

اثر ضدباکتری نانوالیاف کربن حاوی نانوذرات نقره

مسعود هاشمی

چکیده

نانوذرات نقره در نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل (PAN) قرار داده شدند و نانوالیاف کربن توسط عمل آهکی شدن در فرایند سه مرحله‌ای آسان بدست آمد. مرحله اول شامل تبدیل یون‌های نقره به نانوذرات نقره فلزی، از طریق کاهش نیترات نقره با محلول رقیق پلی‌اکریلونیتریل می‌باشد. مرحله دوم شامل الکتروریسی محلول غلیظ پلی‌اکریلونیتریل حاوی نانوذرات نقره، و بنابراین کسب نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل حاوی نانوذرات نقره می‌باشد. مرحله سوم تبدیل کامپوزیت‌های PAN/Ag به نانوالیاف کربن حاوی نانوذرات نقره بود. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) آشکار کرد که قطر نانوالیاف بین ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بود. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی تفرق انرژی پرتوی ایکس (EDS) نشان دادند که نانوذرات نقره روی سطح نانوالیاف کربن پراکنده شده بودند. لیف بدست‌آمده بطور کامل توسط اندازه‌گیری و مقایسه طیف‌های FTIR و تجزیه و تحلیل دی‌گرام‌های گرما-وزن‌سنجی (TGA) همراه و بدون نانوذرات نقره، به منظور نشان دادن اثر نانوذرات نقره روی خواص الیاف الکتروریسی شده، مورد ارزیابی قرار گرفتند. کامپوزیت‌های کربن/نقره بدست‌آمده به عنوان عامل ضدباکتری مستقل آزمایش شدند. جذب الکتریکی محلول‌های گوناگون نمک با الکترودهای فیلم کامپوزیت کربن/نقره تولید شده، مورد مطالعه قرار گرفت.

مقدمه

نانوذرات نقره نقش مهمی را در زمینه پدیدار شدن نانو تکنولوژی در دو دهه گذشته، بازی کردند. نقره کلونیدی به دلیل کاربرد با ارزش آن در علم به عنوان زیست‌حسگرها، برجسبها برای سلول‌ها و زیست-مولکول‌ها، پروب یا کاوشگرهای پیتیدی، عوامل ضد میکروبی، عامل درمان زخم و درمان شناسی سرطان، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. بیشترین و مهیج‌ترین کاربرد نانوذرات نقره، فعالیت ضد میکروبی چشمگیر آن می‌باشد. پلی‌اکریلونیتریل (PAN)، یک پلیمر معروف با خواص مکانیکی و پایداری خوب می‌باشد که بطور گسترده‌ای در تولید نانوالیاف کربن (CNFs) استفاده می‌شود که اخیراً توجه بسیار زیادی را به علت خصوصیات منحصر بفرد آنها، از قبیل قابلیت ریسنجی، طبیعت بی‌خطر زیست-محیطی و قابلیت سوددهی تجاری، مجذوب خود کرده‌اند. از میان پیش‌ماده‌های گوناگون برای تولید نانوالیاف کربن، پلی‌اکریلونیتریل به علت بازده کربن بالا و انعطاف‌پذیری آن جهت ریسنجی ساختار نهایی نانوالیاف کربن و همچنین راحتی دستیابی به تولیدات پایدار به دلیل تشکیل ساختار نردبانی از طریق پلیمریزاسیون نیتریل، بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. با توجه به این، آنها دارای کاربردهایی در زمینه‌هایی از قبیل الکترونیک، مهندسی بافت، تصفیه غشایی و کامپوزیت‌های با کارایی بالا می‌باشند. افزودن نانوذرات فلزی به ماتریس نانولیفی پلیمر (نانو کامپوزیت‌های فلز-پلیمر) به علت ترکیب سینرژیک منحصر بفرد خواص نوری، الکتریکی و کاتالیزوری نانوذرات فلزی و مساحت سطح مخصوص عالی نانوالیاف پلیمری، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. ادخال نانوذرات نقره درون الیاف پلی‌اکریلونیتریل باعث ایجاد فعالیت کاتالیستی بسیار خوب، فعالیت بهبود یافته پراکندگی یا تفرق رمان، رسانایی الکتریکی و فعالیت ضد میکروبی می‌شود. پلی‌اکریلونیتریل به عنوان یک پلیمر مهندسی مهم گزارش شده است که بطور گسترده‌ای در تولید انواع الیاف مصنوعی استفاده می‌شود. ژانگ و همکارانش موفق شدند که نانوذرات نقره به خوبی پراکنده شده را روی سطح نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل سنتز کنند، اما روش آنها در جلوگیری تجمع نانوذرات حساس بود. در حالیکه روش‌های متداول توسط اختلاط مکانیکی نانوذرات فلزی درون ماتریس پلیمری حل شده، منجر به تشکیل تعلیق همگن نانوذرات مخصوصاً در ماتریس با غلظت کم می‌شود. در این مقاله، تهیه نانوذرات نقره بطور همگن مخلوط شده در محلول پلی‌اکریلونیتریل، به منظور تولید فیلم ریسیده

