

Preparation of Antibacterial Polyvinylchloride/ZnO Nanocomposite with Improved Mechanical Properties Using Taguchi Experimental Design

Edris Kamelaei^{1,2} and Maryam Farbodi^{1,2,*}

1. Department of Chemistry, East Azarbayjan Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran, P.O. Box: 5157944533
2. Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran, P.O. Box: 5157944533

Received: 31 October 2014, accepted: 29 June 2015

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were employed as reinforcing agent to improve the antibacterial and mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC). PVC-ZnO nanocomposite was prepared by dispersing ZnO nanoparticles into a PVC solution. Taguchi experimental design method was used to determine the optimal conditions for preparation of nanocomposite. The effects of five factors including ZnO weight percentage, its addition method, type of solvent, film drying temperature and stirring time were investigated on different levels. Optimal conditions were determined by signal/noise (S/N) method. It was found that, type of solvent, the ZnO weight percentage and its addition method are three determining factors at 95% confidence level. *Staphylococcus aureus* and *Escherichi coli*, two different types of bacteria (one gram-positive bacteria and one gram-negative bacteria) were used in Mueller-Hinton broth for antimicrobial testing. This test confirmed the antibacterial property of the optimal nanocomposite in respect to pure polyvinyl chloride. A scanning electron microscope (SEM) coupled with an energy dispersive X-ray system (EDX) was used to characterize the composition and structure of the optimal nanocomposite film.

Keywords:

nanocomposite,
antibacterial,
PVC,
zinc oxide,
Taguchi experimental
design

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.farbodi@iaut.ac.ir

تهیه نانوکامپوزیت ضدباکتری پلی وینیل کلرید-روی اکسید با خواص مکانیکی بهبود یافته با به کارگیری طراحی آزمون تاگوچی

ادریس کاملائی^۱، مریم فرمودی^{۲*}

۱- گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی ۵۱۵۷۹۴۴۵۳۳

۲- گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران، صندوق پستی ۵۱۵۷۹۴۴۵۳۳

دریافت: ۱۳۹۳/۸/۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۸

چکیده

در پژوهش حاضر، با هدف بهبود خواص مکانیکی و خاصیت ضدباکتری پلی وینیل کلرید، نانوذرات روی اکسید به عنوان تقویت کننده انتخاب شد. نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید از اختلاط نانوذرات روی اکسید با محلول پلی وینیل کلرید تهیه شد. در این راستا، اثر پنج عامل مقدار روی اکسید، نوع حلال، روش اضافه کردن روی اکسید، دمای خشک شدن فیلم و مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن روی اکسید در سطح های مختلف بر بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل با استفاده از روش تاگوچی بررسی شد. حالت بهینه با به کارگیری روش تحلیل سیگنال به نوبه (S/N) معین شد. نتایج نشان داد، نوع حلال، روش اضافه کردن روی اکسید و مقدار وزنی آن در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار هستند. برای انجام دادن آزمون ضدباکتری از دو نوع باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیاکلی* (یک باکتری گرم مثبت و یک باکتری گرم منفی) در محیط کشت مولر هیتون آگار استفاده شد. این آزمون خاصیت ضدباکتری نانوکامپوزیت بهینه را در مقایسه با پلی وینیل کلرید خالص تأیید کرد. میکروسکوپ الکترونی پویشی متصل به سامانه پراش انرژی پرتو X (EDX) برای مشخص کردن ترکیب و ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده در حالت بهینه استفاده شد.

واژه های کلیدی

نانوکامپوزیت،
ضدباکتری،
پلی وینیل کلرید،
روی اکسید،
طراحی آزمون تاگوچی

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

m.farbodi@iaut.ac.ir

مقدمه

امروزه روند تولید PVC به بیش از ۳۵ میلیون تن در سال رسیده و از لحاظ مقدار تولید، دومین جایگاه را پس از تولید پلی اتیلن در جهان به خود اختصاص داده است. این موضوع به دلیل خواص ذاتی و شکل پذیری خوب و قیمت ارزان آن است [۱]. از جمله روش‌های توسعه دامنه کاربرد PVC، می‌توان به افزودن نرم‌کننده‌ها، پرکننده‌ها، تقویت‌کننده‌ها، روان‌سازها، تثبیت‌کننده‌ها و نیز آمیختن اشاره کرد [۲،۳]. با گسترده‌تر شدن دامنه کاربردهای PVC و استفاده از این پلیمر برای کاربردهای جدید، معایب آن آشکار شده و رفع این معایب با بهبود خواص آن امکان‌پذیر است. از جمله این معایب می‌توان به کم‌بودن مقاومت شیمیایی و حساسیت در برابر حلال‌های مختلف و روغن‌ها، محدودیت در تحمل گرما، مقاومت کم در برابر سایش و تغییر خواص مکانیکی به مرور زمان اشاره کرد. همچنین، به‌کاربردن افزودنی‌های مختلف برای بهبود پایداری گرمایی و نرم‌کردن باعث تضعیف خواص مکانیکی آن می‌شود [۴،۵].

امروزه با ظهور نانوفناوری، استفاده از نانوذرات در ساختار پلیمرها به‌عنوان راهکاری نوین برای بهبود خواص مواد پلیمری مدنظر است که می‌توان به تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیل کلرید با نانوذرات مونت‌موریلونیت، نانولوله کربن، تیتانیم دی‌اکسید و نقره اشاره کرد که در تغییر بسیاری از خواص پلیمرها نقش دارند. از جمله خواصی که بر اثر وجود نانومواد در کامپوزیت‌ها بهبود می‌یابند، می‌توان به خواص مکانیکی مثل خواص کششی و خمشی و پایداری گرمایی اشاره کرد [۶-۹].

