزن مربوط به نمونه‌های ۵ است که بیشترین مقدار نانوتیتانیم دیوکسید و بوتان تتراکربوکسیلیک اسید را دارند. یعنی در نمونه‌های ۵ مقدار تکمیل پارچه پنبه‌ای بیشتر از سایر نمونه‌هاست. علت را می‌توان به بیشتر بودن مقدار نانوتیتانیم دیوکسید موجود در حمام تکمیل و در نتیجه نگه‌داری بیشتر آنها به وسیله ترکیب اتصال‌دهنده بوتان



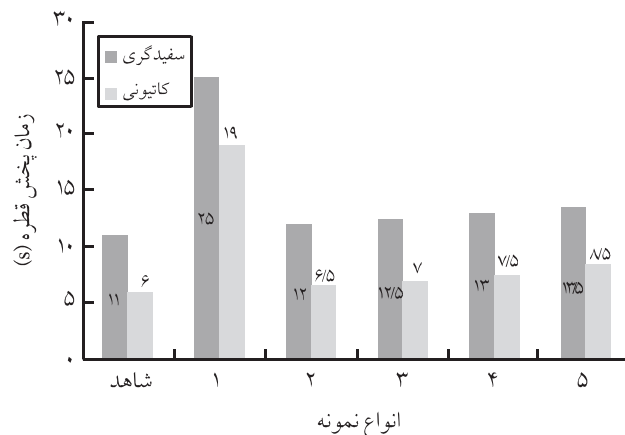
شکل ۲ - شاخص زردی نمونه‌ها طبق جدول ۱.



شکل ۱ - درصد افزایش وزن نمونه‌ها طبق جدول ۱.



شکل ۵- زاویه بازگشت از چروک انواع نمونه‌ها.

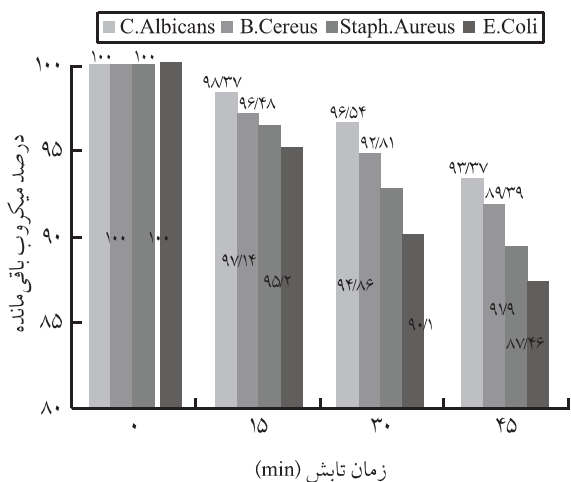


شکل ۳- زمان پخش قطره آب بر سطح نمونه‌ها.

غلظت نانوتیتانیم دی‌اکسید به بهبود بازگشت از چروک کمک می‌کند و دلیل آن امکان شبکه‌ای شدن بیشتر سطح سلولوز پنبه است. اما، غلظت بیشتر نانوتیتانیم دی‌اکسید با کاهش زاویه بازگشت از چروک همراه بوده است. این مسئله می‌تواند به دلیل تجمع ذرات نانوتیتانیم دی‌اکسید در نظر گرفته شود که سبب اثر ممانعتی آنها در ایجاد پیوندهای عرضی به وسیله بوتان تتراکربوکسیلیک اسید در زنجیرهای سلولوز شده است.