نانولیفی توسط تکنیک الکتروریسی ارائه شده است. الکتروریسی فرایندی است که از طریق آن یک قطره معلق محلول پلیمر برای تولید الیاف با قطر در محدوده ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر، در معرض ولتاژ بالا قرار می‌گیرد. هنگامی که ولتاژ برای غلبه بر نیروهای کشش سطحی کافی باشد، جت ظریفی از سیال، به سمت جمع‌کننده متصل به زمین بیرون می‌آید. جت قبل از اینکه به جمع‌کننده برسد، کشیده شده و ازدیاد طول پیدا می‌کند، خشک شده و سپس بصورت یک فیلم نانوالیاف جمع‌آوری می‌شود. این تکنیک ریسنجی نانوالیاف جدید اساساً برای تهیه نانوالیاف پلیمری خالص در سالهای گذشته کشف شده بود. ما یک روش راحت و مؤثر برای افزودن نانوذرات نقره در فیلم نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل ارائه کردیم. طیف ماوراءبنفش و مطالعات TEM به منظور نشان دادن خواص ساختاری فیلم نانو کامپوزیتی پلی‌اکریلونیتریل/نقره (Ag/PAN) انجام شدند.

تجربیات

۱- مواد

پلی‌اکریلونیتریل با سیستم اکسایش-کاهش در محلول آبی (پلیمریزاسیون رسوبی) تهیه شد. روش کار می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد: در بالن ته‌گرد ۲۵۰ میلی‌لیتری، اکریلونیتریل (AN) (۱) (۱۵ میلی‌لیتر، ۳۰/۳۰ میلی‌مول) با آب مقطر (۱۷۵ میلی‌لیتر) در دمای اتاق به همراه هم زدن تحت جو نیتروژن، مخلوط شد. سپس محلول دی‌سولفیت سدیم (۵/۵، ۰/۱۳ میلی‌لیتر، ۰/۱۳ میلی‌مول) و محلول سولفات آهن (۲/۵ میلی‌لیتر، ۹/۱۰ میلی‌مول)، و به دنبال آن محلول پروکسی دی‌سولفات پتاسیم (۵/۵، ۲/۵ میلی‌لیتر، ۰/۴۶ میلی‌مول) اضافه شدند. بعد از ۵ دقیقه کدروی محلول ملاحظه شد و هم‌زدن برای مدت بیشتر از ۲۰ دقیقه ادامه یافت. پلیمر ته‌نشین شده فیلتر شد و با آب مقطر (۳۰۰ میلی‌لیتر) شسته شد و سپس در نهایت با متانول (۱۰۰ میلی‌لیتر) شسته شد. محصول در آون تحت خلاء در ۵۰ درجه سانتیگراد در طول شب برای بازده محصول ۷/۹ گرم (بازده ۶۵/۸۳ درصد) خشک شد.

۲- تهیه فیلم نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل توسط الکتروریسی

فیلم نانولیفی پلی‌اکریلونیتریل توسط الکتروریسی تهیه شد (شکل ۱). پلی‌اکریلونیتریل (۵/۰ وزنی) در DMF حل شد، و در دمای اتاق تا حدی که همگن شود هم زده شد.



حرارت داده شد و به مدت ۲ ساعت در این درجه حرارت نگاه داشته شد (شکل ۲). بعد از فرایند پایدارسازی، گاز نیتروژن درون کوره به منظور حذف هوای ناخواسته یا اکسیژن تخلیه شد. این عمل جهت جلوگیری از اکسیداسیون الیاف در دماهای بالا انجام شد. نانوالیاف، سپس با نرخ ۴/۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در محیط نیتروژن حرارت داده شدند. نانوالیاف کربن حاصله تا حدود دمای اتاق در اتمسفر گاز بی اثر، قبل از اینکه از کوره بیرون آورده شوند، سرد شدند.