از سوی دیگر، فناوری نوین امکان استفاده از وسایل جدید پلیمری را در عرصه پزشکی فراهم کرده است. از آنجا که میکروارگانیسم‌های مختلف قابلیت تشکیل زیست‌فیلم را دارند، می‌توانند روی این مواد پلیمری چسبیده و با ایجاد کلونی و عفونت، مشکلات ویژه‌ای را سبب شوند. زیست‌فیلم در واقع به معنی اتصال، تجمع و تراکم پیچیده ارگانیسم‌ها روی سطوح مختلف به‌ویژه پلیمری است. آزاد شدن این میکروارگانیسم‌ها به درون خون می‌تواند باعث انتشار عفونت شود. به همین دلیل، حساسیت به وسایل پزشکی رو به افزایش است. با توجه به خواص قارچی و ضدباکتری نانوذرات روی اکسید و اثر آن در ممانعت از تشکیل زیست‌فیلم، استفاده از آن در ساختار پلیمرهای پرکاربرد در صنعت پزشکی مورد توجه پژوهشگران در این حوزه است [۱۰،۱۱].

روی اکسید عضوی از خانواده ورتزیت و از غنی‌ترین نانوساختارهاست که سه مزیت عمده دارد. اول اینکه، نیمه‌رسانایی با شکاف نوار 3.37 eV و انرژی تحریک زیاد 60 meV است و نشر

نزدیک به فرابنفش دارد. دوم اینکه پیژوالکتریک است که در حسگرها و کاهنده‌ها بسیار کاربرد دارد. در نهایت، روی اکسید زیست‌سازگار و ایمن است که می‌تواند در کاربردهای پزشکی به‌راحتی و بدون روکش به‌کار گرفته شود. با این خواص ویژه، روی اکسید می‌تواند زمینه‌های پژوهشی گوناگونی را در آینده ایجاد کند [۱۲]. به‌تازگی Elashmawi و همکاران [۱۳] نانوکامپوزیت پلی‌وینیل کلرید-روی اکسید را با استفاده از روش ریخته‌گری حلال تهیه و به روش‌های مختلف آن را بررسی کردند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند، خواص ساختاری و نوری نانوکامپوزیت تهیه شده بهبود یافته است. Gelich و همکاران [۱۱] نانوکامپوزیت پلی‌وینیل کلرید-روی اکسید را با مقادیر مختلف از نانوذرات روی اکسید تهیه کردند و زیست‌فیلم *استافیلوکوکوس اورئوس* را از روی سطوح نانوکامپوزیت قرار دادند. آن‌ها پس از 24 h زیست‌فیلم را از سطح برداشته و تعداد کلنی‌های واحد تشکیل‌دهنده را بررسی کردند. نتایج نشان داد، تعداد سلول باکتری به‌طور شایان توجهی در تمام نانوکامپوزیت حاوی روی اکسید کاهش یافته است. نانوذرات روی اکسید فعالیت طیف گسترده‌ای از باکتری‌ها (گرم مثبت) را نیز کاهش می‌دهند [۱۴]. Reddy و همکاران [۱۵] به این نتیجه رسیدند، مهار کامل رشد باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* زمانی حاصل می‌شود که قطر نانوذرات روی اکسید 13 nm و مقدار آن بیشتر یا برابر 1 mmol باشد. Jones و همکاران [۱۶] در مقادیر و اندازه‌های مختلف نانوذرات، آزمون را بررسی کرده و به این نتیجه رسیدند، در غلظت 1 mmol از نانوذرات روی اکسید و با قطر 8 nm پس از 10 h حدود 95% رشد باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* مهار می‌شود و مهار $50\%-40\%$ رشد باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* در مقدار 5 mmol نانوذرات روی اکسید و قطر $70-50 \text{ nm}$ پس از 10 h به‌دست می‌آید.

طراحی آزمون، توسعه یک طرح یا طراحی کردن شرایط آزمون است. از اهداف کلی طراحی آزمون می‌توان به موضوعاتی همچون کاهش تعداد آزمون‌ها و در نتیجه کاهش زمان و هزینه‌های مصرفی، تعیین شرایط بهینه تولید با سطح اطمینان زیاد و بهبود عملکرد محصولات تولید شده، اشاره کرد. روش‌های طراحی آزمون متنوع هستند. بعضی بسیار ساده و سریع‌اند. اما، محدودیت‌های زیادی دارند و تعدادی نیز بسیار پیچیده و حرفه‌ای‌ترند و نتایج آن‌ها کامل‌تر و دقیق‌تر است. انتخاب و به‌کارگرفتن صحیح هر یک از آن‌ها به شناخت دقیق مزایا و معایب هر یک نیاز دارد [۱۷]. روش تاگوچی فرایند طراحی برای بهبود کیفیت در محصول یا فرایند تولید است. طراحی آزمون به‌کار گرفته در این روش شامل چگونگی طراحی آزمون‌ها و ارزیابی یا تجزیه و تحلیل نتایج حاصل است. روش طراحی آزمون

طراحی آزمون

در پژوهش حاضر، با هدف بهبود خواص مکانیکی پلی وینیل کلرید از راه نانوکامپوزیت آن با نانوذرات روی اکسید، بررسی اثر پنج عامل، درصد وزنی روی اکسید (A) در سه سطح و نوع حلال (B)، روش‌های اضافه کردن روی اکسید (C)، مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن روی اکسید (D)، دمای خشک شدن فیلم (E)، هر یک در دو سطح، طبق **جدول ۱**، در دستور کار قرار گرفت. باتوجه به آرایه متعامد انتخاب شده آزمون‌ها مطابق با چیدمان آرایه انجام و نتایج جمع‌آوری شد. برای تحلیل نتایج به دست آمده از نسخه DEMO نرم‌افزار Qualitek 4version 7.2.0 استفاده شده است.