خواص ضد میکروب

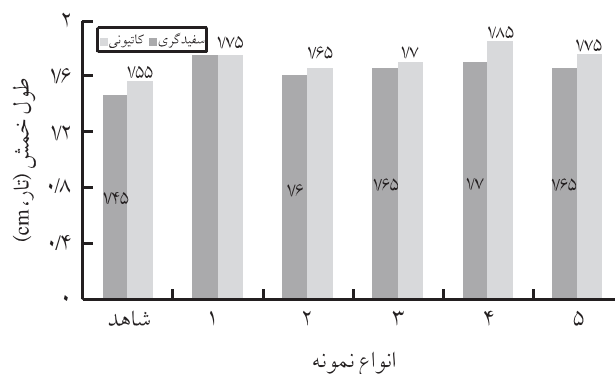
بررسی ویژگی‌های ضد میکروبی نمونه‌های مختلف پنبه‌ای سفیدگری و کاتیونی، به روش کمی انجام شد. همان‌طور که در شکل ۶ مشخص است، تابش دهی UV، به تنهایی قابلیت از بین بردن میکروب‌ها را ندارد، ولی در زمان کوتاه صفر تا ۴۵ min، این مقدار اندک و حداکثر



شکل ۶- اثر زمان‌های مختلف تابش فرابنفش روی درصد میکروب باقی مانده.

تنهایی نسبت به بوتان تتراکربوکسیلیک اسید تنها و کاتالیزور کمی بیشتر است که این امر می‌تواند به علت قرار گرفتن بیشتر نانوتیتانیم دی‌اکسید روی سطح پارچه و ایجاد سطحی با انعطاف‌پذیری کمتر باشد. هم‌چنین، برقراری اتصال شیمیایی بوتان تتراکربوکسیلیک اسید با گروه‌های هیدروکسیل زنجیرهای داخل سلولوز به همراه شرایط اسیدی به کار برده شده سبب بهبود کم در افزایش انعطاف‌پذیری شده است. بررسی مقادیر طول خمش در نمونه‌های کاتیونی نشان می‌دهد، عامل کاتیونی Quat-188، سبب تغییرات قابل توجه طول خمش یا تغییر زبردست در مقایسه با نمونه‌های سفیدگری نشده است.

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، نمونه‌های عمل‌آوری شده کاتیونی زاویه بازگشت از چروک بیشتری نسبت به نمونه‌های سفیدگری دارند. دلیل این امر اتصالات یونی بین مراکز کاتیونی ترکیب Quat-188 و مراکز آنیونی ترکیب بوتان تتراکربوکسیلیک اسید، افزون بر پیوندهای استری تشکیل شده بین پلی‌کربوکسیلیک اسید و زنجیرهای پلیمری سلولوز است که تنها، روش اتصال در پنبه سفیدگری است. افزایش



شکل ۴- طول خمش انواع نمونه‌ها در جهت تار.

قارچ *Candida albicans*، منشا برفک دهان نوزادان در این بررسی مورد توجه قرار گرفت. به طور کلی، کارایی زیاد خواص ضد میکروبی انواع پارچه های عمل آوری شده نسبت به پارچه های شاهد در کاهش باکتری های *Staphylococcus aureus* (شکل ۱۰)، *Escherichia coli* (شکل ۱۱)، *Bacillus cereus* (شکل ۱۲) و قارچ *Candida albicans* (شکل ۱۳) قابل مشاهده است.

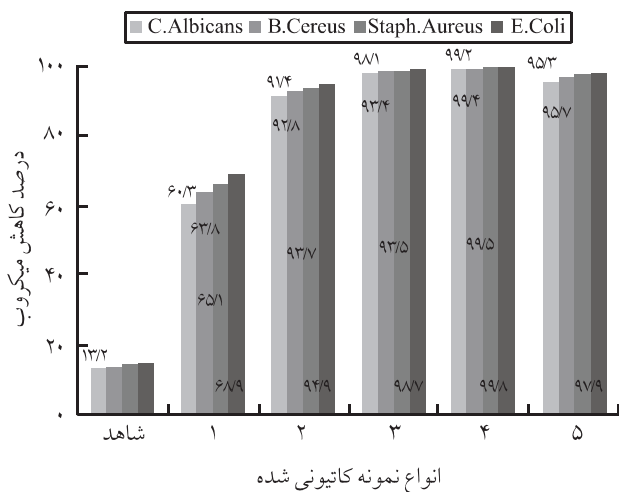
قارچ *Candida albicans* مقاومت بیشتری را نسبت به سایر باکتری ها نشان داد. این امر به این علت است که *C. Albicans* در طبقه قارچ های تک سلولی (مخمر) قرار می گیرد. دیواره مخمرها به دلیل وجود سلولوز، همی سلولوز و از همه مهم تر کیتین مقاومت بیشتری نسبت به باکتری ها نشان می دهند. این در حالی است که بسیاری از ویژگی ها در قارچ ها نظیر ساز و کار زندگی، پوشش سلولی و متابولیسم، متفاوت از باکتری هاست.