۵- مطالعه و ارزیابی خاصیت ضد باکتری با استفاده از روش انتشار دیسکی
میکروارگانسیم‌های استفاده شده برای آزمایش از بخش میکروبی‌شناسی، دانشگاه King Saud University: E.coli o157:H7 ATCC 51659، Staphylococcus Bacillus cereus EMCC 1080، Listeria، ۱۳۵۶۵ cus aureus ATCC Salmonella typhimurium ATCC و monocytogenes EMCC 1875 25566 هستند. غربال نمونه‌های مختلف (۴ نمونه دیسک با قطر ۵ میلی‌متر) توسط روش انتشار دیسک آزمایش شدند. هر کدام از نمونه‌ها (با قطر ۰/۵ سانتیمتر) روی مکمل آگار سیوس Tryptose با عصاره مخمر (TSAYE) تلقیح شدند و در ظرف استاندارد پتری‌دیش (ظرف مخصوص کشت میکروب) از ۱۶ تا ۱۸ ساعت جهت رشد باکتری در محیط آبی TSAYE در ۳۷ درجه سانتیگراد کشت شدند. غلظت باکتری تلقیح شده در TSAYE $10^6 \times 2$ cfu/ml بود. همه آزمایشات دو بار انجام شدند. قطر منطقه بازدارندگی اندازه‌گیری و در واحد میلی‌متر ارائه شد.

نتایج و بحث

۱- پلیمریزاسیون اکریلونیتریل

استفاده از پلیمرها به منظور جلوگیری از تراکم یا انباشتگی و دستیابی به پراکندگی خوب در محلول کاملاً شناخته شده است. شکل ۳(a) طیف‌های جذبی ماوراءبنفش محلول تهیه شده PAN/Ag را برای غلظت‌های مختلف نیترات نقره ($AgNO_3$) نشان می‌دهد. مشاهده شد که باند جذبی در طول موج ۴۵۰ نانومتر متمرکز شده بود، که برای

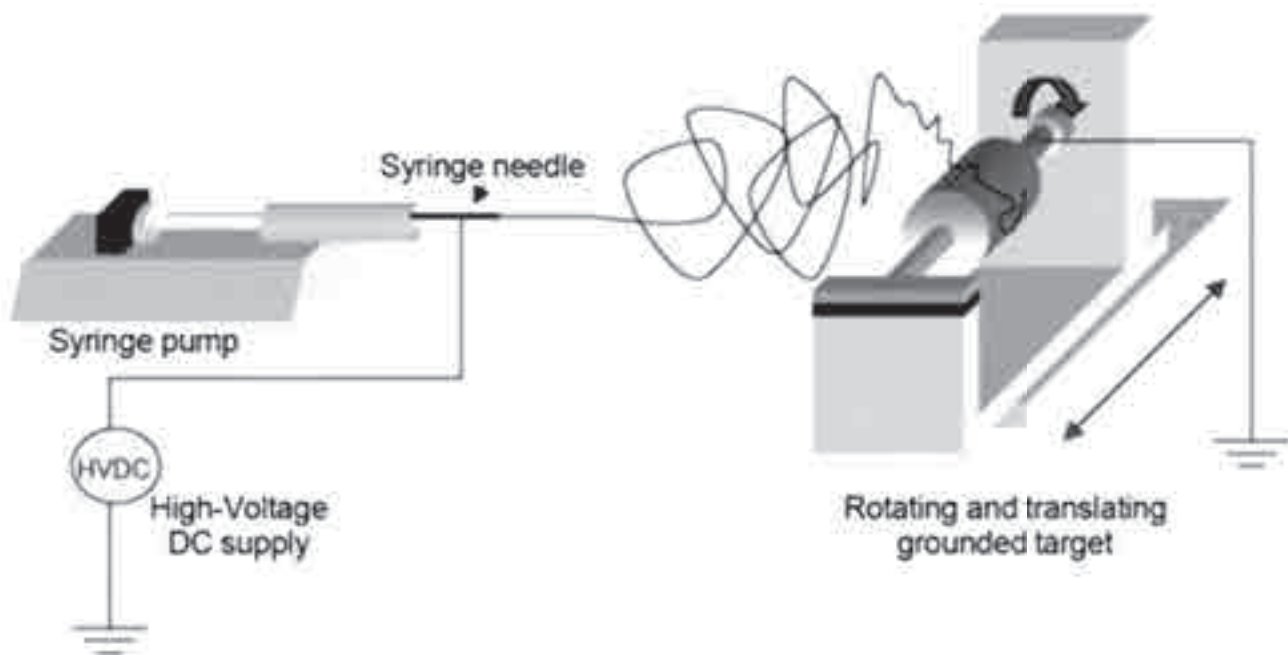
بعد از آن، محلول بدست آمده درون یک سرنگ پلاستیکی با قطر داخلی ۲۰ سانتی‌متر، قرار گرفت و سر سوزن سرنگ به ولتاژ بالا ۲۰ کیلوولت متصل شد و فویل یا ورقه آلومینیومی به عنوان الکترود متقابل بکار گرفته شد. فاصله بین سوزن موئینه و الکترود (فاصله ریسندگی) ۲۱ سانتی‌متر بود و سرعت تغذیه محلول در ۰/۱ میلی‌لیتر بر ساعت از طریق پمپ سرنگ تنظیم شده بود. الکتروریسی در دمای اتاق انجام شد.

