

تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز - TiO_2 و بررسی خواص فیزیکوشیمیایی و ضدباکتریایی آن

فاضل مهری^۱، مریم فربودی^{۱*}

^۱ گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۷/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۴/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۶/۱۳

چکیده در کار پژوهشی حاضر از پلی آنیلین (PANI) به عنوان پلیمر رسانا و از کربوکسی متیل سلولز (CMC) به علت دارا بودن خواص آنتی باکتریال و همچنین زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری مناسب، به عنوان بیوپلیمر استفاده شد. نانوذرات TiO_2 نیز به عنوان تقویت کننده خواص برای تهیه نانوکامپوزیت PANI- TiO_2 با درصد های وزنی مختلف در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده از بررسی خواص آنتی باکتریال نشان داد که نانوکامپوزیت ها با درصدهای وزنی بهینه دارای بیشترین اثرات ضدباکتریایی علیه هر دو گونه باکتری های گرم منفی و گرم مثبت هستند. نتایج به دست آمده از تست TGA حاکی از بهبود پایداری حرارتی نانوکامپوزیت نسبت به کربوکسی متیل سلولز خالص می باشد. تکنیکهای FTIR و SEM برای مشخص کردن ترکیب و ساختار نانوکامپوزیت، مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، کربوکسی متیل سلولز، دی اکسید تیتانیوم، آنتی باکتریال، نانوکامپوزیت.

Preparation of Polyaniline – Carboxymethyl Cellulose – TiO_2 hybrid nanocomposite and Investigation of its physicochemical and Antibacterial Properties

Fazel Mehri¹, Maryam Farbodi^{1*}

¹ Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran.

Abstract In the present research, polyaniline (PANI) was used as a conducting polymer and carboxymethyl cellulose (CMC) also used as a biopolymer because of its antibacterial property and also suitable biocompatibility. TiO_2 nanoparticles also was considered as a reinforcing agent to prepare PANI-CMC- TiO_2 nanocomposite with different weight rates. The obtained results from review of antibacterial property showed that nanocomposites with optimal weight percentages have the most antibacterial effects on both two different types of Gram-positive and Gram-negative bacteria. The obtained results from TGA tests also indicate promotion of thermal stability of nanocomposite in respect to pure CMC. Also, the FTIR and SEM techniques were used to characterize the composition and structure of nanocomposite.

Keywords: Polyaniline, Carboxymethyl Cellulose, TiO_2 , Antibacterial, Nanocomposites.

۱- مقدمه

امروزه با ظهور فناوری نانو (nanotechnology)، استفاده از نانومواد در ساختار پلیمرها به عنوان راهکار نوین جهت بهبود خواص مواد پلیمری مورد نظر است که می‌توان به تهیه نانوکامپوزیت‌های (nanocomposite) پلی‌آنیلین با اکسیدهای فلزی [۸]، کربن نانوتیوب [۹]، گرافیت [۱۰]، مونت موریلونیت [۱۱] و دی‌اکسید تیتانیوم [۱۲] اشاره نمود. برخی از این نانومواد به خصوص نانومواد غیرآلی در زمره عوامل آنتی‌باکتریال (antibacterial) با مقاومت باکتریایی و ثبات دمایی بسیار بالا نیز هستند که به کارگیری آنها در ساختار پلیمرها می‌تواند علاوه بر بهبود خواص مکانیکی پلیمر مورد نظر باعث القای خاصیت ضد باکتریایی و افزایش پایداری حرارتی در آن نیز گردد. از آن جمله این نانومواد می‌توان به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اشاره نمود که خاصیت آنتی‌باکتریال این نانوذرات در منابع به اثبات رسیده است.

به نظر می‌رسد تلفیق دو راهکار ارائه شده یعنی استفاده هم‌زمان از پلیمرهای عایق و نانوساختارهایی مانند دی‌اکسید تیتانیوم به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سه جزیی، با تقویت اثر یکدیگر می‌تواند در بهبود خواص مکانیکی و فرایندپذیری پلی‌آنیلین نتایج مطلوب‌تری به دنبال داشته باشد. بررسی منابع نشان می‌دهد گزارش‌های محدودی در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های هیبریدی سه جزیی از پلی‌آنیلین وجود دارد که با هدف بررسی خواص ضدخوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است. به عنوان مثال نانوکامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌آنیلین- پلی‌وینیل کلراید- اکسید روی و پلی‌آنیلین- اپوکسی - روی توسط اولاد و همکارانش تهیه و عملکرد آنها به عنوان روکش ضدخوردگی با ایجاد پوشش‌های لایه نازک بر روی کوپن آهن در محیط‌های خوردنده مختلف مورد بررسی قرار گرفت که نتایج به دست آمده حاکی از عملکرد بهتر روکش‌های سه جزیی هیبریدی در مقایسه با پلی‌آنیلین خالص بوده است [۱۳ و ۱۴].

از این‌رو در کار پژوهشی حاضر، به منظور بهبود خواص ضدباکتریایی، پایداری حرارتی و فرایندپذیری پلی‌آنیلین و با هدف گسترش دامنه کاربرد آن، برای اولین بار تهیه نانوکامپوزیت هیبرید (hybrid) سه‌تایی پلی‌آنیلین-

پلیمرهای رسانا از جمله پلی‌آنیلین دارای خواص جالب هدایت الکتریکی، اپتیکی و الکترواکتیویته می‌باشند. از جمله کاربردهای فراوان این پلیمرها و کامپوزیت‌های آن می‌توان به صنایع الکترونیک، صنایع هوا- فضا، صنایع نظامی، سنسورها، حفاظت کننده‌های الکترودی، جذب و انتقال عناصر سنگین و جذب رنگینه‌های آلی از محلول‌ها اشاره کرد. پلی‌آنیلین در حالت پروتونه شده دارای رسانایی خوبی بوده ولی دارای خواص مکانیکی و فرایندپذیری (قابلیت انحلال در حلال و قابلیت ذوب و قالب‌گیری) ضعیف می‌باشد که تقویت این خواص و همچنین خواص پایداری حرارتی این پلیمرها جهت گسترش کاربرد آنها در صنایع ذکر شده لازم و ضروری خواهد بود [۱ و ۲]. یکی از راهکارهای موجود جهت تقویت این خواص به‌ویژه خاصیت فرایندپذیری، تهیه کامپوزیت آن با پلیمرها و بیوپلیمرهای متداول، با خاصیت فرایندپذیری بالاست. به عنوان مثال تهیه کامپوزیت آن با پلیمرهایی چون اپوکسی [۳]، پلی‌استایرن [۴] و پلی‌وینیل کلراید [۵] گزارش شده است.

کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین- پلیمرهای زیستی^۱ کلاس جدیدی از مواد پلیمری پیشرفته با خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد هستند که بیشتر با هدف به‌کارگیری در ساخت حسگرهای زیستی^۲ تهیه می‌شوند که در این راستا می‌توان به تهیه کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین با کربوکسی متیل سلولز [۶] و کیتوسان [۷] اشاره نمود.

از بین پلیمرهای زیستی، سلولز فراوان‌ترین پلیمرزیستی موجود در طبیعت است. سهولت تولید، قیمت کم، زیست تخریب‌پذیری بالا، عدم سمیت و غیره موجب توجه روزافزون به این پلیمرزیستی شده است. کربوکسی متیل سلولز یکی از مشتقات سلولز بوده و پلیمری خطی و محلول در آب می‌باشد و توانایی تشکیل فیلم‌های پایدار، شفاف، پیوسته و یکنواخت را دارد. مطالعات متعددی بر روی ویژگی‌های فیلم‌های حاصل از کربوکسی متیل سلولز انجام شده است. از جمله می‌توان به تولید هیدروژل حاوی نانو ذرات فلز برای کاربرد های زیست پزشکی به خصوص پانسمان زخم اشاره نمود.

^۱ biosensors^۲ biopolymers

تراز شده به قطر ۱۰ سانتی متر ریخته و پس از تبخیر حلال مورد نظر و خشک شدن کامل، فیلم مربوطه از پلیت جدا گردید.

۲-۴- سنتز نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم

۰/۵۴۹ گرم (۹۹٪ وزنی) از کربوکسی متیل سلولز، در ۴۰ سی سی اسید کلریدریک ۰/۲ مولار حل شد و سپس به آن ۱٪ وزنی معادل با ۰/۰۰۶ گرم نانوذرات دی اکسید تیتانیوم اضافه گردید و مطابق روش کار بخش (۲-۲) سنتز نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز - دی اکسید تیتانیوم انجام گرفت. برای سنتز ۳٪ و ۵٪ وزنی دی اکسید تیتانیوم نیز به ترتیب ۹۷٪ و ۹۵٪ وزنی برابر با ۰/۵۸۲ و ۰/۵۷۷ گرم کربوکسی متیل سلولز مورد استفاده قرار گرفت و نمونه های حاوی ۱٪ و ۳٪ و ۵٪ وزنی دی اکسید تیتانیوم به همراه کربوکسی متیل سلولز به دست آمد. نمونه های سنتز شده با شماره های ۱۴، ۱۵ و ۱۶ در جدول (۱) آورده شده است.

جدول ۱. درصد وزنی نمونه های سنتز شده کامپوزیت ها و

نانوکامپوزیت ها

شماره نمونه	دی اکسید تیتانیوم %	پلی آنیلین %	کربوکسی متیل سلولز %
۱	-	-	۱۰۰
۲	-	۱۰	۹۰
۳	-	۲۰	۸۰
۴	-	۳۰	۷۰
۵	۱	۲۹	۷۰
۶	۳	۲۷	۷۰
۷	۵	۲۵	۷۰
۸	۱	۱۹	۸۰
۹	۳	۱۷	۸۰
۱۰	۵	۱۵	۸۰
۱۱	۱	۹	۹۰
۱۲	۳	۷	۹۰
۱۳	۵	۵	۹۰
۱۴	۱	-	۹۹
۱۵	۳	-	۹۷
۱۶	۵	-	۹۵

کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم با درصدهای وزنی مختلف انجام شد و خواص ضدباکتریایی، مورفولوژیکی و فیزیکوشیمیایی آن بررسی و با خواص کربوکسی متیل سلولز خالص، کامپوزیت پلی آنیلین- کربوکسی متیل سلولز و نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم با درصدهای وزنی مشابه، مقایسه گردید.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی

دی اکسید تیتانیوم، کربوکسی متیل سلولز، آمونیوم پرسولفات، اسید کلریدریک ۳۷٪ همه موارد فوق در گرید آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک (Merck) تهیه شده اند. پلی آنیلین مطابق روش کار ارائه شده توسط میرمحسنی و همکارانش تهیه گردید [۴]. باکتری اشرشیا کلی (۱۳۹۹ ATCC) و باکتری استافیلو کوکوس اورئوس (۲۹۲۱۳ ATCC) برای تست آنتی باکتریال به کار گرفته شد.

۲-۲- سنتز کامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز

برای تهیه کامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز با نسبت وزنی ۹۰ درصد به ۱۰ درصد، ۰/۵۴۹ گرم کربوکسی متیل سلولز (۹۰ درصد وزنی) در ۴۰ سی سی اسید کلریدریک ۰/۲ مولار به مدت یک ساعت توسط همزن مغناطیسی حل گردید. سپس ۰/۰۶ گرم (۱۰٪ وزنی) پلی آنیلین آماده به محلول اضافه و سپس در حمام اولتراسونیک مدل Lbs۲ شرکت FALC به مدت ۱۰ دقیقه قرار داده شد و نیم ساعت دیگر در روی همزن مغناطیسی هم زده شد. از روش فوق جهت سنتز کامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز با درصد وزنی ۸۰٪ به ۲۰٪ و ۷۰٪ به ۳۰٪ استفاده گردید و فقط مقدار مواد اولیه متناسب با درصدهای وزنی جدید تغییر داده شد. نمونه های سنتز شده با شماره های ۲، ۳ و ۴ در جدول (۱) آورده شده است. سنتز پلی آنیلین خالص به روش فوق و در غیاب کربوکسی متیل سلولز انجام گرفت.

