

# سنتز نانوذرات نقره روی پارچه پنبه‌ای با استفاده از پلی‌وینیل پیرولیدون به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده

فرید علی محمدی<sup>۱</sup>، مجید منتظر<sup>۲\*</sup>، علی شمعی<sup>۱</sup>، محمد کریم رحیمی<sup>۳</sup>

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده مهندسی نساجی، باشگاه پژوهشگاه جوان واحد تهران

جنوب، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۴۱۵۸

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد پزشکی تهران، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۱۴۹۵

دریافت: ۹۰/۳/۱۲، پذیرش: ۹۱/۷/۱۹

## چکیده

نانوذرات نقره کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند، به‌ویژه اثر ضد میکروبی آنها روی پلیمرها و الیاف نساجی شناخته شده است. در روش‌های معمول این نانوذرات با کاهش شیمیایی نیترات نقره سنتز می‌شوند، اما در کار حاضر، روش جدیدی ارائه شده که در آن از محلول آمونیاکی نقره استفاده شده که با به‌کارگیری یک ترکیب کاتیونی پایدار شده است. بر این اساس، ابتدا نیترات نقره با قلیا به اکسید نقره تبدیل شده و سپس با استفاده از محلول آمونیاک به شکل محلول نقره آمونیاکی  $[Ag(NH_3)_2]^+$  در آمده است. در ادامه با افزودن پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده همراه با تابش UV-C نانوذرات نقره سنتز شده است. خواص نانوذرات نقره سنتز شده شامل پلاسمون سطحی ذرات، بلورینگی، اندازه ذرات و توزیع پراکندگی آنها بررسی شده است. سپس، کالای پنبه‌ای سفیدگری شده با استفاده از نانوذرات نقره سنتز شده در غلظت‌های مختلف به روش پد تکمیل شده و برخی خواص کالای تکمیل شده بررسی شده است. این آزمون‌ها شامل بررسی طیف انعکاسی، بررسی رنگ با تعیین مقادیر شاخص‌های رنگی  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$ ، بررسی شکل‌شناسی سطح و بررسی وجود نقره با استفاده از EDAX بوده است. همچنین، فعالیت ضدباکتری نمونه تکمیل شده به کمک یک باکتری گرم مثبت *Staphylococcus aureus* و یک باکتری گرم منفی *Escherichia coli* بررسی و تأیید شده است. نتایج پایداری خواص ضدباکتری نمونه تکمیل شده نیز در برابر شست‌وشو ارزیابی شده است. نتایج نشان می‌دهد، به‌کارگیری نانوذرات نقره به مقدار بسیار کم (۲۰۰ ppm) در روش پد روی پارچه پنبه‌ای سفید می‌تواند تا ۲۰ مرتبه شست‌وشوی خانگی پایدار باشد و فعالیت ضدباکتری آن تا بیش از ۹۷٪ حفظ شود. در این روش، پلی‌وینیل پیرولیدون علاوه بر پایداری نانوذرات نقره در محلول سبب پایداری مناسب آنها روی پارچه پنبه‌ای نیز شده است.

## واژه‌های کلیدی

پنبه،  
نانوذرات نقره،  
پلی‌وینیل پیرولیدون،  
پایداری ذرات،  
ضدباکتری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[text5mm@aut.ac.ir](mailto:text5mm@aut.ac.ir)

## مقدمه

علم کلویدهای فلزی با تجربیات مایکل فارادی در نیمه قرن ۱۹ روی کلویید طلا آغاز شد. محلول کلوییدی قرمز رنگ طلا با احیای محلول کلرواورات  $[AuCl_4^-]$  با استفاده از فسفر به عنوان عامل کاهنده تهیه شد [۱]. کاهش نمک‌های فلزی به وسیله عوامل کاهنده روشی قدیمی است که در آن می‌توان از تعلیق آبی برای تهیه کلویید فلزی استفاده کرد [۱]. ذرات فلزی در حالت پراکنده به مقدار کمی پایدارند، به‌ویژه ذرات کوچک بسیار ناپایدارند و تمایل به تجمع و کلوخه شدن دارند. در فاصله کم میان ذرات، دو ذره به سبب نیروهای واندروالسی تمایل به تجمع دارند و در غیاب نیروهای دافعه به حالت لخته درمی‌آیند. برای جلوگیری از لخته شدن، دو روش پایدارسازی الکتروستاتیکی و پایدارسازی فضایی وجود دارد. در روش الکتروستاتیکی ذرات کلوییدی به وسیله دو لایه الکتریکی احاطه شده و در نتیجه نیروی کولنی ایجاد شده، ذرات از یکدیگر دور می‌شوند.

روش دیگر براساس جلوگیری از تجمع به وسیله جذب مولکول‌هایی مانند پلیمرها، سطح فعال‌ها یا لیگاندها در سطح ذرات است تا به شکل لایه‌ای محافظ ذرات را احاطه کنند [۱، ۲]. برای تهیه نانوذرات نقره نیز اغلب از این روش استفاده می‌شود، پلیمرهای زیادی برای پایدارسازی محلول کلوییدی نانونقره استفاده شده‌اند. این پلیمرها برای ایجاد اثر بهینه نباید فقط با اتصال کوئوردیناسیونی به سطح ذره جذب شوند، بلکه باید به‌خوبی در حلال حل شوند. این پلیمرها از نوع دو محیط دوست هستند. انتخاب پلیمر بر اساس قابلیت پراکنده کردن فلز، نوع حلال و قابلیت آن برای کاهش اندازه ذرات معین می‌شود. مطالعات گسترده‌ای درباره قابلیت پلیمرها در پایدارسازی انجام شده و به‌نظر می‌رسد که پلیمرهای سنتزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این میان پلیمرهای وینیلی با گروه‌های قطبی مانند پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌وینیل الکل (PVA) به‌طور ویژه استفاده شده‌اند. پلی‌وینیل پیرولیدون از قدرت پایدارسازی بیشتری نسبت به پلی‌وینیل الکل برای پایدارسازی نانوذرات نقره برخوردار است [۵-۱].

نقره از دیر باز برای بهبود سوختگی‌ها و جراحات‌های شدید استفاده شده است. در حدود ۱۰۰۰ سال پیش از میلاد مسیح، نقره برای تهیه آب آشامیدنی استفاده می‌شده است. در حدود سال ۱۷۰۰ میلادی، نیترات نقره نیز برای بهبود بیماری‌های مقاربتی و بزاقی استفاده می‌شده است [۶]. تهیه نانوذرات نقره، سبب بازگشت دوباره نقره به عنوان عامل ضد میکروبی قوی شده است. خواص ضد میکروبی نقره به مقدار مصرف و رهایش نقره وابسته است. نقره در حالت فلزی

ساکن است، اما با رطوبت موجود در محیط یا پوست بدن واکنش داده و یون می‌شود [۶].