باکتری گرم مثبت اسپوردار *Bacillus cereus*، ریزموجود مقاوم بعدی، پس از *C. albicans* است. اسپور شکل مقاوم باکتری در برابر شرایط نامساعد محیطی مانند دمای زیاد یا کم، pH اسیدی و کمبود مواد مغذی است. بنابراین، مقاومت این باکتری گرم مثبت اسپوردار در بررسی های ضد میکروبی، نسبت به دو باکتری دیگر بیشتر است. باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus*، نوع دیگری از گونه های باکتری است که مقاومت بیشتری را نسبت به باکتری گرم منفی *Escherichia coli* نشان داد. تفاوت اصلی این دو باکتری در دیواره سلولی آنها و مقدار ماده *Peptidoglycan (P.G)* است. ضخامت *P.G* در باکتری های گرم مثبت بیشتر از باکتری های گرم منفی است. بنابراین، مقاومت بیشتری هم نسبت به عوامل ضد میکروب نشان می دهد.

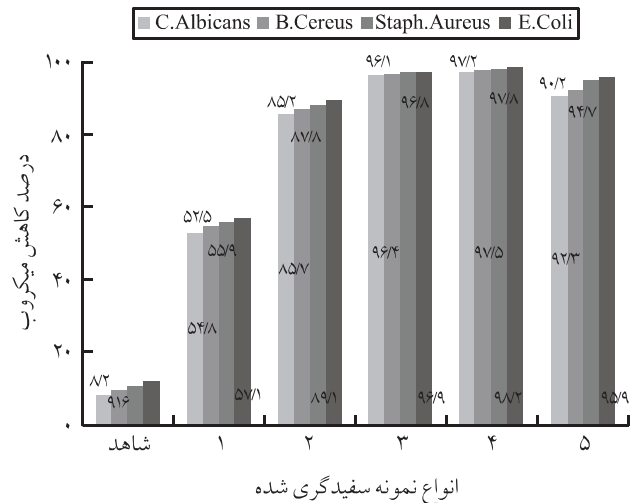
کاهش آن برای *E. coli* و *Staph. aureus*، *B. Cereus*، *C. Albicans* به ترتیب ۶/۶۳، ۸/۱، ۱۰/۶۱ و ۱۲/۵۴ است.