در روش طراحی آزمون تاگوچی از نسبت سیگنال به نوفه (S/N) برای تعیین بهترین شرایط آزمون استفاده می‌شود. نظر به اینکه هدف مطالعه حاضر، تعیین شرایط تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید با خواص مکانیکی بهتر مدنظر بوده، از معادله معین‌کننده نسبت S/N هر چه بزرگ‌تر- بهتر استفاده شد. در این حالت مقدار نسبت (S/N)_i برای آزمون \bar{y}_i به شکل معادله (۱) نشان داده می‌شود:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_i = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_i \left(\frac{1}{y_i^2} \right) \right) \quad (1)$$

در این معادله، n و y_i به ترتیب معرف تعداد آزمون‌ها و مقدار پاسخ مدنظر فرایند در آزمون \bar{y}_i است. با توجه به آرایه متعامد انتخاب شده آزمون‌ها مطابق با چیدمان آرایه انجام شده و نتایج جمع‌آوری شد. باتوجه به متغیرها و سطوح انتخاب شده، آرایه متعامد L8 برای طراحی این آزمون طبق **جدول ۲** انتخاب شد. این آرایه نشان می‌دهد،

جدول ۲- آرایه متعامد L8.

| شماره آزمون | عامل | | | | |
|-------------|------|---|---|---|---|
| | E | D | C | B | A |
| ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ | ۱ |
| ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۲ | ۱ |
| ۳ | ۲ | ۲ | ۱ | ۱ | ۲ |
| ۴ | ۱ | ۱ | ۲ | ۲ | ۲ |
| ۵ | ۲ | ۱ | ۲ | ۱ | ۳ |
| ۶ | ۱ | ۲ | ۱ | ۲ | ۳ |
| ۷ | ۱ | ۲ | ۲ | ۱ | ۱ |
| ۸ | ۲ | ۱ | ۱ | ۲ | ۱ |

تاگوچی، اثر عوامل را بر پاسخ به‌طور هم‌زمان بررسی می‌کند و یکی از مهم‌ترین روش ترکیب عوامل است. از این‌رو، تعداد آزمون‌ها را به‌طور چشمگیری کاهش می‌دهد [۲۰-۱۸].

بنابراین در کار پژوهشی حاضر، برای بهبود هم‌زمان خواص مکانیکی و خواص ضدباکتریایی پلی وینیل کلرید و با هدف گسترش دامنه کاربرد آن، تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید با نانوذرات روی اکسید مدنظر است. با توجه به رقابت شدید صنایع، برای تولید محصولاتی باکیفیت و قیمت کم، در تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید تقویت شده با روی اکسید، از روش تاگوچی برای بهینه‌سازی عوامل مؤثر استفاده شد. خاصیت ضدباکتریایی و شکل‌شناسی فیلم نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید حالت بهینه نیز بررسی شد.

تجربی

مواد

از تتراهیدروفوران (THF) ساخت شرکت Sigma-Aldrich با خلوص ۹۹٪، متیل اتیل کتون (MEK) ساخت شرکت Romil انگلستان با خلوص ۹۹/۵٪، نانوذرات روی اکسید (ZnO) با اندازه ذرات کوچک‌تر از ۱۰۰ nm ساخت شرکت Sigma-Aldrich آلمان، پلی وینیل کلرید نوع صنعتی ساخت پتروشیمی بندر امام، محیط کشت مولر هیتون آگار ساخت Liofilic Hem ایتالیا، باکتری *اشرشیاکلی* (ATCC 1399) و باکتری *استافیلوکوکوس اورئوس* (ATCC 29213) استفاده شد.

جدول ۱- متغیرها و سطوح آن‌ها در طراحی آزمون.

| تعداد عوامل | عوامل | سطح ۱ | سطح ۲ | سطح ۳ |
|-------------|--|-------|--------|-------|
| ۱ | مقدار روی اکسید، A | ۱٪ | ۲٪ | ۳٪ |
| ۲ | نوع حلال، B | THF | MEK | - |
| ۳ | مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن ZnO، C | ۱ h | ۲ h | - |
| ۴ | روش اضافه کردن ZnO، D | یک جا | تدریجی | - |
| ۵ | دمای خشک شدن فیلم، E | ۲۵°C | ۵۰°C | - |

پلیت‌ها گذاشته شدند. پس از مدت ۲۴ h جواب‌ها خوانده شدند. گفتنی است، با توجه به اینکه احتمالاً فعالیت ضد میکروبی نانوذرات روی اکسید تحت تأثیر دیواره سلولی باکتری‌ها قرار گیرد، بنابراین آزمون‌ها روی هر دو گروه، گرم مثبت و گرم منفی انجام شد [۲۱].

نتایج و بحث

بررسی خواص مکانیکی

برای تعیین خواص مکانیکی، فیلم‌های نانوکامپوزیتی پلی وینیل کلرید-روی اکسید تهیه شده با ابعاد 5×1 cm، سرعت کشش 10 mm/min و دمای محیط در آزمون مکانیکی با دو مرتبه تکرار قرار گرفت. از داده‌های به دست آمده، مقادیر استحکام کششی برای هر یک از فیلم‌ها استخراج شده و در **جدول ۳** آمده است. مطابق این جدول، فیلم نمونه آزمون ۳ با داشتن بیشترین استحکام کششی نسبت به سایر فیلم‌ها از خواص مکانیکی بهتری برخوردار است.

روش S/N برای تحلیل داده‌ها

مقادیر S/N با توجه به معادله (۱) برای هر یک از ۸ آزمون محاسبه شد که در جدول ۳ آمده است. گفتنی است، با توجه به مقادیر محاسبه شده برای نسبت S/N، نمونه آزمون ۳ بیشترین نسبت S/N را دارد. این موضوع نشان می‌دهد، داده‌های این آزمون نسبت به ۷ آزمون دیگر پراکندگی کمتری دارد. هرچه نسبت S/N بیشتر باشد، جدول ۳- استحکام کششی نمونه‌ها برای دوبرار تکرار و نسبت S/N برای هر یک از آزمون‌ها.

| S/N | استحکام کششی (MPa) | | نمونه |
|--------|--------------------|-----------|-------|
| | تکرار دوم | تکرار اول | |
| ۳۲/۸۶۲ | ۴۳ | ۴۵ | ۱ |
| ۳۲/۱۴۷ | ۴۱ | ۴۰ | ۲ |
| ۳۴/۴۰۲ | ۵۲ | ۵۳ | ۳ |
| ۳۱/۹۲۹ | ۴۰ | ۳۹ | ۴ |
| ۳۲/۹۲۶ | ۴۷ | ۴۲ | ۵ |
| ۳۲/۳۵۹ | ۴۲ | ۴۱ | ۶ |
| ۳۳/۴۳۶ | ۴۶ | ۴۸ | ۷ |
| ۳۱/۲۲۳ | ۳۵ | ۳۸ | ۸ |

باید تعداد ۸ آزمون، مطابق با سطوح مشخص شده در جدول ۲ انجام شود.