سازوکار دقیق فعالیت نقره در برابر باکتری‌ها هنوز شناخته نشده است. اما با بررسی سازوکارهای ممکن، فعالیت ضدباکتری یون نقره و نانوذرات نقره به‌نظر می‌رسد، به شکل‌شناسی و تغییرات ساختاری در سلول باکتری مربوط است. یون‌های نقره با گروه تیول در پروتئین واکنش داده و سبب می‌شوند تا فعالیت آنزیم‌ها مختل شود [۶، ۷]. همچنین، یون‌های نقره از تکثیر DNA جلوگیری کرده و روی ساختار و نفوذپذیری غشای سلولی مؤثرند [۸]. نانوذرات نقره خواص ضد میکروبی بسیار مؤثرتری نسبت به سایر ترکیبات ضد میکروبی دارند. این مسئله به سطح مخصوص زیاد و در نتیجه اتصال و سطح تماس بیشتر نانوذرات نقره با میکروارگانیسم نسبت داده می‌شود. سازوکارهای متفاوتی برای خاصیت ضد میکروبی نانوذرات نقره گزارش شده که عبارت‌اند از:

۱- با چسبیدن نانوذرات نقره به سطح، خواص غشا را تغییر داده و مولکول‌های لیپولی ساکارید را تجزیه می‌کنند، در اطراف غشا به شکل حفره‌هایی تجمع می‌یابند و به‌طور گسترده‌ای نفوذپذیری غشا را افزایش می‌دهند.

۲- نانوذرات به داخل سلول باکتری نفوذ می‌کنند و سبب صدمه به DNA و RNA می‌شوند.

۳- حل شدن نانوذرات نقره سبب آزاد شدن یون‌های نقره فعال می‌شود. از دلایل خواص ضد میکروبی زیاد نانوذرات نقره وجود سازوکارهای متعدد برای از بین بردن باکتری‌هاست [۹-۷]. یون‌های نقره و ترکیبات نقره به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف مانند صافی‌های ضدباکتری، باندهای پانسمان، تصفیه‌کننده‌های آب، حسگرها، صافی‌های شیمیایی و گازی و لباس‌های محافظ به‌کار برده می‌شوند [۸، ۱۰، ۱۱].

به‌طور معمول تمایلی بین ذرات غیرآلی و مواد پلیمری مانند کالاهای نساجی وجود ندارد. به سبب سطح انرژی متفاوت میان ذرات آلی و غیرآلی نوعی حالت دافعه بین سطوح ایجاد می‌شود. این مسئله در نانوذرات به علت سطح ویژه زیاد آنها تشدید می‌شود. در نتیجه تکمیل ضدباکتری با استفاده از نانوذرات نقره روی کالای نساجی در برابر شست‌وشو پایدار نیست [۱۲]. روش‌های مختلفی برای بهبود ثبات شست‌وشویی نانوذرات نقره ارائه شده است که می‌توان به استفاده از کمپلکس نقره سولفور اشاره کرد که با کالای پشمی پیوند برقرار کرده و ثبات خوبی به‌دست می‌آید [۱۳]. همچنین، استفاده از پلیمرهای شبکه‌ای‌شونده مانند پلی‌سیلوکسان و بوتان تراکربوکسیلیک اسید برای ایجاد شبکه و حبس فیزیکی

soy agar به عنوان محیط کشت باکتری از شرکت Merck و سدیم کربنات (۹۹/۵٪) و پلی‌وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی ۴۰۰۰۰ (K30) از شرکت Fluka تهیه شدند. باکتری‌های *Escherichia coli* (گرم مثبت، ATCC11303) و *Staphylococcus aureus* (گرم منفی، ATCC 6538) از مرکز کلکسیون قارچ‌ها و باکتری‌های صنعتی ایران تهیه شدند.

### دستگاه‌ها

لامپ UV-C با توان ۳۰ W ساخت شرکت Philips با پیک تابشی در ناحیه ۲۵۳/۷ nm، حمام فراصوت با حجم ۲/۵ L و بسامد ۲۸±۵ kHz از شرکت Parsonic، دستگاه Zetasizer مدل 3000HS از شرکت Malvern برای بررسی اندازه ذرات، طیف‌نورسنج جذبی UV-Vis مدل Cary 300 ساخت شرکت Varian برای بررسی پلاسمون سطحی ذرات فلزی، طیف‌نورسنج UV-Vis NIR مدل Cary 5000 ساخت شرکت Varian برای بررسی طیف انعکاسی نمونه پوشش‌یافته، دستگاه پراش پرتو X مدل D5000 ساخت شرکت Siemens آلمان برای بررسی بلورهای نقره، میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل XL30 ساخت شرکت Philips برای بررسی شکل‌شناسی سطحی نمونه‌ها و نانوذرات نقره و انجام آزمون EDAX، دستگاه کندوپاش مدل SCDOOS ساخت شرکت BAL-TEC کشور سوئیس برای آماده‌سازی نمونه در میکروسکوپ الکترونی، رنگ‌سنج مدل Color eye 7000 برای بررسی پارامترهای  $a^*$ ،  $b^*$  و  $L^*$  و دستگاه اتوکلاو از شرکت ایران تولید برای ضدعفونی کردن محلول‌ها در بررسی‌های ضد میکروبی در دمای ۱۲۱°C به مدت ۲۰ min و فشار ۱۵ psi به کار گرفته شده است. همچنین، دستگاه فور از شرکت Gallon برای ضدعفونی کردن ظروف در دمای ۱۸۰°C به مدت ۱ h و آنکوباتور از شرکت Stewart برای تأمین محیط مناسب رشد باکتری‌ها در دمای ۳۷°C بهره گرفته شده است.

### روش‌ها

برای تهیه نانوذرات نقره، ابتدا  $Ag_2O$  از واکنش ۵۰ mL محلول ۰/۵ مولار NaOH با ۵۰ mL محلول ۰/۵ مولار  $AgNO_3$  به نسبت حجمی برابر، مطابق واکنش زیر به دست آمد [۲۲]:



رسوب  $Ag_2O$  جداسازی و سه مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد. رسوب حاصل در دمای ۵۰°C به مدت ۲ h خشک شد. بدین ترتیب،

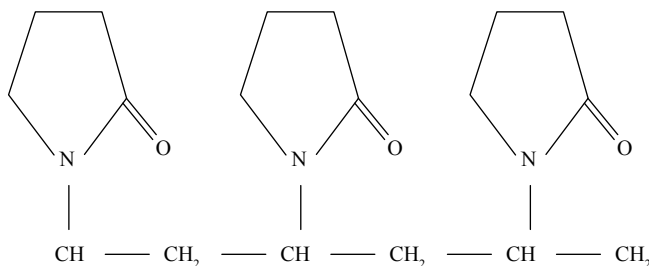
نانوذرات نقره و تیتانیم دی‌اکسید بهره گرفته شده است [۱۴، ۱۵] روش‌های فیزیکی نیز مانند امواج فراصوت و کندوپاش مغناطیسی، برای افزایش ثبات نانوذرات روی کالا استفاده شده‌اند [۱۸-۱۶].