نمونه های تکمیل شده با ترکیبات مختلف (شکل های ۷ و ۸) دارای خاصیت ضد میکروبی هستند. نمونه های تکمیل شده کاتیونی با عامل کاتیونی ۳-کلرو-۲-هیدروکسی پروپیل تری متیل آمونیوم کلرید نسبت به نمونه های سفیدگری شده، ویژگی ضد میکروبی دارند. این اثر می تواند به علت داشتن گروه های چهارگانه آمین متصل به لیف سلولوزی و واکنش آنها با بار منفی غشا و سیتوپلاسم ریزموجودات و تخریب آنها در نظر گرفته شود. بوتان تتراکربوسیلیک اسید که در این پژوهش به عنوان ماده شبکه ای کننده سلولوز و نگه دارنده نانوتیتانیم دیوکسید استفاده شده، به عنوان یک عامل ضد میکروب مؤثر عمل کرده است. این امر می تواند ناشی از واکنش های یونی بین *BTCA* و اجزای تشکیل دهنده میکروب و تخریب فعالیت آنها باشد. نانوتیتانیم دیوکسید به همراه تابش *UV*، ویژگی غیرفعال سازی میکروب ها را نشان می دهد، که علت آن را می توان تولید رادیکال های واکنش پذیر هیدروکسیل به وسیله سامانه *UV*-نانوتیتانیم دیوکسید و تخریب ریزموجودات در نظر گرفت. با افزایش غلظت نانوتیتانیم دیوکسید، خواص ضد میکروبی نیز افزایش می یابد، اما در غلظت های زیاد (۵/۰۲٪ براساس حجم حمام) اثر ضد میکروبی کاهش می یابد، دلیل این امر تجمع نانوذرات تیتانیم دیوکسید با یک دیگر (شکل ۹) و کاهش اثر آنها در نظر گرفته می شود.

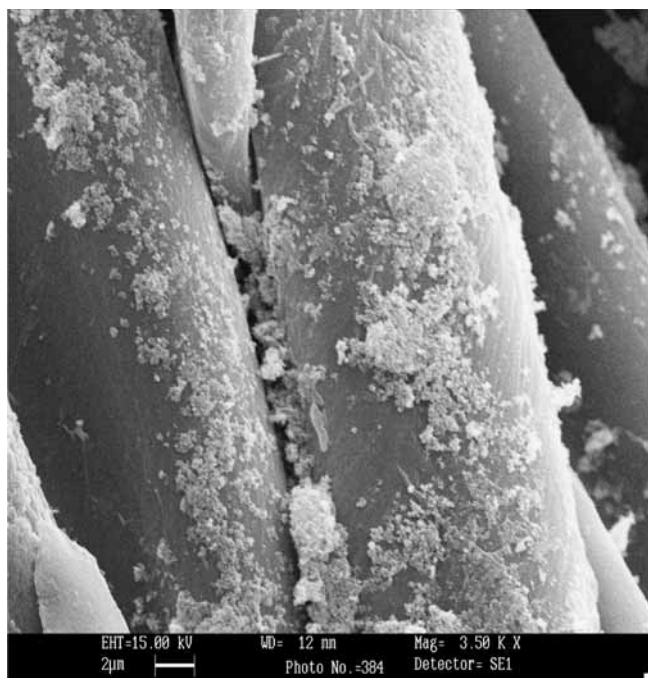
کاهش دو گونه رایج باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* منشا عفونت های چشمی، پوستی، استخوان و مفاصل و *Bacillus cereus* منشا مسمومیت غذایی، عفونت گوارشی و خون، باکتری گرم منفی *Escherichia coli* منشا عفونت های ادراری، بیمارستانی و خون و



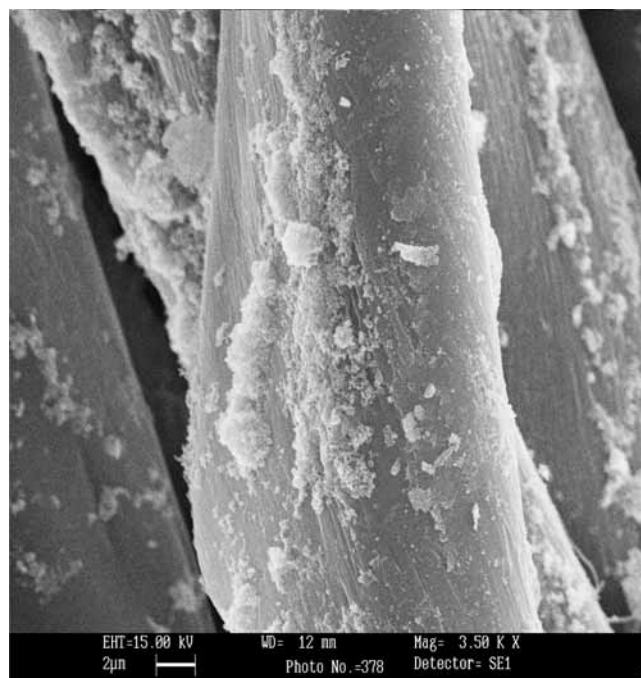
شکل ۸- درصد کاهش میکروب ها به وسیله نمونه های کاتیونی شده.