تهیه نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید

برای تهیه نانوکامپوزیت از روش محلول استفاده شد. بدین منظور، مقدار ثابت 0.6 g پلی وینیل کلرید در 40 mL حلال (THF یا MEK) حل شد. سپس، نانوذرات روی اکسید یک جا یا تدریجی (به مدت ۳۰ min) به محلول پلی وینیل کلرید اضافه و به مدت مشخص (۱ یا ۲ h) با همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه، برای پخش نانوذرات روی اکسید در محلول پلی وینیل کلرید به مدت ۳۰ min از حمام فراصوت مدل Lbs2 شرکت FALC استفاده شد.

تهیه فیلم نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید

برای تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی، محلول تهیه شده در بخش قبل در پلیت‌های شیشه‌ای دایره‌ای شکل به قطر 10 cm ریخته و در دمای مشخص 25°C یا 50°C خشک شد. در نهایت، فیلم جامد تشکیل شده با ضخامت تقریبی $25-20$ μm به آرامی از سطح شیشه جدا شد.

بررسی خواص

برای مطالعه شکل‌شناسی سطح نانوکامپوزیت، میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Vegall شرکت Tescan استفاده شد. برای ثبت منحنی‌های تنش-کرنش از دستگاه کشش مدل Z010 ساخت شرکت Zwick/Roell آلمان استفاده شد. برای سترون‌سازی از دستگاه اتوکلاو مدل 700Tomy-SX، ساخت آلمان استفاده شد. همچنین، برای قراردادن باکتری‌ها در شرایط مناسب از دستگاه انکوباتور مدل 170Innova-CO، ساخت آلمان استفاده شد.

آزمون ضدباکتری

برای انجام دادن آزمون ضدباکتری ابتدا مقدار 38 g از محیط کشت مولر هیتون آگار وزن و به آن 1 L آب مقطر اضافه شد. سپس، برای سترون‌سازی در دمای 121°C درون اتوکلاو قرار داده شد. آنگاه محیط کشت تهیه شده درون چهار پلیت جداگانه ریخته شد. پس از سرد شدن، باکتری‌های مدنظر هر کدام به‌طور جداگانه در پلیت مدنظر کشت داده شده و درون انکوباتور در دمای 37°C به مدت 24 h نگهداری شدند. سپس، نمونه‌های مدنظر (فیلم‌های پلی وینیل کلرید خالص و نانوکامپوزیت تهیه شده) در اندازه‌های مشخص بریده شدند. برای هر یک از نمونه‌ها (پلی وینیل کلرید خالص و نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-اکسید روی) دو تکه بریده شده داخل

جدول ۴- اثر اصلی عوامل در سطوح مربوط.

| عامل | سطح ۱، L_1 | سطح ۲، L_2 | سطح ۳، L_3 | $L_2 - L_1$ |
|------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| A | ۳۲/۴۱۷ | ۳۳/۱۶۵ | ۳۲/۶۴۲ | ۰/۷۴۸ |
| B | ۳۳/۴۰۶ | ۳۱/۹۱۴ | - | -۱/۴۹۲ |
| C | ۳۲/۷۱۱ | ۳۲/۶۰۹ | - | -۰/۱۰۲ |
| D | ۳۲/۲۳۵ | ۳۳/۰۸۶ | - | ۰/۸۵ |
| E | ۳۲/۶۴۶ | ۳۲/۶۷۴ | - | ۰/۰۲۷ |

جدول ۵- تعیین شرایط بهینه در روش تحلیل S/N.

| عامل | شرح سطحها | سطحها |
|------|-----------|-------|
| A | ۰/۰۱۲ g | ۲ |
| B | THF | ۱ |
| C | ۱ h | ۱ |
| D | تدریجی | ۲ |
| E | ۵۰°C | ۲ |

بهرتر است، چون هدف افزایش استحکام کششی نمونه است.

بررسی اثر اصلی عوامل

مقادیر اثر اصلی عوامل در سه سطح برای عامل A و در دو سطح برای عوامل B، C، D و E در **جدول ۴** آمده است. با توجه به ستون آخر این جدول، مقادیر اختلاف (L_1-L_2) (با در نظر گرفتن قدر مطلق اعداد) عاملی که بیشترین سهم را دارد، مشخص می‌کند. مطابق مقادیر به دست آمده در این ستون رابطه $B > D > A > C > E$ برقرار است. یعنی سهم اثر عامل B از همه بیشتر و سهم اثر عامل E از همه کمتر است. گفتنی است، برای عامل A مقدار (L_2-L_1) محاسبه شده، که بیشترین اختلاف بین مقادیر محاسبه شده برای اثر اصلی در سه سطح از عامل A بوده است. همچنین، با استفاده از جدول ۴ سطح بهینه عوامل براساس نوع پاسخ مشخص می‌شود و چون پاسخها از نوع بیشتر بهتر هستند. بنابراین، هر ستونی که از میان L_1 و L_2 برای عوامل دوسطحی و از میان L_1 ، L_2 و L_3 برای عامل سه سطحی عدد بزرگتری داشته باشد، سطح بهینه عامل خواهد بود. بنابراین، شرایط بهینه به شکل $A_2C_1D_2E_2$ بوده که در جدول ۵ آمده است و در واقع همان شرایط

جدول ۶- تحلیل واریانس در روش S/N.

| عامل | درجه آزادی، f | مجموع مربعات، S | واریانس، V | نسبت واریانس، F | مربعات خالص، S' | مشارکت، P (%) |
|----------|---------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|---------------|
| A | ۲ | ۰/۷۴۷ | ۰/۳۷۳ | ۱۱/۹۹۳ | ۰/۶۸۵ | ۱۰/۲۳۵ |
| B | ۱ | ۴/۴۴۹ | ۴/۴۴۹ | ۱۴۲/۶۸۷ | ۴/۴۱۸ | ۶۵/۹۶۴ |
| C | ۱ | ۰/۰۲۱ | ۰/۰۲۱ | ۰/۶۷۹ | ۰ | ۰ |
| D | ۱ | ۱/۴۴۶ | ۱/۴۴۶ | ۴۶/۳۷۹ | ۱/۴۱۵ | ۲۱/۱۲۶ |
| E | ۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۰۱ | ۰/۰۶۲ | ۰ | ۰ |
| خطا | ۱ | ۰/۰۳ | ۰/۰۳ | - | - | ۲/۶۷۵ |
| کل آزمون | ۷ | - | - | - | - | ۱۰۰ |

فيلم ۳ مطابق جدول آرایه متعامد (جدول ۲) است. مطابق **جدول ۵** با افزایش درصد وزنی ماده معدنی روی اکسید از L_1 به L_2 خواص مکانیکی نانوکامپوزیت بهبود و اثر اصلی عامل افزایش یافته است، در حالی که با افزایش بیشتر از L_2 به L_3 اثر اصلی عامل مربوط احتمالاً به علت تجمع نانوذرات معدنی و در نتیجه تضعیف خواص مکانیکی نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد.