نانوذرات نقره - پلی‌وینیل پیرولیدون به سبب خواص محافظتی و پایدارکنندگی زیاد پلی‌پیرولیدون، PVP، (شکل ۱) توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند [۱۹]. PVP پلیمر دوست‌دار محیط زیست است که به‌طور گسترده در صنایع داروسازی استفاده می‌شود. این ماده در آب و الکل انحلال‌پذیر است و قابلیت به‌کارگیری در سامانه‌های موجود نساجی را دارد [۱۹، ۲۰]. مزایای این ماده مانند سمی نبودن، زیست‌سازگاری، آب‌دوستی، سازگاری برای اختلاط، فعالیت ضدباکتری، انحلال‌پذیری در آب و بیشتر حلال‌های آلی و همچنین فرایندپذیری زیاد آن را برای گستره وسیعی از کاربردها به‌ویژه در حوزه زیست‌پزشکی مناسب ساخته است [۱۹]. PVP در صنعت نساجی نیز به عنوان ماده‌ای یکنواخت‌کننده در رنگرزی استفاده می‌شود و تمایل زیادی به نانوذرات نقره و یون نقره از راه اتم‌های اکسیژن و نیتروژن دارد [۱۹، ۲۱]. همچنین، قابلیت ایجاد کمپلکس با کالا را از راه اتصال هیدروژنی دارد [۲۱]. از این رو، PVP به عنوان ماده کاهنده دوست‌دار محیط زیست، پایدارکننده نانوذرات در محلول کلوئیدی و پایدارکننده ذرات روی پارچه پنبه‌ای استفاده شده و اثر آن روی خواص پارچه و مقدار پایداری خواص ضدباکتری پارچه تکمیل شده در برابر شست‌وشو بررسی شده است.

### تجربی

#### مواد

پارچه تار - پودی پنبه‌ای ۱۰۰٪ سفیدگری شده با تراکم تار و پود ۳۵ و ۲۶ در سانتی‌متر و وزن ۱۱۸ g/m<sup>2</sup> از شرکت یزدباف تهیه شد. مواد آزمایشگاهی با خلوص زیاد شامل نترات نقره (۹۹/۸٪)، آمونیاک (۲۵٪)، سدیم هیدروکسید (۹۸٪)، سدیم کلرید (۹۹٪)، Trypticase



شکل ۱- ساختار پلی‌وینیل پیرولیدون [۲۰].

داخل لوله آزمایش قرار داده و پس از سترون کردن، محلول باکتری رقیق و تعلیق شده به لوله حاوی نمونه اضافه شد تا در مجاورت با آن قرار گیرد. یک لوله شاهد نیز در نظر گرفته شد. سپس، لوله‌ها به مدت ۲۴ h داخل انکوباتور قرار گرفتند تا زمان کافی برای تأثیر ضد میکروبی نمونه پوشش یافته با باکتری فراهم شود. در ادامه ۰/۵ mL از هر یک از لوله‌ها را به ظرف کشت انتقال داده و سپس محیط کشت آگار مذاب (دمای ۴۵°C، سترون شده) به آنها اضافه شد و دوباره ۲۴ h داخل انکوباتور قرار گرفتند. پس از پایان این مدت تعداد کلونی‌های موجود در هر ظرف کشت شمارش شده و مقدار درصد کاهش باکتری با استفاده از معادله (۱) به دست آمده است:

$$R\% = 100(A-B)/A \quad (1)$$

در این معادله A تعداد کلونی‌های اولیه تعلیق (شاهد)، B تعداد کلونی‌های ثانویه (محلول مجاور شده با کالا) و R درصد کاهش باکتری است. مقدار باکتری در محلول ۳۰۰۰-۲۰۰۰ CFU/mL بوده است.

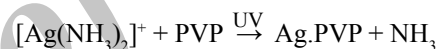
## نتایج و بحث

برخی از روش‌های سنتز نانوذرات نقره با استفاده از  $[Ag(NH_3)_2]^+$  (عامل تولن) انجام شده که فرایندی یک مرحله‌ای با کنترل اندازه ذرات است. غلظت آمونیاک نقش مهمی در کنترل اندازه ذرات دارد و کاهش یون‌های نقره به نانوذرات فلزی در غلظت‌های کم آمونیاک حاصل می‌شود [۱۱، ۲۴]. سرعت تشکیل نانوذرات نقره از  $AgNO_3$  و  $[Ag(NH_3)_2]^+$  به شرح زیر است [۳]:

(حاصل از اکسید نقره)  $[Ag(NH_3)_2]^+$  < (حاصل از نترات نقره)  $[Ag(NH_3)_2]^+$  <  $AgNO_3$

از این رو برای واکنش سریع‌تر، از  $[Ag(NH_3)_2]^+$  تهیه شده از  $Ag_2O$  برای سنتز نانوذرات نقره استفاده شده است. لیگاند  $NH_3$  در  $[Ag(NH_3)_2]^+$  به دریافت فتوالکترون‌ها شتاب می‌دهد و کاهش  $Ag$  سریع‌تر انجام می‌شود. وجود  $[NO_3^-]$  در محلول  $AgNO_3$  یا محلول  $[Ag(NH_3)_2]^+$  تهیه شده از  $AgNO_3$  سبب ممانعت و کاهش دریافت الکترون می‌شود. گروه‌های جانبی متقارن در PVP نیز سبب پایداری نانوذرات می‌شوند که به شکل یک ممانعت‌کننده فضایی در اطراف نانوذرات نقره عمل می‌کند و به وسیله نیروهای الکتروستاتیکی موجب جلوگیری از تجمع آنها می‌شوند. تشکیل نانوذرات نقره در

پودر  $Ag_2O$  قهوه‌ای رنگ به دست آمد [۲۲]. برای تهیه محلول ۱۰۰ ppm مقدار ۰/۸ mL محلول آمونیاک ۲۵٪ به ۰/۱ g اکسید نقره اضافه شد تا پودر قهوه‌ای رنگ  $Ag_2O$  با آمونیاک واکنش داده و کمپلکس بی‌رنگ  $[Ag(NH_3)_2]^+$  تشکیل شود.  $[Ag(NH_3)_2]^+$  کمپلکس یونی پایداری است که به سبب تمایل زیاد آمونیاک به یون نقره تشکیل می‌شود [۲۳]. سپس، محلول پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) با نسبت وزنی PVP/ $Ag_2O$  برابر ۱۲:۱ تهیه شد. از این رو، ۲/۴ g از PVP در ۱ L آب مقطر حل و سپس محلول نقره آمونیاکی به آن اضافه و به مدت ۱۰ min در حمام فراصوت قرار داده شد. برای تهیه محلول ۲۰۰ ppm نیز ۱/۶ mL محلول آمونیاک ۲۵٪ به ۰/۲ g اکسید نقره اضافه شد. سپس، ۴/۸ g از PVP در ۱ L آب مقطر حل و محلول نقره آمونیاکی به آن اضافه شده و ۱۰ min در حمام فراصوت قرار داده شد. در ابتدا تغییر رنگ محلول به زرد کم رنگ مشاهده شد. در انتها محلول در ظرف در بسته ریخته شد و در اطاقک با لامپ UV-C در فاصله ۱۰ cm به مدت ۱۲ h قرار گرفت. واکنش انجام شده مطابق زیر است:



## آغشته‌سازی نمونه با استفاده از روش پد

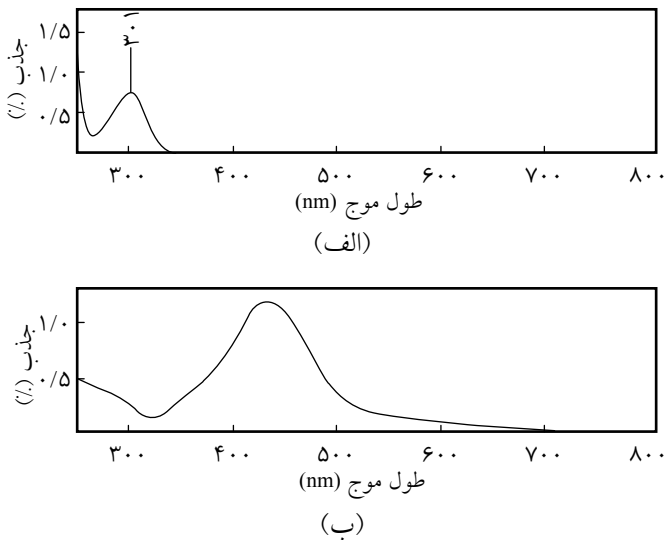
پس از تهیه نانوذرات نقره، غلظت‌های مختلف ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از محلول تهیه شد. سپس، پارچه پنبه‌ای به مدت ۵ min با آنها آغشته و با برداشت ۹۰٪ پد شد و در دمای محیط خشک شد.

## ثبات شست‌وشویی

ثبات شست‌وشویی نمونه‌ها طبق استاندارد AATCC 61(2A)-1996 بررسی شد. بر این اساس یک مرتبه شست‌وشو معادل ۵ مرتبه شست‌وشوی خانگی در دمای  $38 \pm 3^\circ C$  است. نمونه‌ها پس از ۲، ۴ و ۶ مرتبه شست‌وشو که معادل ۱۰، ۲۰ و ۳۰ مرتبه شست‌وشوی خانگی است، مورد آزمون ضدباکتری قرار گرفتند تا ثبات شست‌وشویی نانوذرات روی کالا بررسی شود.

## بررسی خواص ضدباکتری

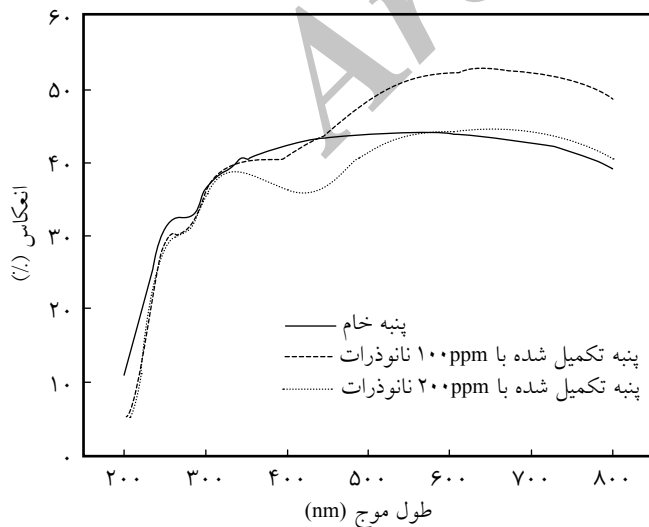
مقدار رشد باکتری بر اساس استاندارد AATCC100-2004 و با استفاده از دو باکتری *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* انجام شد. در این روش برای دست‌یابی به تعداد قابل شمارش از باکتری‌ها، یک کلونی باکتری در لوله آزمایش حاوی ۱۰ mL سرم فیزیولوژی (۹ g/L سدیم کلرید) و سترون شده قرار داده و سپس رقت‌های پیاپی  $10^1$ ،  $10^2$ ،  $10^3$  و  $10^4$  تهیه شد. نمونه پارچه با ابعاد  $1 \text{ cm}^2$  را نیز در



شکل ۳- طیف جذبی: (الف) نانوذرات نقره و (ب) نیترات نقره.

پلاسمون سطحی شناخته می‌شود. زمانی که نیروی الکتریکی خارجی (مانند نور یا پرتو الکترونی) به نانوذرات برخورد می‌کند، توزیع بار الکترونی مختل و از مدار خارج می‌شود و سپس به حالت طبیعی باز می‌گردد. عامل بازگشت این نوسان تمایل نیروی کولنی میان هسته و الکترون‌هاست [۲۶،۲۷].

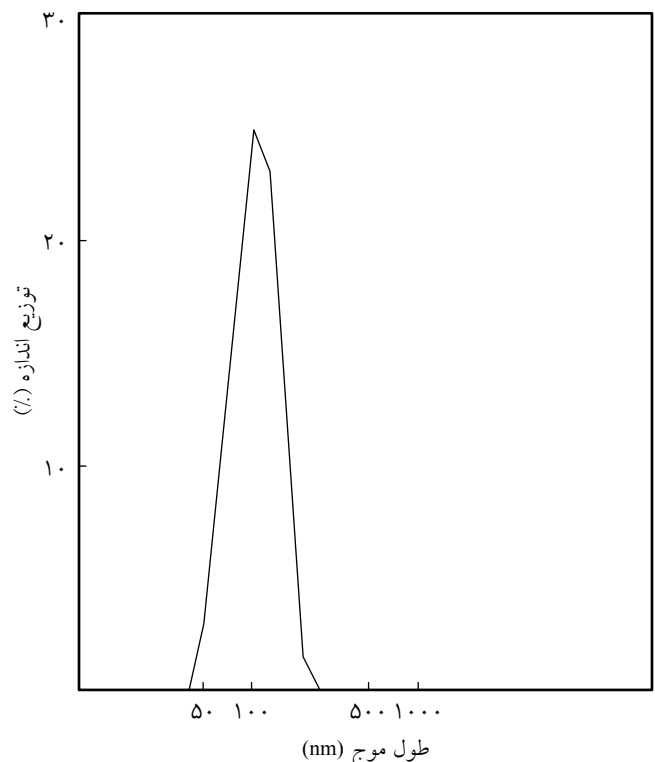
قله جذبی ناشی از پلاسمون سطحی نانوذرات نقره مطابق شکل ۳-الف بیشینه‌ای در ۴۲۱ nm نشان می‌دهد. قله جذبی نیترات نقره نیز در ۳۰۱ nm مشاهده می‌شود (شکل ۳-ب) که ناشی از وجود  $Ag^+$  است. طیف انعکاسی نمونه پوشش داده شده نیز در شکل ۴ دیده می‌شود، بیشینه قله جذبی برای نمونه عمل‌آوری شده با ۱۰۰ ppm نانوذرات نقره در ناحیه ۴۰۰ nm و برای نمونه عمل‌آوری شده با



شکل ۴- طیف انعکاسی نمونه پوشش داده شده.