۳- تهیه محلول پلی‌اکریلونیتریل حاوی ذرات نقره

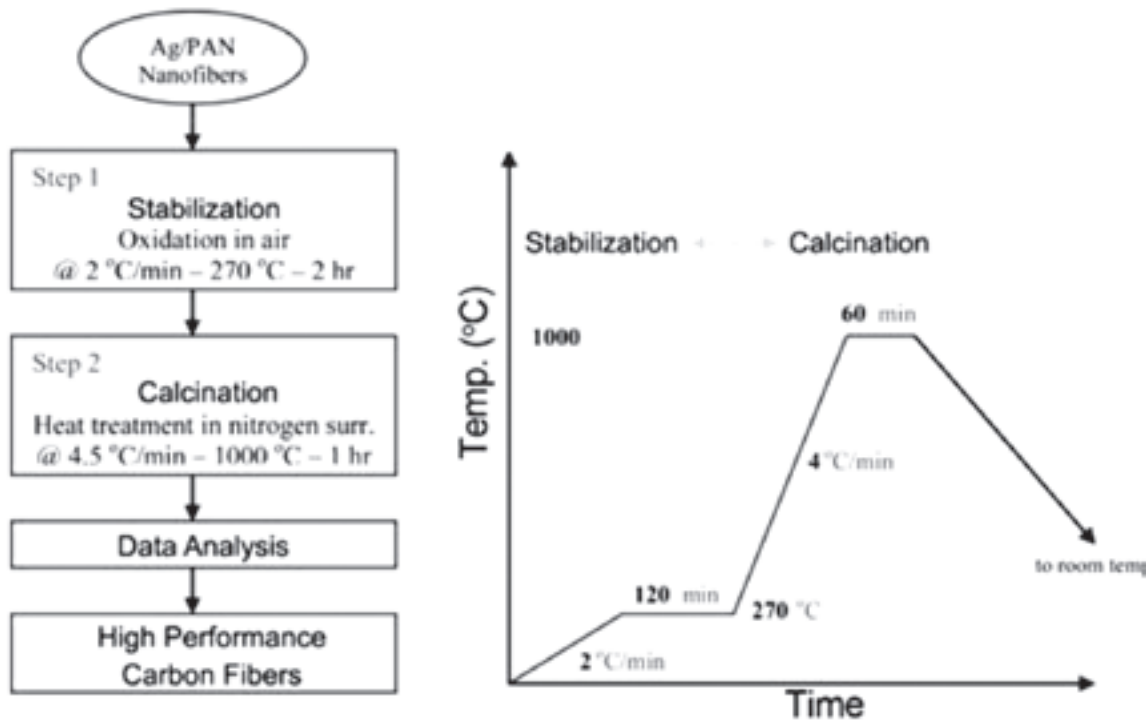
۰/۰۳ میلی‌گرم نیترات نقره $AgNO_3$ (٪ ۹۹/۹۹، سیگما آلد ریچ) در ۷۰ میلی‌لیتر DMF به همراه همزدن به مدت ۳۰ دقیقه حل شد (درصد وزنی نیترات نقره در محلول و زمان همزدن برای کاهش بهینه توسط اسپکترومتر UV/vis بررسی شد) و سپس ۵ درصد وزنی پلی‌اکریلونیتریل به محلولها اضافه شد و به دنبال آن به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق همزده شدند. محلول به دست آمده به سرنگ پلاستیکی با قطر داخلی ۲۰ میلی‌متر و قطر سوزن ۰/۵ میلی‌لیتر اضافه شد و سر سوزن به ولتاژ بالا (۲۰ کیلوولت) متصل شد و ورقه آلومینیومی به عنوان الکترود متقابل یا کانتر استفاده شد. فاصله بین سوزن موئینه و الکترود ۲۱ سانتی‌متر بود. سرعت تغذیه محلول از طریق پمپ سرنگ در (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی‌لیتر بر ساعت) تنظیم شده بود. الکتروریسی در دمای اتاق انجام شد.