تحلیل واریانس

برای بررسی معنی دار بودن اثر عوامل بررسی شده و تعیین درصد مشارکت آنها در توزیع پراکندگی پاسخها، از روش تحلیل واریانس استفاده شد (**جدول ۶**). مطابق مقادیر به دست آمده در ستون سوم این جدول، مجموع مربعات عوامل C و E از ۱۰٪ بزرگترین مجموع مربعات (۴/۴۴۹) مربوط به عامل B کمتر است. بنابراین، این عوامل حذف و درجه آزادی آنها به خطا اضافه شده و محاسبات جدول واریانس دوباره انجام شد که در **جدول ۷** با عنوان تحلیل واریانس ادغام شده آمده است.

جدول ۷- تحلیل واریانس ادغام شده در روش S/N.

| عامل | درجه آزادی، f | مجموع مربعات، S | واریانس، V | نسبت واریانس، F | مربعات خالص، S' | مشارکت، (%) P |
|----------|---------------|-----------------|------------|-----------------|-----------------|---------------|
| A | ۲ | ۰/۷۴۷ | ۰/۳۷۳ | ۲۰/۶۵۶ | ۰/۷۱۱ | ۱۰/۶۲۷ |
| B | ۱ | ۴/۴۴۹ | ۴/۴۴۹ | ۲۴۵/۷۵۷ | ۴/۴۳۱ | ۶۶/۱۶۷ |
| C | (۱) | (۰/۰۲۱) | حذف | حذف | - | - |
| D | ۱ | ۱/۴۴۶ | ۱/۴۴۶ | ۷۹/۸۸ | ۱/۴۲۸ | ۲۱/۳۲۴ |
| E | (۱) | (۰/۰۰۱) | حذف | حذف | - | - |
| خطا | ۳ | ۰/۰۵۳ | ۰/۰۱۷ | - | - | ۱/۸۸۲ |
| کل آزمون | ۷ | ۶/۶۹۷ | - | - | - | ٪۱۰۰ |

بررسی معنی داری اثر عوامل

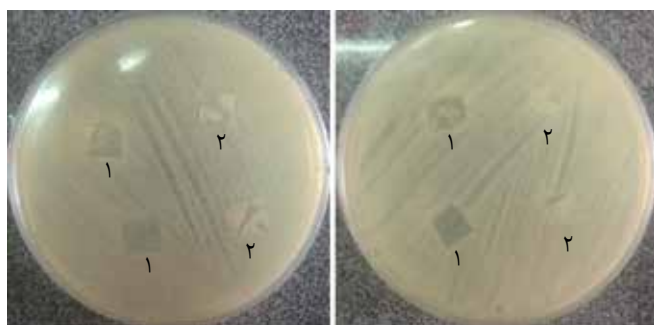
مقادیر نسبت واریانس (F)، برای تک تک عوامل در جدول ۶ آمده است. این مقادیر با مقادیر نسبت واریانس استخراج شده از جدول های استاندارد (ضرایب فیشر) در سطح اطمینان ۹۰٪ مقایسه و معنی دار بودن اثر عوامل مشخص شد. $F_{0.1,1,8} = 39/86$ و $F_{0.1,1,8} = 49/35$ به ترتیب برابر با مقادیر نسبت واریانس استخراج شده از جدول های فیشر هستند که در زیر نویس F، اولین عدد از سمت چپ درصد اطمینان، عدد دوم درجه آزادی عامل و عدد سوم، درجه آزادی خطا را نشان می دهد. چون مقادیر محاسبه شده در جدول ۶ برای عوامل B و D از مقادیر استخراج شده از جدول فیشر بزرگ تر هستند، پس اثر این عوامل معنی دار است. مقایسه نسبت واریانس محاسبه شده در جدول تحلیل واریانس ادغام شده (جدول ۷) با مقادیر استخراج شده از جدول های فیشر ($F_{0.1,1,3} = 10/12$ و $F_{0.1,1,3} = 9/55$) در سطح اطمینان ۹۵٪ نیز نشان می دهد، اثر هر سه عامل A، B و D معنی دار است. همچنین با حذف عوامل C و E شرایط بهینه به شکل $A_2B_1D_2$ درمی آید.

درصد مشارکت عوامل

از پارامتر درصد مشارکت عوامل (ستون آخر جدول ۶)، در واقع درصد سهم عوامل در توزیع پراکندگی پاسخ مشخص می شود. با توجه به این ستون، سهم مربوط به خطا در آزمون کم (۲/۶۷۵٪) است. بنابراین، طراحی آزمون قابل قبول است و نشان می دهد، در طراحی آزمون عامل مهمی، نادیده نگرفته شده است. مطابق این ستون درصد مشارکت عوامل به شکل $B > D > A$ است. در جدول تحلیل واریانس ادغام شده (جدول ۷) نیز وضعیت به همین ترتیب است.