غلظت زیاد PVP نه تنها موجب کوچک شدن اندازه ذرات می‌شود، بلکه سبب افزایش سرعت تشکیل نانوذرات نقره نیز می‌شود. پلی‌وینیل پیرولیدون در غلظت‌های زیاد دریافت فتوالکترون‌ها را شتاب می‌بخشد. از این رو، PVP جذب فتوالکترون‌ها را تسریع کرده و افزایش غلظت سبب افزایش سرعت کاهش  $[Ag(NH_3)_2]^+$  می‌شود [۲۳]. میانگین اندازه ذرات سنتز شده ۹۱ nm و توزیع پراکندگی آنها بین ۴۰ تا ۲۰۰ nm است که نشانگر توزیع پراکندگی باریک در مقایسه با سایر روش‌هاست (شکل ۲). در روش تولن اصلاح شده از ساکارید (مالتوز و لاکتوز) برای کاهش و پایدارسازی نانوذرات نقره بهره گرفته شده است که دارای توزیع پراکندگی بیشتری (۲۵-۴۵۰ nm) است [۱۱]. یون‌ها و ذرات نقره با اتم‌های O و N در PVP پیوند کوئوردیناسیونی برقرار کرده و لایه محافظی روی ذرات تشکیل می‌دهند. نتایج پژوهش‌های گذشته نشان داده که برای ذرات با قطر کمتر از ۵۰ nm سازوکار اصلی پیوند کوئوردیناسیونی بین نقره و PVP به وسیله اتم N است و واکنش بین اتم O و نقره اهمیت کمتری دارد. اما، با افزایش قطر به بیش از ۵۰ nm نقره با هر دو اتم O و N پیوند کوئوردیناسیونی برقرار می‌کند [۲۵].

خواص نوری نانوذرات فلزی جدید به شدت تحت تاثیر نوسانات الکترونی نوار رسانش نانوذرات قرار دارد. این نوسانات جمعی



شکل ۲- نحوه پراکنش نانوذرات نقره.

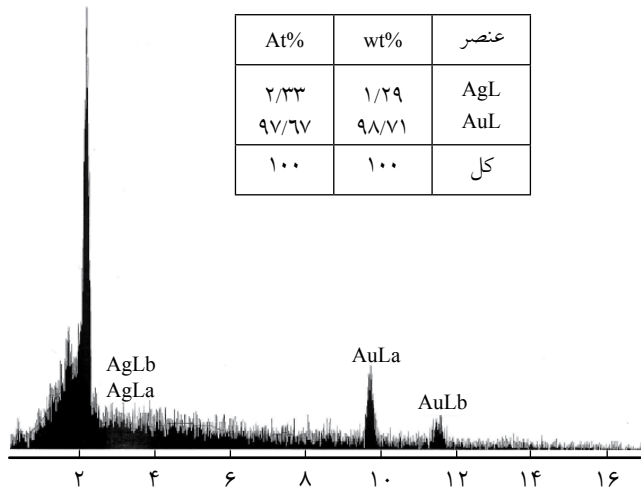
جدول ۱- شاخص‌های رنگی نمونه‌ها.

ΔE	b*	a*	L*	نمونه‌ها
-	۰/۷۲	-۰/۳	۸۲/۴۴	عمل‌آوری نشده
۵/۳	۵/۹	-۰/۱۹	۸۰/۹۶	عمل‌آوری شده با ۱۰۰ ppm نانوذرات
۱۲/۷	۱۱/۶۸	۱/۲۵	۷۶/۱۵	عمل‌آوری شده با ۲۰۰ ppm نانوذرات

۲۰۰ ppm نانوذرات نقره در ناحیه ۴۳۰ nm حاصل از پلاسمون سطحی نانوذرات نقره مشاهده می‌شود. این موضوع نشانگر اثر کم نانوذرات نقره روی طیف انعکاسی و ظاهر کالا است. محرک‌های سه‌گانه رنگی کالای پوشش‌شده در جدول ۱ دیده می‌شود و تغییرات رنگی ΔE نیز به کمک معادله (۲) محاسبه شده است:

$$\Delta E = (\Delta L^*2 + \Delta a^*2 + \Delta b^*2)^{1/2} \quad (2)$$

در این معادله L\* روشنایی کالا، a\* و b\* به ترتیب قرمزی - سبزی (قرمز مثبت، سبز منفی) و زردی - آبی (زرد مثبت، آبی منفی) هستند. ارزش ΔE اگر برابر ۲/۳ باشد، به‌طور تقریبی کمترین مقدار تشخیص تغییرات رنگی برای انسان است [۲۸]. نتایج افزایش شدید شاخص

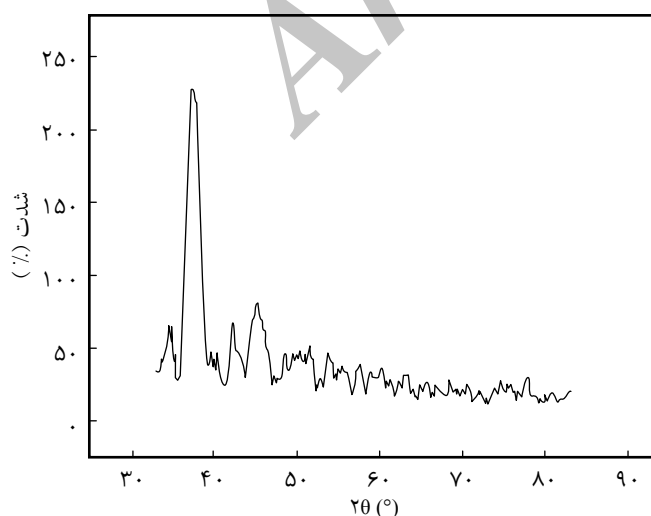


شکل ۶- الگوی طیف EDAX نمونه پوشش داده شده.

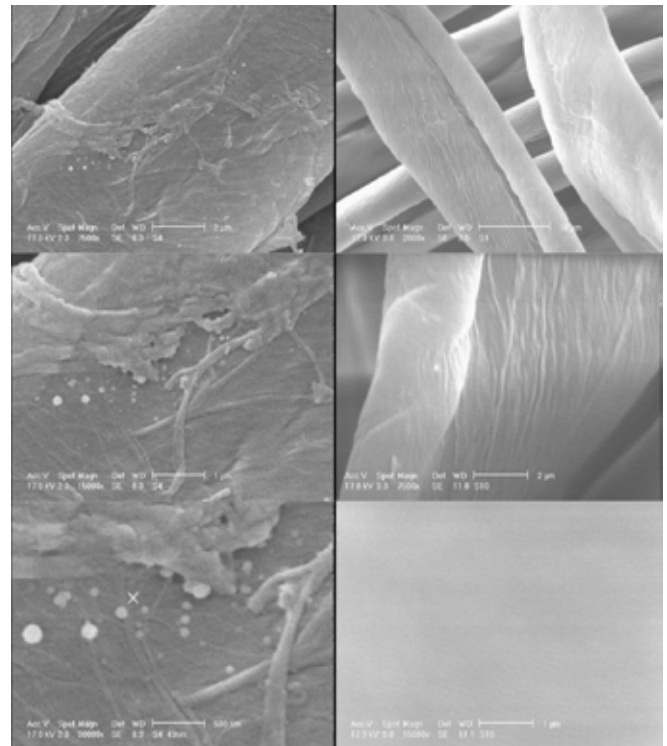
b\* را نشان می‌دهد که حاکی از زردشدگی کالا در اثر پلاسمون سطحی نانوذرات نقره است.