شکل ۷- درصد کاهش میکروب ها به وسیله نمونه های سفیدگری شده.



(ب)



(الف)

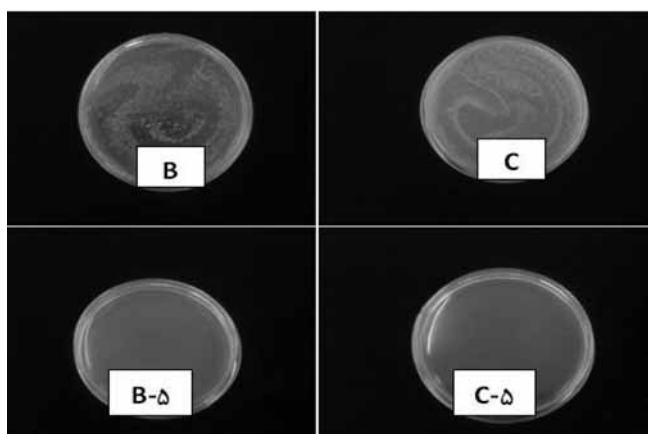
شکل ۹- تصاویر SEM پارچه پنبه ای: (الف) نمونه سفیدگری B-5 و (ب) نمونه کاتیونی C-5.

ویژگی های ضد چروک و ضد میکروبی، از نتایج به دست آمده برای نمونه ۱، حاوی نانوتیتانیم دیوکسید، استفاده شده و نسبت به نمونه های شاهد مقایسه شد. با توجه به این که متغیرهای مستقل تغییر غلظت نانوتیتانیم دیوکسید و وابسته، مقادیر ضد چروک و ضد میکروبی از نوع scale (سطح اندازه گیری برای داده های کمی) بودند، از ضریب هم بستگی پیرسون به کمک نرم افزار آماری SPSS استفاده شد. در این تحلیل، اگر $\text{Sig} < 0.05$ باشد، تغییرات معنی دار است. نتایج نشان

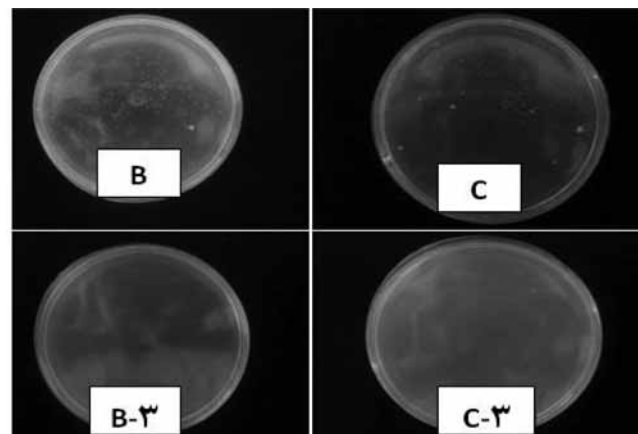
تخریب باکتری ها به وسیله مواد ضد میکروب در نمونه های مختلف پنبه ای سفیدگری و کاتیونی شده می تواند بر اثر تخریب غشای باکتری، تغییر شکل فضایی و تخریب آنزیم های باکتری، آسیب به کروموزوم و تخریب دیواره باکتری انجام شود [۲۴].