بررسی نتایج آزمون ضدباکتری

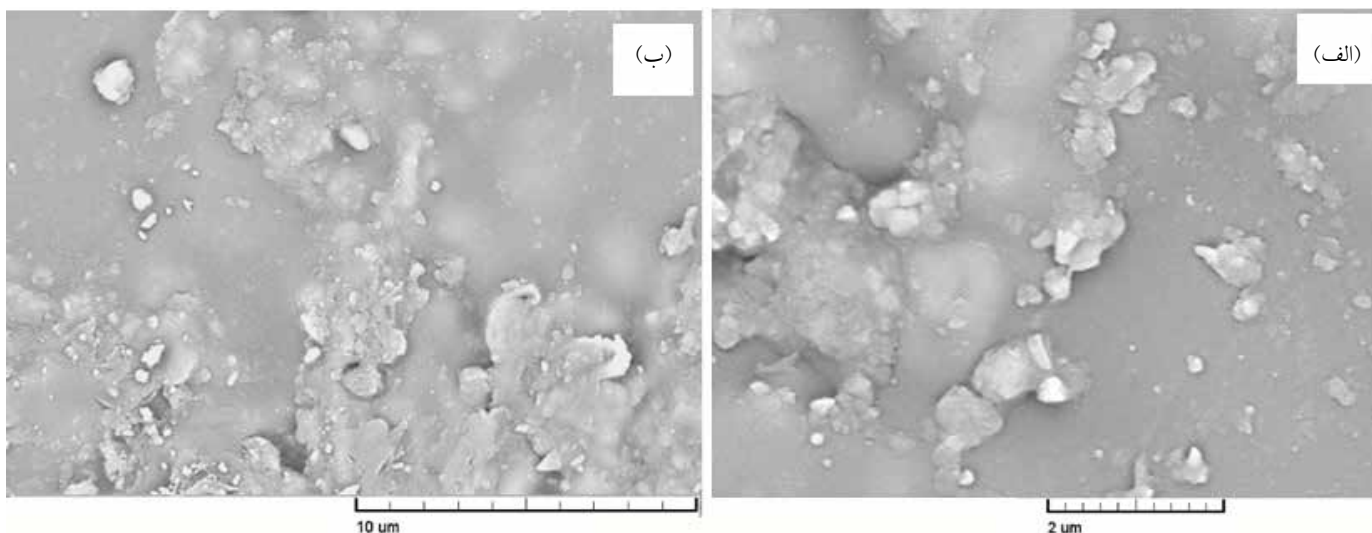
آزمون ضدباکتری برای نانوکامپوزیت حالت بهینه با وجود باکتری های /ستافیلوکوکوس اورئوس و /شرشیاکلی در محیط کشت مولر هیتتون آگار انجام شد. همان طور که از تصاویر در شکل ۱ مشخص است، سطح فیلم های پلی وینیل کلرید که به عنوان نمونه مرجع و برای مقایسه استفاده شده است، تقریباً به طور کامل با هر دو نوع باکتری پوشیده شده است. در حالی که سطح فیلم های نانوکامپوزیتی حالت بهینه کاملاً شفاف بوده و به علت خاصیت ضدباکتری نانوذرات روی اکسید، رشد باکتری در سطح این فیلم ها دیده نمی شود. همچنین مشخص شد، /شرشیاکلی در مقایسه با /ستافیلوکوکوس اورئوس مقاومت بیشتری نسبت به وجود نانوذرات نشان می دهد. دلیل مقاومت بیشتر تفاوت بین ساختار غشای باکتری های گرم مثبت و گرم منفی و تفاوت در



(ب)

(الف)

شکل ۱- فعالیت ضد میکروبی نانوکامپوزیت: (الف) نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید حالت بهینه (۲٪ روی اکسید، حلال THF، ۱ h همزدن پس از اضافه کردن تدریجی روی اکسید و دمای ۵۰°C برای خشک شدن فیلم) و (ب) پلی وینیل کلرید خالص و در مجاورت باکتری (۱) /ستافیلوکوکوس اورئوس و (۲) /شرشیاکلی.



شکل ۲- تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید حالت بهینه (۲٪ روی اکسید، حلال THF، ۱ h همزدن پس از اضافه کردن تدریجی روی اکسید و دمای ۵۰°C برای خشک شدن فیلم): (الف) ۲ μm و (ب) ۱۰ μm.

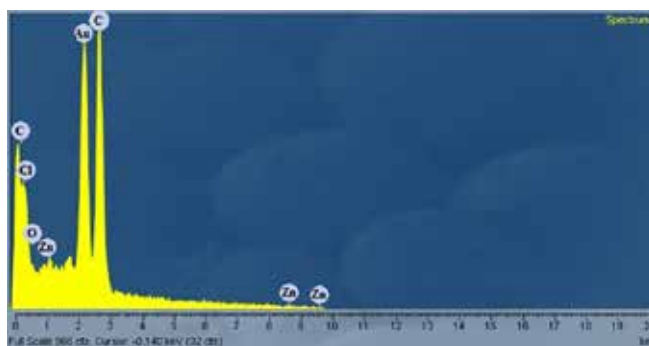
تصاویر میکروسکوپی SEM

در شکل ۲ تصاویر SEM نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید (حالت بهینه) نشان داده شده است که ذرات روی اکسید در سطح فیلم پخش شده و به شکل نقاطی درخشان دیده می شوند. در بررسی EDX در شکل ۳ نیز مقدار عناصر کربن (C)، کلر (Cl)، اکسیژن (O) و روی (Zn) موجود در نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید نشان داده شده و مقدار درصد هر یک از این عناصر در جدول ۸ آمده است. گفتنی است، پیک مشخص شده با عنوان Au در شکل ۴، مربوط به عنصر طلا است که برای پوشش دادن فیلم نانوکامپوزیت استفاده شده است. همچنین، توزیع عناصر تشکیل دهنده در یک نقطه نانوکامپوزیت در شکل ۴ آمده است که نشان می دهد، عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید به طور یکنواخت با درصدهای مختلف در نانوکامپوزیت وجود دارند.