سطح نمونه پوشش داده شده و بدون پوشش با میکروسکوپ الکترونی در شکل ۵ دیده می‌شود، آسیب سطحی روی سطح الیاف دیده نمی‌شود و ملاحظه می‌شود پیش از تکمیل سطح الیاف صاف و یکنواخت است. درحالی‌که پس از تکمیل با نانوذرات غیریکنواخت و نانوذرات روی سطح بارگذاری شده‌اند. اندازه ذرات مشاهده شده نتایج Zeta sizer را تأیید می‌کند و حاکی از کروی بودن نانوذرات نقره است. PVP نه تنها به عنوان عامل کاهنده و پایدارکننده است، بلکه نقش مهمی در کنترل اندازه و شکل نانوذرات فلزی نیز دارد [۱۹].

الگوی طیف EDAX به وسیله میکروسکوپ الکترونی وجود نقره را روی کالا با خلوص زیاد تأیید می‌کند و مقدار نقره پوشش شده در مقایسه با طلای پوشش‌شده به شکل درصد اتمی و درصد وزنی روی



شکل ۷- الگوی پراش پرتو X نمونه پوشش داده شده.



(الف) (ب)

شکل ۵- تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پوششی: (الف) نمونه پنبه‌ای خام و (ب) نمونه پوشش داده شده.

جدول ۴- مقایسه میانگین دو نمونه، با استفاده از جدول ANOVA و آزمون دانکن برای حالت میانگین امتیاز شست‌وشو در باکتری *S. aureus* و *E. coli*

<i>S. aureus</i>		<i>E. coli</i>		غلظت نانوذرات نقره در نمونه (ppm)
گروه ۱	گروه ۲	گروه ۱	گروه ۲	
۲	۱	۲	۱	۱۰۰
-	۸۸/۴۷۶۹	-	۹۹/۸۰۹۴	۲۰۰
۹۸/۳۸۱۹	-	۹۹/۳۴۸۸	-	

خواص ضد میکروبی بسیار خوبی را در برابر باکتری‌ها، ویروس‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها نشان می‌دهند [۶-۸].

کاهش دو گونه رایج باکتری گرم مثبت *S. aureus* منشأ عفونت‌های چشمی، پوستی، استخوان و مفاصل و باکتری گرم منفی *E. coli* منشأ عفونت‌های ادراری، خونی و بیمارستانی مورد توجه قرار گرفته و کارکرد ضد میکروبی زیادی از پارچه‌های پوشش‌یافته در برابر این باکتری‌ها در جدول‌های ۲ و ۳ آمده است. باکتری گرم مثبت *S. aureus* مقاومت بیشتری را نسبت به باکتری گرم منفی *E. coli* نشان داده است. این موضوع می‌تواند به سبب تفاوت در دیواره سلولی باکتری گرم مثبت و گرم منفی باشد. باکتری گرم مثبت *S. aureus* دارای دیواره ضخیم‌تری از پلی‌پپتیدوگلیکان نسبت به باکتری گرم منفی *E. coli* است که سبب پایداری بیشتر آن شده است.

خواص ضد میکروبی نمونه‌های تکمیل‌شده با غلظت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm پس از شست‌وشو نیز بررسی شده است (جدول‌های ۱ و ۲). نتایج نشان می‌دهد، افزایش غلظت نانوذرات نقره روی کالا سبب افزایش پایداری خواص ضدباکتری شده و به علاوه از ثبات شویشی زیادی برخوردارند. در روش‌های پیشین برای افزایش پایداری خواص ضدباکتری کالای تکمیل‌شده در برابر شست‌وشو از سنتر مستقیم

جدول ۵- سطح معنی‌دار در چهار حالت بدون شست‌وشو و ۱۰، ۲۰ و ۳۰ مرتبه شست‌وشو.

سطح معنی‌دار	متغیرها
-	بدون شست‌وشو - ۱۰ مرتبه شست‌وشو
-	بدون شست‌وشو - ۲۰ مرتبه شست‌وشو
۰/۰۰۳	بدون شست‌وشو - ۳۰ مرتبه شست‌وشو
-	۱۰ مرتبه شست‌وشو - ۲۰ مرتبه شست‌وشو
۰/۰۰۳	۱۰ مرتبه شست‌وشو - ۳۰ مرتبه شست‌وشو
۰/۰۰۳	۲۰ مرتبه شست‌وشو - ۳۰ مرتبه شست‌وشو

جدول ۲- مقدار درصد کاهش باکتری *E. coli* در مجاورت با نمونه پنبه‌ای پوشش‌یافته با نانوذرات نقره.

تعداد دفعات شست‌وشو			بدون شست‌وشو	غلظت نانوذرات نقره (ppm)
۳۰	۲۰	۱۰		
۹۶/۴	۹۹/۸	۹۹/۹	۹۹/۹	۱۰۰
۹۹/۸	۹۹/۹	۹۹/۹	۹۹/۹	۲۰۰

کالا گزارش شده که نشان از مقدار اندک نقره روی کالا در مقایسه با طلا دارد (شکل ۶).

پراش پرتو X در نمونه‌های پوشش‌یافته در شکل ۷ مشاهده می‌شود. قله‌های ناشی از ۲θ در ۳۸، ۴۴/۴، ۶۴/۵ و ۷۷/۳° به ترتیب صفحات بلوری ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ ناشی از پراش برگ به سبب ساختار مکعبی وجه مرکزدار (face-center cubic, fcc) و نشانگر تشکیل بلورهای فلز نقره است [۲۹].

### بررسی خواص ضدباکتری و ثبات شست‌وشویی

نقره از زمان‌های بسیار قدیم به شکل فلزی، نیترات نقره و سولفودی‌آزین نقره برای بهبود جراحات‌ها، سوختگی‌ها و عفونت‌ها استفاده می‌شده است. اما، با پدیدار شدن آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده از آنها کاهش یافت. با ظهور نانو فناوری در قرن حاضر و تهیه فلزات در حد نانومتر خواص شیمیایی، فیزیکی و نوری ذرات فلز به گونه بسیار مؤثری تغییر کرده و سبب ایجاد انگیزه‌ای نو در به‌کارگیری آنها شده است. با شیوع بیماری‌های مختلف به وسیله باکتری‌های بیماری‌زای متفاوت و مقاوم شدن آنها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها، شرکت‌های داروسازی پژوهش‌های گسترده‌ای را روی عوامل ضدباکتری شروع کرده‌اند. نانومواد مختلف مانند مس، روی، تیتانیم، طلا، منیزیم، نانولوله‌های کربنی، کیتوسان و نقره به عنوان مواد ضدباکتری معرفی شده‌اند. اما نانوذرات نقره دارای جایگاه ویژه‌ای هستند که به سبب وجود چند سازوکار برای از بین باکتری‌هاست و

جدول ۳- مقدار درصد کاهش باکتری *S. aureus* در مجاورت با نمونه پنبه‌ای پوشش‌یافته با نانوذرات نقره.