۲-۳- تهیه فیلم کامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز

پس از تهیه کامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز مطابق بخش (۲-۲)، محلول های به دست آمده در داخل پلیت

ساتی متر ریخته شده و در دمای محیط قرار گرفت و پس از تبخیر حلال، فیلم نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز - دی اکسید تیتانیوم از پلیت جدا گردید.

۲-۸- بررسی خواص

جهت ثبت طیف‌های FT-IR از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Tensor 27 -Bruker استفاده شد. جهت مطالعه موفولوژی سطح نانوکامپوزیت، میکروسکوپ الکترون روبشی مدل Vegall شرکت Tescan مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز ترموگراویمتری برای نمونه به وسیله دستگاه TGA مدل PL- شرکت Polymer Laboratories آلمان انجام شد. برای استریل کردن از دستگاه اتوکلاو مدل Tomy-SX700-، ساخت کشور آلمان و همچنین برای قرار دادن باکتری‌ها در شرایط مناسب از دستگاه انکوباتور مدل Innova-CO170-، ساخت کشور آلمان استفاده گردید.

۲-۹- روش تست آنتی‌باکتریال پلیمرهای سنتزی

بررسی تأثیرات ضد میکروبی نمونه‌های سنتزی علیه باکتری‌های گرم مثبت بیماری‌زا (*S. aureus* یا استافیلوکوک) و نیز گرم منفی بیماری‌زا (*E. coli* یا اشرشیاکلی) با استفاده از دو روش مختلف انجام شد.

۲-۹-۱- تست آنتی‌باکتریال به روش شمارش میکروبی

در این روش نیز سوسپانسیون میکروبی *S. aureus* ۲۵۹۲۳ ATCC و *E. coli* PTCC۱۳۳۸ مطابق نیم مک‌فارلند تهیه گردید و سپس سطح پلیمرها با الکل ۷۰ درصد ضد عفونی و پس از خشک شدن به مقدار ۲۰۰ میکرولیتر از باکتری‌های موجود به صورت قطره روی پلیمر قرار داده و در ۳۷ درجه سانتی‌گراد و در محیط مرطوب نگهداری شد و پس از ۲۴ ساعت قطره باکتری برداشته شده و در نوترینت (nutrient agar) کشت گردید (۶۱۰۰۳۷، Lioflichem) و شمارش میکروبی انجام گرفت. نوترینت آگار محیط کشت جامدی است که دارای پیتون، عصاره گوشت و مخمر آن، آگار، سدیم کلراید، آب مقطر و pH خنثی در دمای محیط می‌باشد.

۲-۵- تهیه فیلم کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم محلول نانوکامپوزیت‌های کربوکسی متیل سلولز - دی اکسید تیتانیوم به دست آمده در بخش (۲-۴) را در پلیتی به قطر ۱۰ سانتی‌متر که قبلاً تراز شده، ریخته و در دمای محیط، پس از تبخیر حلال و خشک شدن کامل، فیلم‌های مربوطه از پلیت جدا گردید.

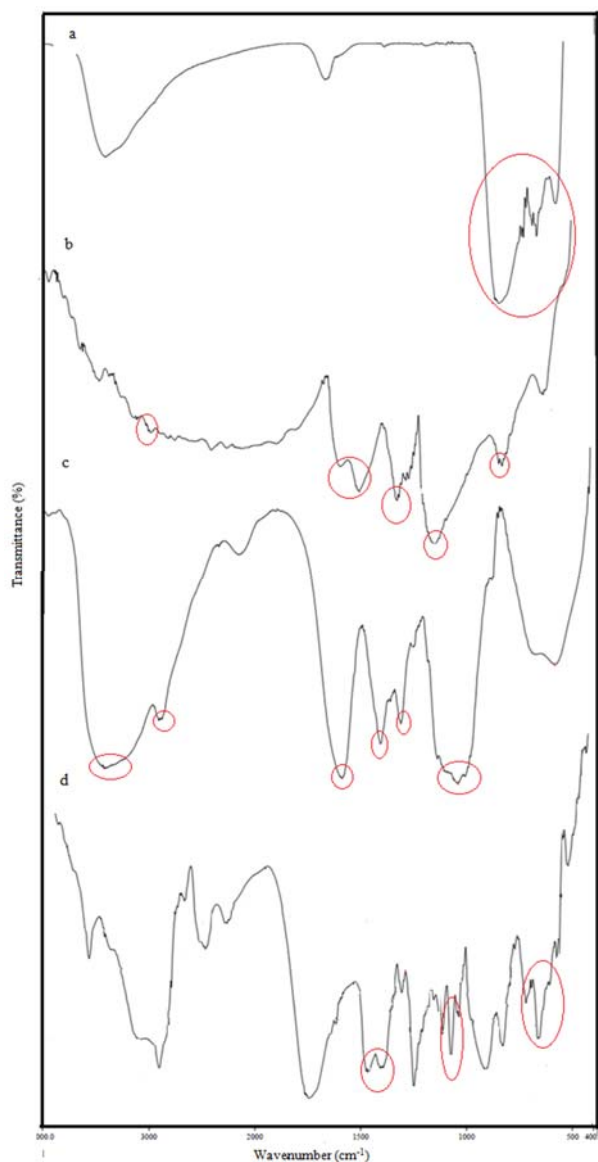
۲-۶- سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم

در این سنتز، مقدار ۰/۹۰٪، ۰/۸۰٪ و ۰/۷۰٪ کربوکسی متیل سلولز معادل با ۰/۵۴، ۰/۴۸ و ۰/۴۲ گرم را در ۴۰ سی سی اسید کلریدریک ۰/۲ مولار در روی هم‌زن مغناطیسی حل شد و سپس پلی آنیلین سنتز شده به مقدار ۰/۰۵۴، ۰/۱۱۵ و ۰/۱۶۵ گرم به ترتیب برای تهیه ۰/۹٪ وزنی و ۰/۱۹٪ وزنی و ۰/۲۹٪ پلی آنیلین به محلول اضافه گردید. پس از افزایش ۰/۱٪ وزنی (۰/۰۰۶ گرم) دی اکسید تیتانیوم، به مدت یک ساعت دیگر هم‌زده شد و سپس جهت پخش ذرات در محلول ۱۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. برای تهیه نانوکامپوزیت با ۰/۳٪ وزنی دی اکسید تیتانیوم (۰/۰۱۸ گرم) از پلی آنیلین سنتز شده، مقادیر متناسب برای تهیه ۰/۷٪، ۰/۱۷٪ و ۰/۲۷٪ پلی آنیلین نسبت به کربوکسی متیل سلولز با توجه به روش کارفوق به محلول اضافه گردید.

همچنین برای تهیه نانوکامپوزیت با ۰/۵٪ وزنی دی اکسید تیتانیوم (۰/۰۳ گرم) نسبت به کربوکسی متیل سلولز، از پلی آنیلین سنتز شده مقادیر متناسب برای تهیه ۰/۵٪، ۰/۱۵٪ و ۰/۲۵٪ وزنی پلی آنیلین معادل با ۰/۰۳، ۰/۰۹ و ۰/۱۵ گرم به محلول اضافه گردید. نمونه‌های سنتز شده با شماره‌های ۵، ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۱۱، ۱۲ و ۱۳ در جدول (۱) آورده شده است.

۲-۷- تهیه فیلم نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم

نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز - دی اکسید تیتانیوم تهیه شده مطابق با بخش (۲-۶) با درصدهای وزنی مختلف از اجزای تشکیل دهنده، در پلیت به قطر ۱۰



شکل ۱. (a) طیف FT-IR حاصل از دی اکسید تیتانیوم، (b) طیف FT-IR پلی آنیلین خالص، (c) طیف FT-IR پودر خالص CMC و (d) طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین-کربوکسی متیل سلولز-دی اکسید تیتانیوم.

۳-۱-۲ طیف FT-IR پلی آنیلین

در طیف FT-IR پلی آنیلین (شکل ۱-ب)، ارتعاش کششی پیوند C---H آروماتیک در حوالی 2930 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند C---N در 1293 cm^{-1} و ارتعاش خمشی پیوند C---H در حدود 1120 cm^{-1} مشاهده می شود که از ویژگی های پلی آنیلین خالص می باشد. پیک های جذبی در 800 cm^{-1} از ویژگی های پاراجانشینی حلقه آروماتیک است که نشان دهنده تشکیل پلیمر می باشد. باندهای جذبی در 1635 و 3400 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل نسبت داده می شود [۱۵].

۲-۹-۲- تست آنتی باکتریال با استفاده از ماده رنگی Resazurin

در این روش ابتدا مقدار ۱۰۰ میلی لیتر محیط کشت نوترینت براث (nutrient broth) با مقدار یک حبه از ماده چاهک های کشت ۲CC پخش شد. نوترینت براث دارای همان ترکیب نوترینت آگار بوده، فقط فاقد آگار می باشد. هر کدام از پلیمرها به اندازه پوشش سطحی اضافه شد. سپس در هر چاهک نیم مک فارلند باکتری اضافه گردید. در صورت رشد باکتری ماده Resazurin رنگ آبی خود را در اثر فعالیت آنزیم احیاءکننده باکتری به نام نیکوتین امید آدنین دی نوکلئوتید (Nicotinamide adenine dinucleotide.) از دست خواهند داد. اگر رنگ آبی حفظ شود به منزله وجود خاصیت ضدباکتریایی است یعنی باکتری رشد نکرده است. پس از انکوبه کردن در دمای 37 درجه سانتی گراد و به مدت ۲۴ ساعت، از طریق اسپکترومتری (OD = Optical density) نمونه ها اندازه گیری و نمودار مربوطه ترسیم شد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی طیف های FT-IR

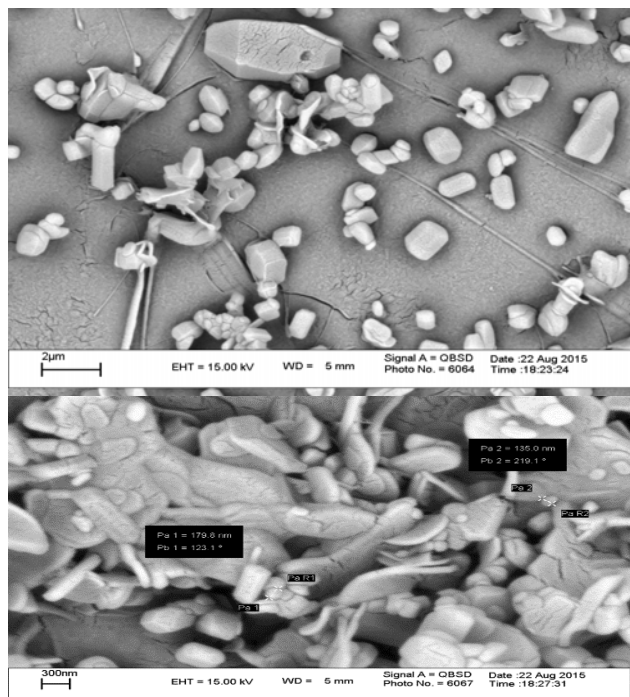
۳-۱-۱- بررسی طیف TiO_2

در طیف FT-IR (شکل ۱-ا) دی اکسید تیتانیوم، ارتعاش کششی پیوند Ti---O در شبکه دی اکسید تیتانیوم، در حوالی $500-800\text{ cm}^{-1}$ قابل رویت است. پیک مورد مشاهده در 1635 و 3400 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل نسبت داده می شود [۱۵].