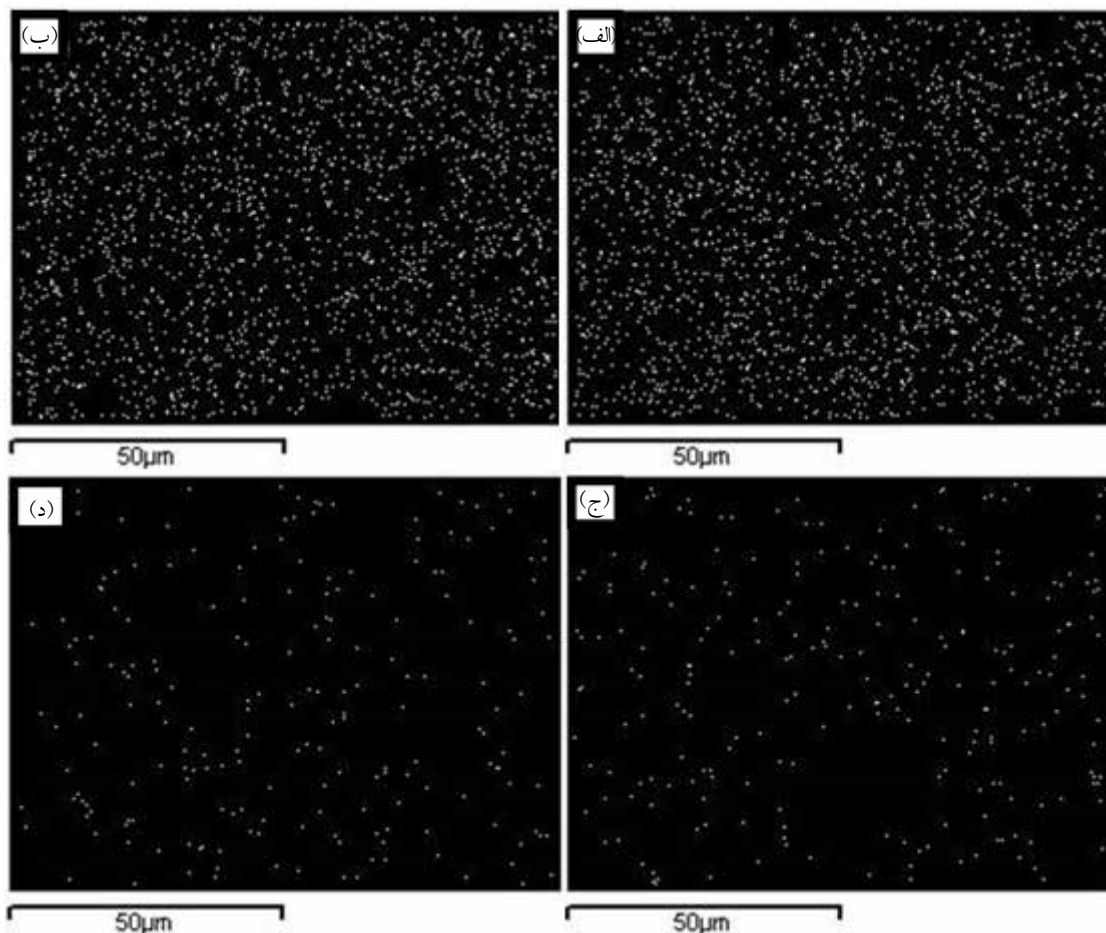
جدول ۸- مقدار عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید.

| مقدار (%) | عناصر |
|-----------|----------|
| ۸۰/۴۵ | کربن |
| ۱۵/۵۵ | کلر |
| ۲/۴۴ | اکسیژن |
| ۱/۵۶ | روی |
| ۱۰۰ | کل عناصر |

ضخامت پتید و گلیکان آن هاست. باکتری های گرم مثبت مانند استافیلوکوکوس اورئوس دارای پتید و گلیکان چندلایه و ضخیم هستند. اما، باکتری های گرم منفی مانند شرشیاکلی دارای پتید و گلیکان نازک تری بوده و در عوض غشای خارجی آن ها دارای لیپوپلی ساکارید مستحکم است که نفوذپذیری کمی در برابر آنتی بیوتیک ها و عوامل ضد میکروبی دارد. به همین دلیل، مقاومت شرشیاکلی بیشتر از استافیلوکوکوس اورئوس است [۲۲، ۲۳]. براساس مطالعات پژوهشگران، این سازوکار ممکن است به شکل القای تنش اکسیدانی به غشای سلول میکروبی به دلیل آزادسازی گونه های اکسیژن فعال (ROS) یا آزادسازی یون از سطح ذره و اتصال به غشای سلول و انهدام آن باشد [۲۴، ۲۵].



شکل ۳- عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید حالت بهینه (۲٪ روی اکسید، حلال THF، ۱ h همزدن پس از اضافه کردن تدریجی روی اکسید و دمای ۵۰°C برای خشک شدن فیلم).



شکل ۴- توزیع عناصر موجود در نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید-روی اکسید حالت بهینه (۲٪ روی اکسید، حلال THF، ۱ h همزدن پس از اضافه کردن تدریجی روی اکسید و دمای ۵۰°C برای خشک شدن فیلم): (الف) کربن، (ب) کلر، (ج) روی و (د) اکسیژن.

نتیجه گیری

مطابق نتایج به دست آمده، بیشترین درصد سهم یا مشارکت عامل در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت به ترتیب متعلق به نوع حلال، روش اضافه کردن روی اکسید و درصد روی اکسید بوده است. بررسی معنی دار بودن اثر عوامل نشان داد، در روش S/N اثر سه عامل نوع حلال، روش اضافه کردن روی اکسید و مقدار روی اکسید در سطح اطمینان ۹۵٪ معنی دار بوده است. برای بررسی خاصیت ضدباکتری نانوکامپوزیت از دو نوع باکتری گرم مثبت و گرم منفی *استافیلوکوکوس اورئوس* و *اشرشیاکلی* در محیط کشت مولر هینتون آگار استفاده شد. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت تولید شده دارای خاصیت ضدباکتری بوده و باکتری گرم مثبت حساسیت بیشتری دارد. تصاویر SEM ثبت شده برای نانوکامپوزیت حالت بهینه، تحلیل EDX برای تعیین مقدار عناصر کربن، کلر، اکسیژن و روی موجود در نانوکامپوزیت و همچنین، نحوه توزیع این عناصر در نانوکامپوزیت مشخص کرد که ذرات روی اکسید به خوبی در تمام منطقه سطح فیلم توزیع شده و به شکل نقاطی درخشان دیده می شوند.

برای بهبود خواص مکانیکی و ضدباکتری PVC، تهیه نانوکامپوزیت های پلی وینیل کلرید-روی اکسید با در نظر گرفتن اثر پنج عامل (درصد روی اکسید، نوع حلال، روش اضافه کردن روی اکسید، دمای خشک شدن فیلم، مدت زمان همزدن پس از اضافه کردن روی اکسید) در سطوح مختلف با استفاده از روش تاگوچی و مطابق با آرایه متعامد L8 انجام شد.