تجزیه و تحلیل های آماری

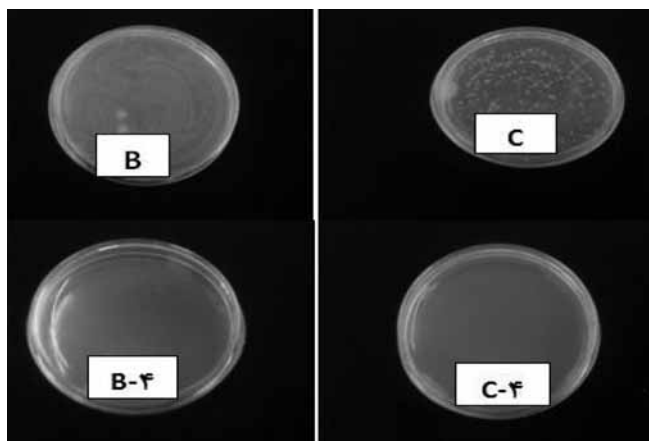
به منظور بررسی اثر معنی دار بودن مقدار نانوتیتانیم دیوکسید بر



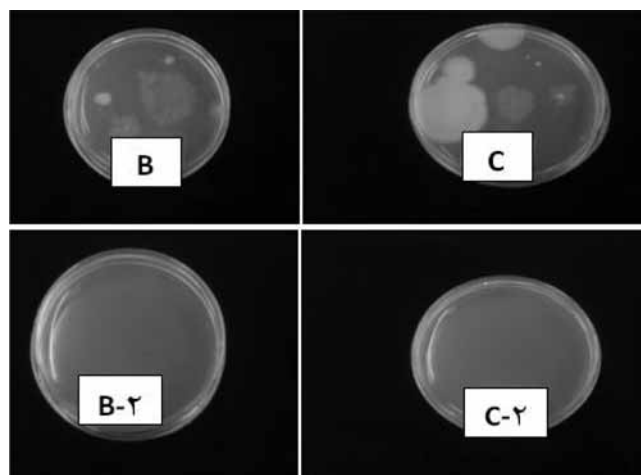
شکل ۱۱- مقایسه ویژگی ضد میکروبی نمونه های عمل آوری شده نسبت به نمونه های شاهد (B و C) در برابر *Escherichia coli*.



شکل ۱۰- مقایسه ویژگی ضد میکروبی نمونه های عمل آوری شده نسبت به نمونه های شاهد (B و C) در برابر *Staphylococcus aureus*.



شکل ۱۳- مقایسه ویژگی ضد میکروبی نمونه های عمل آوری شده نسبت به نمونه های شاهد (B و C) در برابر *Candida albicans*.



شکل ۱۲- مقایسه ویژگی ضد میکروبی نمونه های عمل آوری شده نسبت به نمونه های شاهد (B و C) در برابر *Bacillus cereus*.

پایداری نانوتیتانیم دیوکسید و ایجاد ویژگی ضد میکروبی مورد استفاده قرار گرفت. به طوری که کالاهای تکمیل شده با BTCA و نانوتیتانیم دیوکسید از خواص تکمیل ضد میکروب و ضد چروک شدن برخوردار شدند. در بین مقادیر مورد استفاده از ترکیبات مزبور، نمونه ۴ در حالت سفیدگری بیش از ۹۷ درصد و در حالت کاتیونی بیش از ۹۹ درصد دو گونه باکتری گرم مثبت *Bacillus cereus* و *Staphylococcus aureus*، یک گونه باکتری گرم منفی *Escherichia coli* و یک گونه قارچ *Candida albicans* را کاهش داده و بیشترین مقادیر زاویه بازگشت از چروک را نشان داد. این نمونه حاوی ۷۵ g/L بوتان تتراکربوکسیلیک اسید، ۴۵ g/L هیو فسفیت سدیم و ۲/۵۷ درصد نانوتیتانیم دیوکسید بود. سایر نمونه های عمل آوری شده با ترکیب این دو ماده نیز، کارایی زیادی از این دو ویژگی را ارائه کردند. نتایج نشان می دهند که BTCA به همراه نانوتیتانیم دیوکسید اثر مکملی دارد و پارچه تولید شده از ویژگی چند خصوصیتی برخوردار شده، ضمن آن که مقادیر زردی و زمان پخش قطره آب روی سطح آنها نیز مطلوب است و تفاوت چندانی با نمونه های شاهد نداشتند.