مطابق جدول پیک جذبی در محدوده $600-530 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش Ti---O در شبکه دی اکسید تیتانیوم می باشد. همچنین باندهای جذبی در حوالی 1470 cm^{-1} مربوط به حلقه های بنزوئیدی و کینوئیدی بوده و از پیک های شاخص پلی آنیلین می باشد. در نهایت پیک جذبی قابل مشاهده در 1100 cm^{-1} مربوط به پیک جذبی ارتعاش کششی گروه CH---O---CH مربوط به متیل سلولز است. نتایج به دست آمده نشان می دهد سه جزء تشکیل دهنده نانوکامپوزیت به صورت سازگار در ساختار نانوکامپوزیت حضور دارند.

۲-۳- نتایج حاصل از تست SEM

در تصاویر SEM به دست آمده (شکل ۲) پخش ذرات دی اکسید تیتانیوم با ابعاد $180-135$ نانومتر در ساختار سطحی نانوکامپوزیت (نمونه ۷) قابل مشاهده می باشد. پلی آنیلین و کربوکسی متیل سلولز ماتریکس پلیمری نانوکامپوزیت هستند که به دلیل آمیختگی یکنواخت، مرز بین دو پلیمر قابل تشخیص نیست.



شکل ۲. تصویر SEM نانوکامپوزیت پلی آنیلین-کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم (نمونه ۷) با بزرگنمایی ۲ میکرومتر و ۳۰۰ نانومتر.

۱۴۹۰ و 1570 cm^{-1} مربوط به حلقه های بنزوئیدی و کینوئیدی می باشد [۱۳].

۳-۱-۳- طیف FT-IR کربوکسی متیل سلولز

در شکل (۱-۳) باند جذبی گسترده در حوالی 3430 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه O---H مربوط است. پیک در حوالی 2900 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه C---H نسبت داده می شود. حضور پیک جذبی در 1600 cm^{-1} مویید وجود گروه های کربوکسیل می باشد. باندهای جذبی در 1300 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش گروه متیل و ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل مربوط است. باند جذبی در حوالی 1050 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه CH---O---CH نسبت داده می شود [۱۶].

۳-۱-۴- طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین -

کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم

طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم (نمونه ۷) در شکل (۱-۴) نشان داده شده است. آنالیز طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم با در نظر گرفتن پیک های شاخص برای اجزای سازنده نانوکامپوزیت در جدول (۲) آورده شده است.

جدول ۲. آنالیز طیف FT-IR نانوکامپوزیت پلی آنیلین-کربوکسی متیل

سلولز- دی اکسید تیتانیوم (نمونه ۷).

مکانیسم	اعداد موجی cm^{-1}
پیک جذبی مربوط به ارتعاش Ti-O	۵۳۰-۶۰۰
مربوط به حلقه های بنزوئیدی و کینوئیدی	۱۴۰۰-۱۴۷۰
پیک جذبی ارتعاش کششی گروه CH-O-CH کربوکسی متیل سلولز	۱۱۰۰

۳-۳- نتایج حاصل از بررسی خواص آنتی‌باکتریال

۳-۳-۱- نتیجه بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال با روش

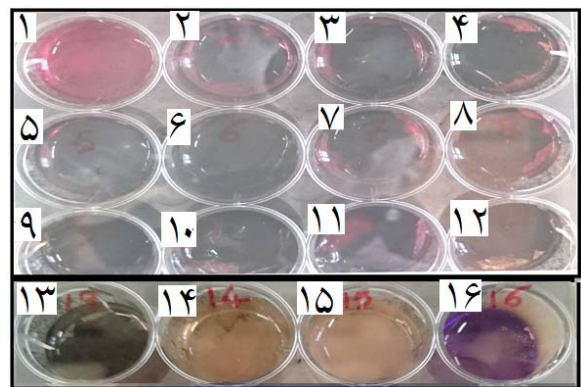
دیسک دیفیوژن

نتیجه این تست نشان داد که هیچ‌گونه ماده آنتی‌باکتریال از هیچ یک از پلیمرها به محیط اطراف آزاد نشده و حتی باکتری‌ها در نزدیک‌ترین محل به دیسک‌ها رشد نمودند. با وجود این‌که روش دیسک دیفیوژن یک روش استاندارد برای تست آنتی‌میکروبی است اما در صورتی که ماده ضد میکروبی نتواند به محیط کشت، نشت یابد این آزمایش جوابگو نخواهد بود. این آزمایش موقعی به کار می‌رود که مواد ضدباکتری بتوانند از پلیمرهای مورد آزمایش به اطراف انتشار یابند و در این تست هیچ‌گونه انتشار مواد ضد میکروبی از پلیمرها به داخل محیط کشت وجود نداشت.

۳-۳-۲- نتیجه بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال با استفاده از

ماده رنگی Resazurin

در روش دوم از ماده آبی رنگ Resazurin استفاده شد. طبق شکل (۳) نمونه‌های شماره ۵ تا ۱۰ که مربوط به فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌آیلین - کربوکسی متیل سلولز - دی‌اکسید تیتانیوم (دارای ۸۰٪ وزنی یا بیشتر کربوکسی متیل سلولز) است و همچنین نمونه ۱۶ (کربوکسی متیل سلولز ۹۵٪ - دی‌اکسید تیتانیوم ۵٪) بودند، در مقابل باکتری اشرشیاکلی بیشترین کشندگی را داشتند چون رنگ آبی خود را حفظ کرده و ماده رنگی Resazurin بدون احیا باقی مانده است.