۴- عمل‌آوری نانوالیاف کامپوزیتی PAN/Ag (پایدارسازی، کربونیزاسیون)

نانوالیاف PAN/Ag در اتمسفر هوا در دمای ۲۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت (با سرعت حرارت‌دهی ۲ سانتیگراد بر دقیقه) پایدارسازی شدند و به دنبال آن جهت دستیابی به محصول کربونیزه در ۶۰۰، ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۱ ساعت (با سرعت حرارت‌دهی ۴/۵ درجه سانتیگراد بر دقیقه) تحت اتمسفر نیتروژن خنثی کربونیزه شدند. در حین پایدارسازی و کربونیزاسیون، آهکی کردن نقره نیز رخ می‌دهد و این امر مهم می‌باشد، بدلیل اینکه باعث افزایش تبلور نانوذرات می‌شود که فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌دهد. با استفاده از کوره لوله‌ای قابل برنامه‌ریزی، ماتریس نانوالیاف تولیدشده از الکتروریسی با سرعت ۲ سانتیگراد بر دقیقه تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد



شکل ۱- شماتیک سیستم الکتروریسی



شکل ۲- فرایندهای پایدارسازی و کربونیزاسیون

می‌باشند، که به دلیل رشد مقاومت میکروبی نسبت به یون‌های فلزی و آنتی‌بیوتیک‌ها مورد توجه محققان می‌باشند. بنابراین، وارد کردن نانوذرات در نانوالیاف پلیمری، توجه محققانی که در زمینه‌های زیست‌ماده‌ها و رهایش دارو کار می‌کنند را به خود جلب کرده است. انواع مختلف نانو مواد مثل مس، روی، تیتانیوم، منیزیم، طلا، آلجینات و نقره توسعه یافته‌اند، ولی نانوذرات نقره (Ag NPs) به دلیل اینکه اثر ضد میکروبی قدرتمندی را در برابر باکتری‌ها، ویروس‌ها و میکروارگانیسم‌ها ارائه می‌کنند، به عنوان مؤثرترین آنها شناخته شده‌اند. نانوذرات نقره به عنوان داروی ضد عفونی کننده استفاده می‌شوند. مورفولوژی نانوالیاف الکترورسی شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پوششی صدور میدانی (JEOL-JSM-7600F) و میکروسکوپ الکترونی پوششی (JEOL-JSM-6610LV) مشاهده شد. شکل ۴ عکس‌های SEM نانوالیافی که توسط الکترورسی سنتز شدند را نشان می‌دهد. این کامپوزیت‌های نانولیفی بطور تصادفی با طول‌های امتداد یافته خود تا چندین میکرومتر، آرایش یافته‌اند.