تعداد دفعات شست‌وشو			بدون شست‌وشو	غلظت نانوذرات نقره (ppm)
۳۰	۲۰	۱۰		
۷۸/۲	۹۱/۲	۹۶/۶	۹۸	۱۰۰
۹۷/۲	۹۸/۱	۹۹/۹	۹۹/۹	۲۰۰

جدول ۷- نتایج آزمون تی زوجی و میانگین شاخص‌ها با توجه به آزمون اندازه‌گیری مکرر روی باکتری *S. aureus*.

دفعات شست‌وشو	گروه ۱	گروه ۲
بدون شست‌وشو	۹۹/۹۹۰۰	-
۱۰	۹۹/۹۹۰۰	-
۲۰	-	۹۷/۲۱۷۵
۳۰	-	۹۶/۳۳۰۰

۲۰۰ ppm در گروه قوی‌تر از لحاظ درصد کشندگی قرار گرفته است. این روند آزمون برای تمام نمونه‌ها در ۴ حالت شست‌وشوی مختلف روی دو باکتری انجام شده است. در نهایت در حالت پنجم که مقایسه میانگین سه نمونه است، با استفاده از جدول ANOVA و آزمون دانکن برای حالت میانگین امتیاز شست‌وشو در باکتری *E. Coli* و *S. aureus* بررسی شده که در هر دو باکتری اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۴).

بر این اساس نمونه‌های پوشیده با غلظت ۲۰۰ ppm از نانوذرات Ag/PVP بهترین عملکرد ضدباکتری را نشان داده‌اند که نتایج کشندگی باکتری‌ها را در آزمون ضد میکروبی تأیید می‌کند. از آنجا که نمونه‌های پوشش یافته با ۲۰۰ ppm بهترین عملکرد را داشتند، آزمون اندازه‌گیری مکرر برای مقایسه چهار حالت بدون شست‌وشو، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ مرتبه شست‌وشو روی دو باکتری بررسی شده است (جدول ۵). در این آزمون سطح معنی‌دار برای باکتری *E. coli* صفر بوده است، بنابراین با استفاده از آزمون تی زوجی، تساوی زوجی این شاخص‌ها بررسی شده است. در جدول ۶ با توجه به آزمون اندازه‌گیری مکرر، تی زوجی و میانگین شاخص‌ها، این آزمون‌ها روی باکتری *S. aureus* نیز انجام شده که نتایج تی زوجی و میانگین شاخص‌ها در جدول ۷ آمده است. نتایج آزمون اندازه‌گیری مکرر نشان می‌دهد، در نمونه‌های پوشیده شده با غلظت ۲۰۰ ppm از نانوذرات Ag/PVP، تا ۱۰ مرتبه شست‌وشو درصد کشندگی باکتری در هر دو نوع باکتری ۹۹/۹۹٪ است. در باکتری *S. aureus* نتیجه درصد کشندگی در ۲۰ مرتبه شست‌وشو به ۲۱۷۵/۹۷٪ رسیده است. در نتیجه نمونه‌های ۲۰۰ ppm تا ۲۰ مرتبه شست‌وشو، روی هر دو باکتری *S. aureus* و *E. coli*، خواص ضدباکتری بیش از ۹۷٪ دارند.

### نتیجه‌گیری

جدول ۶- نتایج آزمون تی زوجی و میانگین شاخص‌ها با توجه به آزمون اندازه‌گیری مکرر روی باکتری *E. coli*.

دفعات شست‌وشو	گروه ۱	گروه ۲
بدون شست‌وشو	۹۹/۹۹۰۰	-
۱۰	۹۹/۹۹۰۰	-
۲۰	۹۹/۹۹۰۰	-
۳۰	-	۹۷/۴۲۵۰

نانوذرات نقره روی کالا [۳۰]، استفاده از امواج فراصوت حین تکمیل کالا [۱۶] و عامل ایجاد پیوند عرضی سلولوز مانند کربوکسیلیک اسید [۳۱]، بهره‌گرفته شده است. در این روش وجود پلی‌وینیل پیرولیدون سبب ثبات زیاد ضدباکتری کالا در برابر شست‌وشو شده است. این موضوع به سبب اتصالات پایدار میان نقره، پلی‌وینیل پیرولیدون و سلولوز است. پلی‌وینیل پیرولیدون ماده‌ای چسبناک به‌شمار می‌رود که برای اتصال قطعات نیز از آن استفاده می‌شود [۲۱]. نانوذرات نقره و یون نقره به‌شدت به پلی‌وینیل پیرولیدون تمایل دارند [۲۹، ۳۲] و همچنین اتصال میان پلی‌وینیل پیرولیدون و سلولوز نیز پایدار است. این اتصالات می‌توانند ناشی از ایجاد کمپلکس به وسیله گروه اکسیژن پلی‌وینیل پیرولیدون و گروه‌های H سلولوز باشد.

### تحلیل آماری

مقایسه میانگین دو نمونه با غلظت‌های مختلف ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm، با استفاده از جدول ANOVA و آزمون دانکن برای چهار حالت شست‌وشوی مختلف روی دو باکتری *E. coli* و *S. aureus* بررسی شده است. فرض‌های آزمون مطابق زیر است:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1: \mu_1 \neq \mu_2 \quad \text{به ازای حداقل یک } i \text{ و } j$$

در این آزمون مقدار خطا ۰/۵ است. اگر مقدار سطح معنی‌دار بزرگ‌تر از مقدار خطای ۰/۵ باشد، فرض صفر نتیجه می‌شود و اگر مقدار سطح معنی‌دار کوچک‌تر از مقدار خطا باشد، فرض یک نتیجه می‌شود. در فرض صفر تمام میانگین‌ها برابرند و نیاز به انجام آزمون دانکن نیست.

در حالت بدون شست‌وشو، ۱۰ و ۲۰ مرتبه شست‌وشو برای باکتری *E. coli*، هر دو نمونه از نظر ترتیب در یک گروه قرار می‌گیرند و همه دارای ۹۹/۹۹٪ کشندگی هستند. در حالت ۳۰ مرتبه شست‌وشو مقدار سطح معنی‌دار صفر است و شاخص‌ها با یکدیگر برابر نیستند. پس از انجام آزمون دانکن، نمونه ۱۰۰ ppm در گروه ضعیف‌تر و نمونه



نانوذرات روی کالای سلولوزی نیز شده و ثبات شست‌وشویی قابل قبولی به دست آمده است. از این رو، کالای تکمیل شده مناسب برای کاربردهای پزشکی چند بار مصرف است.