شکل ۳. روش کشت در کنار Resazurin نمونه‌های ۱-۴ و ۱۱-۱۵

اثرات ضد باکتریایی اشرشیاکلی نشان نداد و نمونه‌های ۵-۱۰ و ۱۶ بیشترین کشندگی را داشتند.

ولی نمونه‌های دیگر که شامل نمونه‌های ۱-۴ و ۱۱-۱۵ می‌باشند اثرات ضدباکتریایی نسبت به اشرشیاکلی نشان نداد و رنگ آبی خود را حفظ نکرده و تغییر رنگ دادند. البته در برخی موارد به علت تیره بودن رنگ نمونه‌های پلیمری، تغییر رنگ ایجاد شده و به صورت چشمی قبل رویت نبود به همین دلیل با استفاده از اسپکتروفوتومتری تغییر رنگ Resazurin ارزیابی و نتیجه به صورت نمودار آورده شده است. از آنتی‌بیوتیک آمپی‌سیلین برای کنترل منفی و نیز کنترل مثبت بدون افزودن پلیمر استفاده شد.

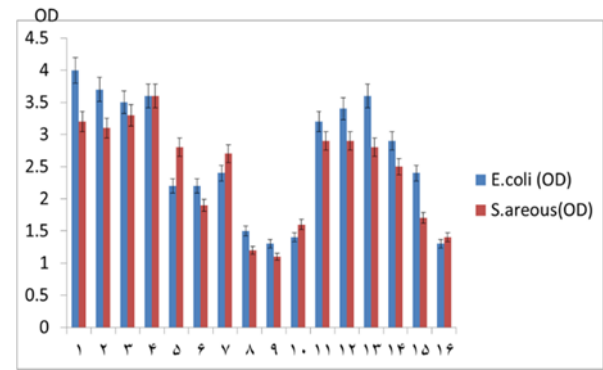
در واقع ماده آبی رنگ Resazurin فقط برای باکتری‌های گرم منفی به کار می‌رود و تغییر رنگ حاصل فقط در مقابل باکتری‌های گرم منفی می‌باشد. پس در نتیجه چون پلیت‌های ۵-۱۰ و ۱۶ در مقابل اشرشیاکلی خاصیت ضدباکتریایی دارند رنگ آبی از بین نرفته ولی در پلیت‌های ۱-۴ و ۱۱-۱۵ چون در مقابل اشرشیاکلی خاصیت ضدباکتریایی ندارند رنگ آبی از بین رفته است. برای اطمینان از نتایج حاصل، آزمایش اسپکتروفوتومتری نیز انجام و نمودار (۱) ترسیم گردید. مشخص است که داده‌های نمودار نیز نتایج فوق را تایید نموده و نشان می‌دهد نمونه‌های ۵-۱۰ و ۱۶ دارای بیشترین اثرات ضد باکتریایی هستند. همچنین مطابق این نمودار نمونه‌های ۸، ۹، ۱۰ و ۱۶ دارای بیشترین اثرات ضدباکتریایی نسبت به هر دو باکتری اشرشیاکلی و استافیلوکوک می‌باشند. همچنین با توجه به نمودار (۱) می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اثرات ضد باکتریایی بر روی باکتری استافیلوکوک موثرتر بوده است. این نتیجه با نتایج سایر محققین همسو می‌باشد. هر چند مکانیسم دقیقی برای توجیه اثرات ضدباکتریایی نانوذرات ارائه نشده است، با این وجود، مکانیسم مطرح در مورد اثر ضدباکتریایی دی‌اکسیدتیتانیوم، پراکسیداسیون ترکیبات فسفولیپیدی چند حلقه‌ای غشا باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوکوک می‌باشد. در نتیجه این عمل یکپارچگی غشا سلولی کاهش یافته و با ایجاد اختلال در فعالیت‌های حیاتی سلول، مرگ سلول را به دنبال خواهد داشت. در نتیجه به نظر می‌رسد باکتری اشرشیاکلی از غشا لیپیدی مقاومتری نسبت به استافیلوکوک برخوردار است [۱۷].



شکل ۵. کشت پلیت آگار و شمارش میکروبی. نمونه‌های ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۱۵ و ۱۶ دارای اثرات ضد باکتریایی شدید بوده و جمعیت میکروبی استافیلوکوک را در مقایسه با کنترل کاهش داده است.

همچنین در منابع اثر ضدباکتریایی پلی‌آنیلین از طریق واکنش عامل دوپه‌کننده اسیدهایی که بر روی زنجیره پلیمر قرار دارد، با باکتری یا از طریق احتمال وجود برهمکنش الکترواستاتیکی بین ماکرومولکول‌های PANI و باکتری توضیح داده شده است [۱۸].

طبق نتایج به دست آمده در مطالعه حاضر زمانی که مجموع درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم و پلی‌آنیلین در ترکیب نانوکامپوزیت ۲۰٪ یا بیش از آن باشد، خاصیت ضد باکتریایی قوی علیه هر دو نوع باکتری گرم مثبت *S.aureus* و گرم منفی *E.coli* در نانوکامپوزیت ایجاد می‌شود. در عدم حضور پلی‌آنیلین حداقل درصد وزنی دی‌اکسید تیتانیوم برای ایجاد خاصیت ضدباکتریایی علیه باکتری گرم مثبت *S.aureus* و گرم منفی *E.coli* پنج درصد وزنی می‌باشد. پیوند محکم نانوذرات به لایه خارجی باکتری گرم مثبت *S.aureus* و گرم منفی *E.coli* موجب مهار فعالیت انتقالی، مهار دهیدروژناسیون، مهار آنزیم‌های پری‌پلاسمیک (آنزیم‌های موجود در فضای بین غشای پلاسمایی و دیواره سلولی باکتری) و لیز شدن سلول باکتری در محیط کشت *S.aureus* و *E.coli* و سرانجام مهار RNA, DNA و مهار سنتز پروتئین می‌گردد [۱۷].