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت تهیه شده بررسی و مقادیر به دست آمده برای استحکام کششی (دو مرتبه تکرار) فیلم های نانوکامپوزیتی به عنوان نتایج برای تجزیه و تحلیل داده ها با استفاده از روش S/N استفاده شد و حالت بهینه با شرایط زیر به دست آمد:

مقدار ۲٪ روی اکسید، حلال THF، روش اضافه کردن تدریجی روی اکسید، دمای ۵۰°C برای خشک شدن فیلم و مدت ۱ h همزدن پس از اضافه کردن روی اکسید.

مراجع

1. Sadat M. and Bakhshandeh G.R., Recycling of PVC Wasts, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 404-415, 2010.
2. Frounchi M., Dadbin S., Razavi J., and Jalali K., Synthesis of PVC Organosol Lacquers for Internal Metal Can Coatings, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **12**, 109-115, 1999.
3. Tamri Z., Navid Famili M.H., and Semsarzadeh M.A., Investigation of PVC and PVC/NBR Microporous Sheets and their Application in Production of Synthetic Paper, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **19**, 175-184, 2006.
4. Barikani M. and Mirmohammad G., Effect of Styrene and Maleic Anhydride Content on Compressive Strength of TDI Modified Closed Cell Rigid Crosslinked PVC Foam, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **10**, 83-89, 1997.
5. Rashidi B. and Gholshan Ebrahimi N., Study on Shape Memory of Poly(vinyl chloride)/Thermoplastic Polyester Urethane Blends, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **20**, 125-132, 2007.
6. Kazukauskas V., Kalendra V., Bumby C.W., Ludbrook B.M., and Kaiser A.B., Electrical Conductivity of Carbon Nanotubes and Polystyrene Ecomposites, *Phys. Stat. Sol. C*, **5**, 3172-3174, 2008.
7. Dwivedi P., Narvi S.S., and Tewari R.P., A Novel Ag/CS-PVC Nanomaterial with High Antimicrobial Properties: A Potential Self-Sterilizing Biomaterial, *Int. J. Sci. Res. Public.*, **2**, 1-5, 2012.
8. Sokhandani P., Babaluo A.A., Rezaei M. Shahrezaei M., Hasanzadeh A., Mehmandoust S.G., and Mehdizadeh R., Nanocomposites of PVC/TiO₂ Nanorods: Surface Tension and Mechanical Properties before and after UV Exposure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 3265-3272, 2013.
9. Pagacz J. and Pielichowski K., Preparation and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposites-A Review, *J. Vinyl Add. Technol.*, **15**, 61-76, 2009.
10. Seil J.T. and Webster T.J., Reduced *Staphylococcus aureus* Proliferation and Biofilm Formation on Zinc Oxide Nanoparticle PVC Composite Surfaces, *Acta Biomater.*, **7**, 2579-2584, 2011.
11. Geilich B.M. and Webster T.J., Reduced Adhesion of *Staphylococcus aureus* to ZnO/PVC Nanocomposites, *Int. J. Nanomedicine*, **8**, 1177-1184, 2013.
12. Thangadurai V. and Kopp P., Energy Storage Devices for Future Hybrid Electric Vehicles, *J. Power Sources*, **168**, 2-11, 2007.
13. Elashmawi I.S., Hakeem N.A., Marei L.K., and Hanna F.F., Structure and Performance of ZnO/PVC Nanocomposites, *Physica B*, **405**, 4163-4169, 2010.
14. Soderberg T.A., Sunzel B., Holm S., Elmros T., Hallmans G., and Sjoberg S., Antibacterial Effect of Zinc Oxide In Vitro, *Scand J. Plast. Reconstr. Hand Surg.*, **24**, 193-197, 1990.
15. Reddy K.M., Feris K., Bell J., Wingett D.G., Hanley C., and Punnoose A., Selective Toxicity of Zinc Oxide Nanoparticles to Prokaryotic and Eukaryotic Systems, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 213902-3, 2007.
16. Jones N., Ray B., Ranjit K.T., and Manna A.C., Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticle Suspensions on a Broad Spectrum of Microorganisms, *FEMS Microbiol. Lett.*, **279**, 71-76, 2008.
17. Mahapatra S.S. and Patnaik A., Study on Mechanical and Erosion wear Behavior of Hybrid Composites Using Taguchi Experimental Design Original Research Article, *Mater. Design*, **30**, 2791-2801, 2009.
18. Canel T.U., Kaya A., and Çelik B., Parameter Optimization of Nanosecond Laser for Microdrilling on PVC by Taguchi Method Original Research Article, *Optics Laser Technol.*, **44**, 2347-2353, 2012.
19. Hakimian E. and Sulong A.B., Analysis of War Page and Shrinkage Properties of Injection-Molded Micro Gears Polymer Composites Using Numerical Simulations Assisted by the Taguchi Method, *Mater. Design*, **42**, 62-71, 2012.
20. Hakimian E. and Sulong A.B., Analysis of Warpage and Shrinkage Properties of Injection-Molded Micro Gears Polymer Composites Using Numerical Simulation Assisted by the Taguchi Method, *Mater. Design*, **42**, 62-71, 2012.
21. Yoon K.Y., Byeon J.H., Park J.H., and Hwang J., Susceptibility Constants of *Escherichia coli* and *Bacillus Subtilis* to Silver and Copper Nanoparticles, *Int. Biodeteriorat. Biodegrad.*, **47**, 23-26, 2007.
22. Kim J.S., Ku K.E., Yu K.N., Kim J.H., Park S.J., and Lee H.J., Antimicrobial Effects of Silver Nanoparticles, *Nanomed-Nanotechnol.*, **3**, 95-101, 2007.

23. Feng Q., Wu J., Chen G., Cui F., and Kim T., and Kim J., A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater. Res.*, **52**, 662-628, 2000.
24. Sawai J. and Yoshikawa T., Quantitative Evaluation of Antifungal Activity of Metallic Oxide Powders (MgO, CaO and ZnO) by an Indirect Conductimetric assay, *J. Appl. Microbiol.*, **96**, 803-809, 2004.
25. Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., and Kim J.O., A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Biomed. Mater. Res.*, **52**, 662-668, 2000.