۳- پایدارسازی و کربونیزاسیون نانوالیاف PAN/Ag

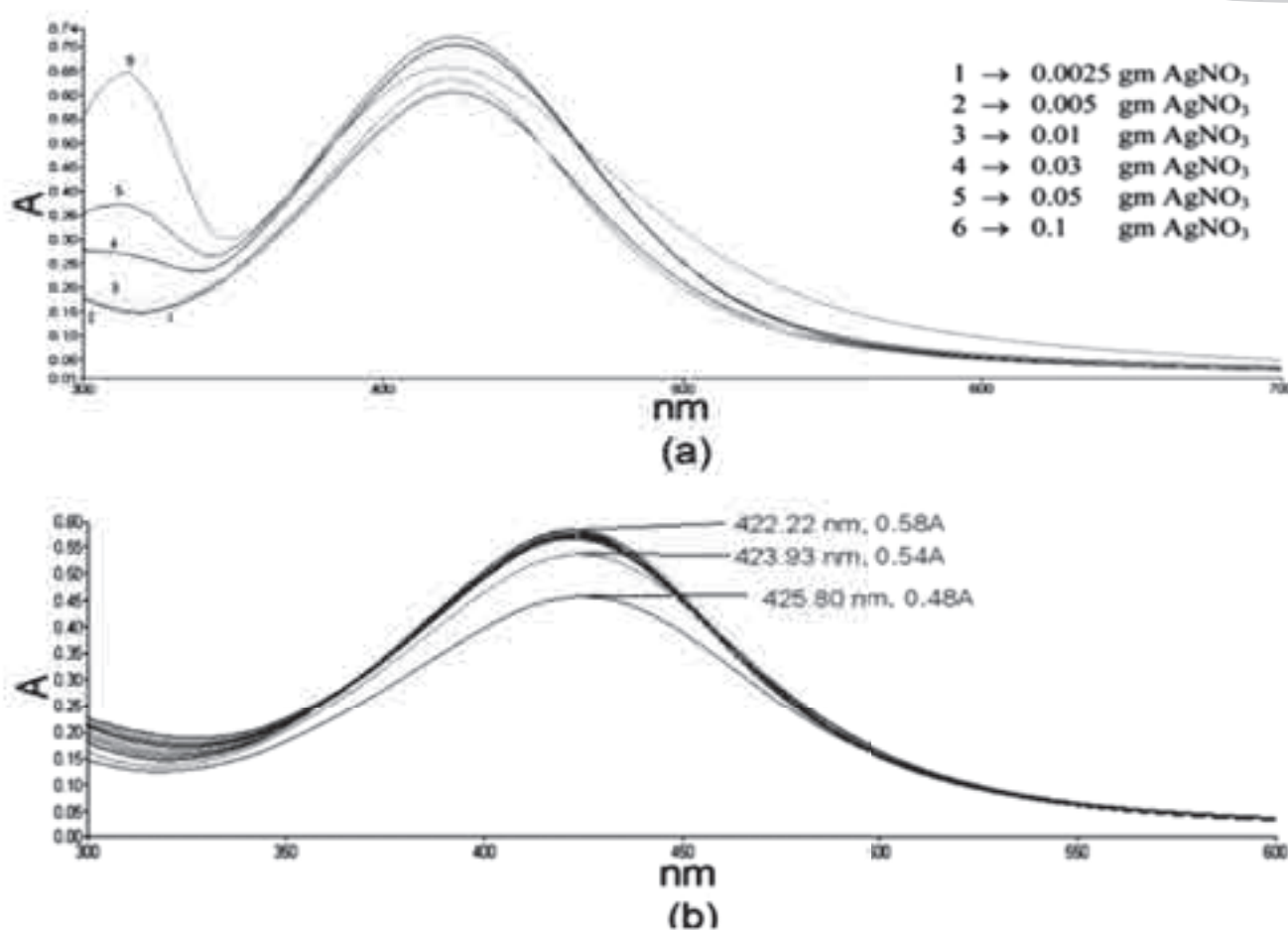
دسته نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل رسیده شده بعد از اینکه در آب مقطر غوطه‌ور شد، می‌تواند به آسانی از ورقه آلومینیومی جدا شود. پایدارسازی و کربونیزاسیون با درجه حرارت پایین در کوره لوله‌ای انجام شد. جریان ثابتی از هوا از طریق کوره در طول پایدارسازی نگاه داشته شد. پیش از پایدارسازی، کلاف نانولیف رسیده PAN خشک شد و سپس محکم روی یک میله شیشه‌ای با قطر ۲ سانتی‌متر پیچیده شد؛ بنابراین تنش در درجه مشخص در طول پایدارسازی وجود داشت. پایدارسازی توسط حرارت‌دهی کلاف نانوالیاف PAN پیچیده شده از دمای اتاق تا ۲۷۰ درجه سانتیگراد با نرخ حرارت‌دهی ۲ سانتیگراد بر دقیقه انجام شد و به دنبال آن دما در ۲۷۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۲ ساعت به منظور اینکه پایدارسازی تکمیل یابد، نگاه داشته شد.