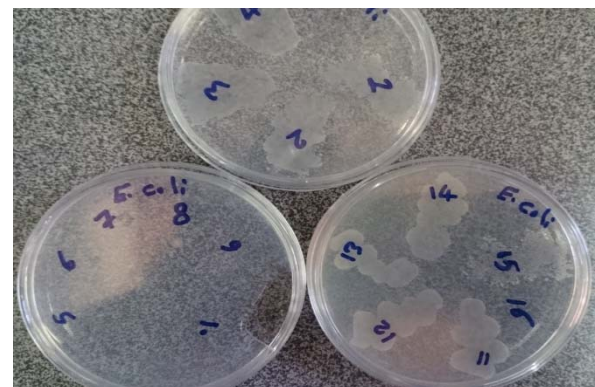


نمودار ۱. تاثیر ضد باکتریایی نمونه‌های مورد مطالعه.

۳-۳-۳- نتیجه بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال با روش

شمارش میکروبی

همچنین به منظور اطمینان از نتیجه اسپکتروفتومتری و تعیین میزان آنتی‌باکتریالی، از هر کدام از چاهک‌های پلیت بالا با استفاده از سوآپ میکروبیولوژی و پس از ۲۴ ساعت قطره باکتری برداشته شده و در نوترینت آگار کشت و شمارش میکروبی انجام گرفت. نمونه شماره ۵-۱۰ و ۱۶ کاملاً عاری از باکتری اشرشیکلائی بود. اما در نمونه‌های ۱-۴ و ۱۱-۱۵ جمعیت این باکتری کاهش پیدا نکرده بود. نتایج کشت پلیت اشرشیکلائی در (شکل ۴) نشان داده شده است. همچنین نتایج این تست در مورد باکتری استافیلوکوک (شکل ۵) نشان داد که نمونه‌های ۶، ۸، ۹، ۱۰، ۱۵ و ۱۶ دارای اثرات ضدباکتریایی شدید بوده و جمعیت میکروبی استافیلوکوک را در مقایسه با کنترل کاهش داده است.



شکل ۴. کشت پلیت آگار و شمارش میکروبی. نمونه‌های ۵-۱۰ و ۱۶ دارای اثرات ضد میکروبی اشرشیکلائی بوده و جمعیت میکروبی را در مقایسه با کنترل به شدت پس از ۲۴ ساعت کاهش داده است.

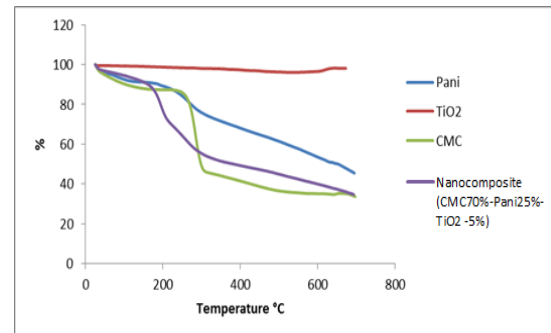
تخریب مشابه پلیمرهای خالص کربوکسی متیل سلولز و پلی آنیلین بوده و حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به مقدار جزئی باعث بهبود پایداری حرارتی آن در این محدوده شده است. در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی گراد تخریب کربوکسی متیل سلولز و پلی آنیلین باعث افت وزنی نسبتاً شدید نانوکامپوزیت می شود (حدود ۳۰ درصد). در حالی که از دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به بعد الگوی تخریب نانوکامپوزیت به علت داشتن درصد وزنی بالا از کربوکسی متیل سلولز مشابه نمودار TGA مربوط به کربوکسی متیل سلولز می باشد که حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و پلی آنیلین باعث بهبود آن نسبت به کربوکسی متیل سلولز خالص شده است.

۴- نتیجه گیری

۱. به منظور بهبود خواص فیزیکوشیمیایی و آنتی باکتریایی پلی آنیلین اقدام به تهیه نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم شد. تهیه نانوکامپوزیت فوق از طریق اضافه کردن پلی آنیلین و دی اکسید تیتانیوم به محلول کربوکسی متیل سلولز انجام گردید.
۲. به منظور بررسی تأثیر اجزای سازنده نانوکامپوزیت در خواص فیزیکوشیمیایی و آنتی باکتریایی آن از درصدهای وزنی مختلف پلی آنیلین، کربوکسی متیل سلولز و دی اکسید تیتانیوم بهره گرفته شد.
۳. با بررسی طیف FTIR به دست آمده برای نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم و مقایسه آن با طیف های FTIR اجزای خالص سازنده نانوکامپوزیت مشخص شد که پیک های شاخص اجزای سازنده خالص، در طیف نانوکامپوزیت قابل شناسایی می باشد و این امر نشان از سازگاری اجزای سازنده نانوکامپوزیت دارد.
۴. نتایج به دست آمده از تست های TGA نشان داد که حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و پلی آنیلین در ساختار نانوکامپوزیت پلی آنیلین - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم، باعث بهبود پایداری حرارتی آن نسبت به کربوکسی متیل سلولز خالص شده است.
۵. تصاویر SEM به دست آمده از نانوکامپوزیت - کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم نشان می دهد که نانوذرات

۳-۴- بررسی پایداری حرارتی با استفاده از آنالیز TGA

به منظور بررسی پایداری حرارتی نانوکامپوزیت پلی آنیلین- کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم (نمونه ۷)، تست TGA در مورد آن انجام و با نتایج به دست آمده از آنالیز TGA برای پودر خالص کربوکسی متیل سلولز، پلی آنیلین خالص و دی اکسید تیتانیوم مقایسه گردید.



نمودار ۲. بررسی پایداری حرارتی با استفاده از آنالیز TGA.