### قدردانی

از زحمات بی‌دریغ خانم‌ها معصومی و طیبی و همچنین خانم دکتر عدیمی برای کمک در ارزیابی خواص ضد میکروبی تشکر می‌شود.

### مراجع

- Schmid G., *Nanoparticles from Theory to Application*, Wiley Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, 192-194, 2004.
- Chou K.S. and Ren C.Y., Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method, *Mater. Chem. Phys.*, **64**, 241-246, 2000.
- Sarkar S., Jana A.D., Samanta S.K., and Mostafa G., Facile Synthesis of Silver Nanoparticles with Highly Efficient Anti-Microbial Property, *Polyhedron*, **26**, 4419-4426, 2007.
- Zhang W., Qiao X., and Chen J., Review Synthesis of Silver Nanoparticles—Effects of Concerned Parameters in Water/Oil Microemulsion, *Mater. Sci. Eng. B*, **142**, 1-15, 2007.
- Wang H., Qiao X., Chen J., and Ding S., Preparation of Silver Nanoparticles by Chemical Reduction Method, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **256**, 111-115, 2005.
- Rai M., Yadav A., and Gade A., Silver Nanoparticles as a New Generation of Antimicrobials, *Biotechnol. Adv.*, **27**, 76-83, 2009.
- Choi O., Deng K.K., Kim N.J., Ross J.L., Surampalli R.Y., and Hu Z., The Inhibitory Effects of Silver Nanoparticles, Silver Ions, and Silver Chloride Colloids on Microbial Growth, *Water Res.*, **42**, 3066-3074, 2008.
- Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Brunet L., Liga M.V., Li D., Alvarez P.J.J., Antimicrobial Nanomaterials for Water Disinfection and Microbial Control: Potential Applications and Implications, *Water Res.*, **XXX**, 1-12, 2008.
- Petica A., Gavrilu S., Lungu M., Buruntea N., and Panzaru C., Colloidal Silver Solutions with Antimicrobial Properties, *Mater. Sci. Eng. B*, **152**, 22-27, 2008.
- Lala N.L., Ramaseshan R., Bojun L., Sundarajan S., Barhate R.S., Ying-jun L., and Ramakrishna S., Fabrication of Nanofibers with Antimicrobial Functionality Used as Filters: Protection Against Bacterial Contaminants, *Biotechnol. Bioeng.*, **97**, 1357-1365, 2007.
- Sharma V.K., Yngard R.A., and Lin Y., Silver Nanoparticles: Green Synthesis and their Antimicrobial Activities, *Adv. Colloid. Interfac. Sci.*, **145**, 83-96, 2009.
- Dastjerdi R., Montazer M., and Shahsavan S., A New Method to Stabilize Nanoparticles on Textile Surfaces, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 202-210, 2009.
- Ki H.Y., Kim J.H., Kwon S.C., and Jeong S.H., A Study on Multifunctional Wool Textiles Treated with Nano-sized Silver, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8020-8024, 2007.
- Dastjerdi R., Montazer M., and Shahsavan S., A Novel Technique for Producing Durable Multifunctional Textiles Using Nanocomposite Coating, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, **81**, 32-41, 2010.
- Nazari A., Montazer M., and Rahimi M.K., Concurrent Antimicrobial and Anticrease of Bleached and Cationic Cotton Using Nano Titanium Dioxide and Butane Tetracarboxylic Acid, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 41-51, 2009.
- Perelshtein I., Applerot G., Perkas N., Guibert G., Mikhailov S., and Gedanken A., Sonochemical Coating of Silver Nanoparticles on Textile Fabrics (nylon, polyester and cotton) and their Antibacterial Activity, *Nanotechnology*, **19**, 245705 (6pp), 2008.
- Yip J., Jiang S., and Wong C., Characterization of Metallic Textiles Deposited by Magnetron Sputtering and Traditional Metallic Treatments, *Surface Coat. Technol.*, **204**, 380-385, 2009.
- Scholz J., Nocke G., Hollstein F., and Weissbach A., Investigations on Fabrics Coated with Precious Metals Using the Magnetron Sputter Technique with Regard to their Anti-microbial Properties, *Surface Coat. Technol.*, **192**, 252-256, 2005.
- Dastjerdi R. and Montazer M., A Review on the Application of Inorganic Nano-structured Materials in the Modification of

- Textiles: Focus on Anti-microbial Properties, *Colloid. Surfac. B: Biointerfaces*, **79**, 5-18, 2010.
20. Bühler V., *Polyvinylpyrrolidone – Excipients for Pharmaceuticals*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2005.
  21. Haaf F., Sanner A., and Straub F., Polymers of N-Vinylpyrrolidone: Synthesis, Characterization and Uses, *Polym. J.*, **17**, 143-152, 1985.
  22. Nersisyan H.H., Lee J.H., Son H.T., Won C.W., and Maeng D.Y., A New and Effective Chemical Reduction Method for Preparation of Nanosized Silver Powder and Colloid Dispersion, *Mater. Res. Bull.*, **38**, 949-956, 2003.
  23. Guang-nian X., Xue-liang Q., Xiao-lin Q., and Jian-guo C., Preparation and Characterization of Stable Monodisperse Silver Nanoparticles via Photoreduction, *Colloid. Surfac. A: Physico-Chem. Eng. Aspects*, **320**, 222-226, 2008.
  24. Soukupov J., Kvitek L., Panacek A., Nevecn T., and Zboril R., Comprehensive Study on Surfactant Role on Silver Nanoparticles (NPs) Prepared via Modified Tollens Process, *Mater. Chem. Phys.*, **111**, 77-81, 2008.
  25. Wang H., Qiao X., Chena J., Wang X., and Ding S., Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 449-453, 2005.
  26. Hasell T., Yang J., Wang W., Brown P.D., and Howdle S.M., A Facile Synthetic Route to Aqueous Dispersions of Silver Nanoparticles, *Mater. Lett.*, **61**, 4906-4910, 2007.
  27. Zuo C., *Crosslinked Block-Copolymer Shells Preserve Nanoparticle Morphology*, MSc Thesis, University of Minnesota, October 2006.
  28. Sharma G., *Digital Color Imaging Handbook*, CRC, Florida, 43-47, 2003.
  29. Singh N. and Khanna P.K., In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles in Polymethylmethacrylate, *Mater. Chem. Phys.*, **104**, 367-372, 2007.
  30. Montazer M., Alimohammadi F., Shamei A., and Rahimi M.K., In Situ Synthesis of Nano Silver on Cotton Using Tollens' Reagent, *Carbohyd. Polym.*, **87**, 1706-1712, 2012.
  31. Montazer M., Alimohammadi F., Shamei A., and Rahimi M.K., Durable Antibacterial and Cross-linking Cotton with Colloidal Silver Nanoparticles and Butane Tetracarboxylic Acid without Yellowing, *Colloid. Surfac., B: Biointerfaces*, **89**, 196-202, 2012.
  32. Khanna P.K., Singh N., Kulkarni D., Deshmukh S., Charan S., and Adhyapak P.V., Water based Simple Synthesis of Redispersible Silver Nano-particles, *Mater. Lett.*, **61**, 3366-3370, 2007.