قدردانی

از زحمات بی دریغ خانم طیبی، خانم معصومی، خانم دکتر عدیمی، آقای مهندس سیدمیر و هم چنین آقای بهروزی نسب برای کمک در ارزیابی خواص ضد میکروبی تشکر می شود.

مراجع

1. Heywood D., *Textile Finishing*, 1st ed., Society of Dyers and Colourists, UK, 337-371, 2003.

می دهد، مقدار نانوتیتانیم دیوکسید بر خواص بازگشت از چروک و ضد میکروبی نمونه های سفیدگری و کاتیونی اثر معنی دار دارد. هم چنین، برای بررسی اختلاف معنی دار بین مقادیر طول خمش نمونه های کاتیونی و سفیدگری شده، از آزمون مقایسه میانگین ها، از نوع گروه های مستقل در سطح اطمینان ۰/۰۵ با فرض توزیع نرمال داده ها استفاده شده است. در صورت تأیید فرض صفر، میانگین جامعه اول (طول خمش نمونه های سفیدگری) با میانگین جامعه دوم (طول خمش نمونه های کاتیونی) برابر است و اختلاف معنی دار بین آنها وجود ندارد، و در صورت رد فرض صفر، اختلاف موجود، معنی دار است. نتایج نشان می دهد، اختلاف معنی دار بین مقادیر طول خمش نمونه های سفیدگری و کاتیونی نشده وجود ندارد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، تکمیل پارچه های پنبه سفیدگری و کاتیونی شده با BTCA (ماده دوست دار محیط زیست و بدون فرمالدهید) و نانوتیتانیم دیوکسید، به عنوان ترکیبی مناسب برای تکمیل هم زمان ضد میکروب و ضد چروک شدن انجام شد. بوتان تتراکربوکسیلیک اسید افزون بر این که به عنوان ماده شبکه ساز (ضد چروک) به کار گرفته شد، برای افزایش

2. Hong K.H. and Sun G., *Antimicrobial and Chemical Detoxifying Functions of Cotton Fabrics Containing Different Benzophe-*