- از بررسی منحنی های ترموگراویمتری (نمودار ۲) نتایج زیر حاصل می شود:
۱. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از پایداری حرارتی بسیار بالایی برخوردار بوده و ساختار آنها دستخوش تخریب نمی گردد.
 ۲. نمودار TGA پلی آنیلین یک افت وزنی بین دمای ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سانتی گراد وجود دارد که می تواند به حذف آب یا خروج عامل دوپه کننده یا حلال نسبت داده شود. افت وزنی در حوالی ۲۵۰ درجه سانتی گراد و بالاتر را نیز می توان به تخریب ساختار پلیمر نسبت داد.
 ۳. در نمودار TGA کربوکسی متیل سلولز یک افت وزنی ملایم تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد وجود دارد که می تواند به حذف آب یا خروج حلال نسبت داده شود. در این محدوده حدود ۱۵ درصد وزن اولیه پلیمر از بین می رود. افت وزنی شدید در حوالی ۳۰۰ درجه سانتی گراد (حدود ۴۰ درصد) و دماهای بالاتر را نیز می توان به تخریب ساختار پلیمر نسبت داد.
 ۴. مقایسه TGA نانوکامپوزیت پلی آنیلین-کربوکسی متیل سلولز- دی اکسید تیتانیوم (نمونه ۷)، با نمودار TGA گونه های خالص کربوکسی متیل سلولز، دی اکسید تیتانیوم و پلی آنیلین نشان می دهد که تا حوالی دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد الگوی

10. Bourdo, SE., Viswanathan, T., Graphite/Polyaniline (GP) composites: *Synthesis and characterization*, *Carbon*, 2005, 43, 2983–2988.
11. Srivastav, N., Singh, Y., Singh, R.A., Preparation of intercalated polyaniline/clay nanocomposite and its exfoliation exhibiting dendritic structure, *Bull. Mater. Sci*, 2011, 34, 635–638.
۱۲. سعادت‌مند، م.م.، یزدانشناس، م.ا.، رضایی زارچی، س.، یوسفی تلوری، ب.، نگهداری، م. خاصیت ضد میکروبی نانو کامپوزیت TiO₂-کیتوزان و به کارگیری آن روی گاز استریل بیمارستانی مجله علوم آزمایشگاهی، ۱۳۹۱، شماره ۱، 72-59.
13. Olad, A., Nosrati, R., Preparation and corrosion resistance of nanostructured PVC/ZnO–polyaniline hybrid coating, *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76, 113–118.
14. Olad, A., Barati, M., Behboudi, S., Preparation of PANI/epoxy/Zn nanocomposite using Zn nanoparticles and epoxy resin as additives and investigation of its corrosion protection behavior on iron, *Progress in Organic Coatings*, 2012, 74, 221– 227.
15. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons: New York, 1986.
16. Saputra, A. H., Qadhayna, L., Pitaloka, A. B., Antibacterial proper ties of polyaniline-silver films, International, *Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2014, 5, 36-40.
17. Barzgar, F., Javid, A., Rezaei Zarchi, S., *Journal of Shaheed Sadoughi University of Medical Sciences*, 2010, 18, 39-45.
18. Kucekova, Z., kasparkova, V., Humpelicek, p., Serckava, P., Antibacterial proper ties of polyaniline-silver films, *chemical papers*, 2013, 67, 1103-1108.

دی‌اکسید تیتانیوم با ابعاد ۱۸۰-۱۳۵ نانومتر در ساختار سطحی نانوکامپوزیت قابل تشخیص می‌باشد.

۶. بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین - کربوکسی متیل سلولز - دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز - دی‌اکسید تیتانیوم و همچنین کامپوزیت پلی‌آنیلین - کربوکسی متیل سلولز نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین - کربوکسی متیل سلولز - دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز - دی‌اکسید تیتانیوم در مقابل باکتری بیماری‌زای اشرشیاکلی و استافیلوکوک بیشترین کشندگی میکروبی را دارند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که اثرات ضد باکتریایی بر روی باکتری استافیلوکوک موثرتر بوده است.

مراجع

1. Araujo, JR., Adamo, CB., Costae, Silva MV., De Paoli, MA., Antistatic-reinforced biocomposites of polyamide-6 and polyaniline-coated curauá fibers prepared on a pilot plant scale, *Polymer Composites*, 2013, 34, 1081–1090.
2. Nooshabadi, MS., Ghoreishi, SM., Behpour M., Electropolymerized polyaniline coating on aluminum alloy 3004 and their corrosion protection performance, *Electrochim. Acta*, 2009, 54, 6989-6995.
3. Tsotra, P., Friedrich, K., Thermal, mechanical, and electrical properties of epoxy resin/polyaniline-dodecyl benzene sulfonic acid blends *Synthetic Metals*, 2004, 143, 237–242.
4. Mirmohseni, A., Oladegaragoze, A., Farbodi, M., Synthesis and characterization of processable conducting polyaniline/polystyrene composite, *Iranian Polymer Journal*, 2008, 17, 135-140.
5. Asma, B., Afzal, M., Akhtar J., Nadeema, M., Hassan, M.M., Dielectric and impedance studies of DBSA doped polyaniline/PVC composites, *Current Applied Physics*, 2010, 10, 601–606.
6. Barik, A., Solanki, P.R., Kaushik, A., Ali, A., Pandey, M.K., Kim, C.G., Malhotra, B.D., Polyaniline–Carboxymethyl Cellulose Nanocomposite for Cholesterol Detection, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2010, 10, 1–10.
7. Yavuz, A.G., Uygun, A., Bhethanabotla, V.R., Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization *Carbohydrate Polymers*, 2009, 75, 448–453.
8. He, Z., Xiong, L., Liu, W., Wu, X., Chen, S., Synthesis and electrochemical properties of SnO₂-polyaniline composite, *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15, 214-217.
9. Wu, T., Lin, Y., Doped polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites: preparation, characterization and properties, *Polymer*, 2006, 47, 3576–3582.