شکل ۵ میکروگراف‌های SEM الیاف PAN/Ag را بعد از فرایند آهکی شدن در ۱۰۰۰

تشکیل نقره در محلول شاخص است. به منظور مطالعه اثر غلظت $AgNO_3$ ، ۰/۰۰۲۵، ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۱ گرم از نترات نقره در ۷۰ میلی‌لیتر DMF حل شدند و سپس ۰/۰۱ گرم پلی‌اتیلن گلایکول به عنوان پایدارکننده و عامل کاهش به آن اضافه شد. این محلول قبل از اینکه با استفاده از طیف‌های UV آنالیز شود، به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در حالیکه اثر زمان هم زدن روی طیف‌های UV برای محلول PAN/Ag آماده شده می‌تواند از نتایج نشان داده شده در شکل ۳(b) تعبیر شود. علاوه بر این، اثر زمان هم‌زدن نیز مورد مطالعه قرار گرفت. بهترین غلظت به دست آمده از مرحله قبل (۰/۰۳ گرم نترات نقره حل شده در ۷۰ میلی‌لیتر DMF) توسط هم‌زدن در مدت ۳ ساعت تهیه شد و نتیجه هر ۱۵ دقیقه توسط طیف‌های UV گرفته شد. تغییرات قابل توجهی در طیف‌های جذب UV ابتدا برای محلول‌هایی مشاهده شد که برای حداقل ۱۵ دقیقه ته‌نشین شدند. با صرف نظر از غلظت اولیه $AgNO_3$ ، افزایش در زمان ته‌نشینی سبب افزایش یکنواخت در شدت سطح می‌شود. باند پلاسمون در حدود ۴۲۰-۴۳۰ نانومتر متمرکز است، که به یک مقدار بیشینه در حدود ۳ ساعت ته‌نشینی رسید.

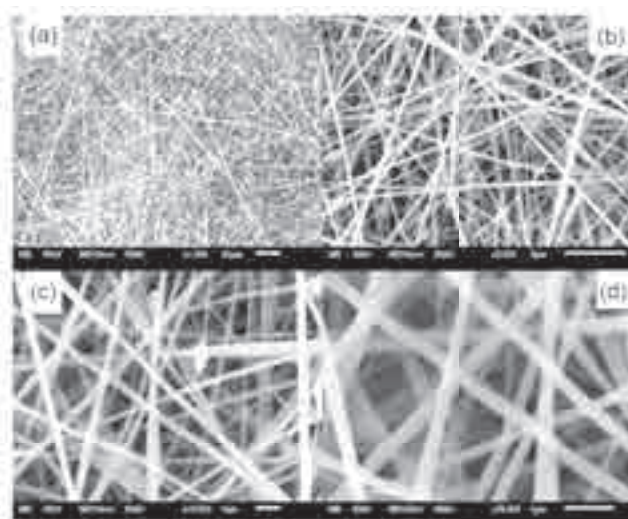
۲- الکترورسی الیاف PAN/Ag

یون‌های فلزی و ترکیبات فلزی بطور وسیعی در زمینه‌های گوناگون مثل فیلترهای ضدباکتری، مواد پانسمان زخم، گندزدایی آب، سنسورها، فیلتراسیون گاز و مواد شیمیایی، لباس‌های محافظ و فیلتراسیون هوا و غیره مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. عامل‌های ضد میکروبی که در اهداف صنعتی استفاده می‌شوند، شامل نمک‌های آمونیوم نوع چهارم، محلول‌های نمکی فلزی و آنتی‌بیوتیک‌ها هستند. متأسفانه برخی از این عامل‌ها سمی هستند یا اثربخشی ضعیفی دارند، که آنها را برای کاربرد در غذاهای سالم، فیلترها و منسوجات و برای دفع آلودگی‌ها نامناسب می‌سازد. از میان نانوذرات مورد استفاده برای این اهداف، نانوذرات فلزی امیدوارکننده ترین آنها هستند، به دلیل اینکه این ذرات به علت نسبت مساحت سطح به حجم بزرگ آنها، دارای خواص ضد باکتری چشمگیری



شکل ۳- (a) اثر غلظت AgNO₃ و (b) اثر زمان همزدن

کربونیزاسیون، نگاه داشته شدند. قطر میانگین نانوالیاف PAN کربونیزه شده در ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد، ۶۰۰ نانومتر بود. در حین کربونیزاسیون، انواع گازها (بطور مثال H₂O، HCN، N₂، و غیره) خارج شدند و مقدار کربن تا ۹۰ درصد وزنی یا بالاتر افزایش یافت؛



شکل ۴- نتایج SEM برای Ag/PAN در (a) $\times 1000$ ، (b) $\times 5000$ ، (c) $\times 10000$ ، (d) $\times 20000$.