- none Derivatives, *Carbohydr. Polym.*, **71**, 598-605, 2008.
3. Kim Y.H., Nam C.W., Choi J.W., and Jang J., Durable Antimicrobial Treatment of Cotton Fabrics Using N-(2-Hydroxy) Propyl-3-trimethylammonium Chitosan Chloride and Polycarboxylic Acids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1567-1572, 2003.
 4. Murata H., Koepsel R.R., Matyjaszewski K., and Russell A.J., Permanent, non-leaching Antibacterial Surfaces-2: How High Density Cationic Surfaces Kill Bacterial Cell, *Biomaterial*, **28**, 4870-4879, 2007.
 5. Eltahlawy K.F., Elbendary M.A., Elhendawy A.G., and Hudson S.M., The Antimicrobial Activity of Cotton Fabrics Treated with Different Cross-linking Agents and Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **60**, 421-430, 2005.
 6. Li Z.R. and Jiang W.C., Synthesis and Application of Novel Aqueous Anionic Polyurethane as a Durable Press Finishing Agent of Cotton Fabrics, *Text. Res. J.*, **77**, 227-232, 2007.
 7. Lee J. and Broughton R.M., Antimicrobial Fibers Created via Polycarboxylic Acid Durable Press Finishing, *Text. Res. J.*, **77**, 604-611, 2007.
 8. Ren X., Kocer H.B., Worley S.D., Broughton R.M., and Huang T.S., Rechargeable Biocidal Cellulose: Synthesis and Application of 3-(2,3-dihydroxypropyl)-5,5-Dimethylimidazolidine-2,4-dione, *Carbohydr. Polym.*, **75**, 683-687, 2009.
 9. Shenassa T., Khodarahmi F., Hemmatinejad N., and Montazer M., Antibacterial and Wrinkle Resistance Finishing of Cotton Fabric with Chitosan and Citric Acid, *6th National Conference on Iran Textile Engineering*, Isfahan University of Technology, 282-284, 8-10 May 2007.
 10. Zhang Z., Chen L., Ji J., Huang Y., and Chen D., Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Treated with Chitosan, *Text. Res. J.*, **73**, 1103-1106, 2003.
 11. Ye W., Leung M.F., Xin J., Kwong T.L., Lee D. K.L., and Li P., Novel Core-Shell Particles with Poly(n-butyl acrylate) Cores and Chitosan Shells an Antibacterial Coating for Textiles, *Polymers*, **46**, 10538-10543, 2005.
 12. Sunada K., Watanabe T., and Hashimoto K., Studies on Photokilling of Bacteria on TiO₂ Thin Film, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **156**, 227-233, 2003.
 13. Liu H.L. and Yang T.C.K., Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli and Lactobacillus Helveticus by ZnO and TiO₂ Activated with Ultraviolet Light, *Process Biochem.*, **39**, 475-481, 2003.
 14. Klaus P.K., Chaberny I.F., Massholder K., Stickler M., Benz V.W., Sonntag H. G., and Erdinger L., Disinfection of Surfaces by Photocatalytic Oxidation with Titanium Dioxide and UVA Light, *Chemosphere*, **53**, 71-77, 2003.
 15. Taghipour F., Ultraviolet and Ionizing Radiation for Microorganism Inactivation, *Water Res.*, **38**, 3940-3948, 2004.
 16. Yao K.S., Ho D.Y., Yan J.J., and Tzeng K.C., Photocatalytic Bactericidal Effect of TiO₂ Thin Film on Plant Pathogens, *Surface Coat. Technol.*, **201**, 6886-6888, 2007.
 17. Zhao J., Krishna V., Hua B., Moudgil B., and Koopman B., Effect of UVA Irradiance on Photocatalytic and UVA Inactivation of Bacillus Cereus Spores, *J. Photochem. Photobiol. B: Biology*, **94**, 96-100, 2009.
 18. Zhang X., Su H., Zhao Y. and Tan T., Antimicrobial Activities of Hydrophilic Polyurethane Titanium Dioxide Complex Film under Visible Light Irradiation, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **199**, 123-129, 2008.
 19. Rincon A.G. and Pulgarin C., Photocatalytic Inactivation of E.coli: Effect of (continuous-intermittent) Light Intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ Concentration, *Appl. Catal. B: Environmental*, **44**, 263-284, 2003.
 20. Pal A., Pehkonene S.O., Yu L.E., and Ray M.B., Photocatalytic Inactivation of Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria Using Fluorescent Light, *J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry*, **186**, 335 -341, 2007.
 21. Montazer M. and Afjeh M.G., Simultaneous X-linking and Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 178-185, 2007.
 22. Hebeish A., Hashem M., Abdel-Rahman A., and El-Hilw Z.H., Improving Easy Care Nonformaldehyde Finishing Performance Using Polycarboxylic Acids via Precationization of Cotton Fabric, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2697- 2704, 2006.
 23. Meilert K.T., Laub D., and Kiwi J., Photocatalytic self-Cleaning of Modified Cotton Textiles by TiO₂ Clusters Attached by Chemical Spacers, *J. Molecul. Catal., A: Chemical*, **237**, 101-108, 2005.
 24. Melnick J.L. and Adelberg E.A., *Medical Microbiology*, 24e, McGraw-Hill, Australia, 2007.