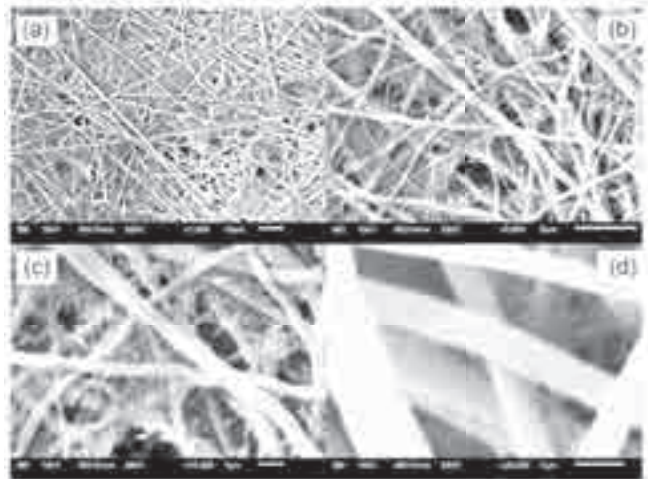
درجه سانتیگراد نشان می‌دهد. از تصویر می‌توان مشاهده کرد که غشاهای نانولیفی خم شده و مقداری پیچیده اند، و در ساختار، خطی نیستند. به دلیل حضور مقدار کمی نانوذرات نقره روی سطح لیف، مشاهده شد که سطح لیف بسیار زبر بود. نانوالیاف پیش‌ماده PAN در کلاف تازه الکترورسی شده یکنواخت بوده و بدون بیدهای قابل شناسایی با میکروسکوپ بودند. قطر لیاف به مقدار اندکی بعد از آهکی شدن تا حدود تقریباً ۶۰۰ نانومتر افزایش یافت که این امر می‌تواند به دلیل انبساط نانوالیاف PAN و تغییر شکل لیاف به دلیل احتراق باشد. هرچند بیشتر نانوالیاف PAN/Ag در امتداد جهت دوران همراستا شده بودند، قطر کلی کلاف نانولیف کامل بود. مورفولوژی نانوالیاف PAN/Ag پایدارسازی شده و کربونیزه شده مشابه نانوالیاف الکترورسی شده اولیه، به جزء اختلافاتی در قطرها، بود. قطر میانگین نانوالیاف PAN پایدارسازی شده تقریباً مشابه نانوالیاف الکترورسی شده اولیه با اندکی افزایش به علت تغییر شکل یا پیچش لیاف، بود. در حین پایدارسازی، ماکرومولکول‌های PAN در نانوالیاف الکترورسی شده اولیه از هوا اکسیژن جذب کرده و دچار تغییرات شیمیایی می‌شوند که سبب حلقوی شدن ماکرومولکول‌های PAN و در نتیجه تشکیل ساختار پلیمری نردبان مانند می‌شود که دیگر مذاب نبوده و بنابراین می‌تواند مورفولوژی یا شکل لیف را در مرحله کربونیزاسیون بعدی حفظ کند. کلاف نانولیف پایدارسازی شده سپس از حالت پیچیده باز شده و پس از آن در دمای نسبتاً پایین ۱۰۰ درجه سانتیگراد در محیط خنثی (گاز نیتروژن با خلوص بالا) با نرخ حرارت دهی ۲ سانتیگراد بر دقیقه کربونیزه شد. همه کلاف‌های نانوالیاف PAN کربونیزه شده در دمای مربوطه نهایی برای ۱/۵ ساعت به منظور تکمیل فرایند



ترکیب‌های پیوندی نمونه‌های نانوالیاف کربن توسط طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (شکل ۸) بررسی شدند، که با استفاده از TENSOR 27, Bruker ثبت شدند. بطور کلی PAN هنگامی که تا نزدیک نقطه ذوب خود حرارت داده شود، شروع به تخریب می‌کند. واکنش تخریب PAN به اندازه‌ای گرم‌تر است که پیک گرم‌گیر ذوب آن را در نمودارهای DSC می‌پوشاند. بنابراین پیک گرم‌گیر ذوب در پلی‌اکریلونیتریل PAN معمولاً مشاهده نمی‌شود. در این مطالعه DSC و DTA در اتمسفر N₂ انجام شدند، بطوریکه در شکل ۷ نشان داده شده است.

یک پیک گرم‌زای تیز در ۲۹۵ درجه سانتیگراد برای الیاف الکتروریسی شده وجود دارد. گزارش شده بود که واکنش گرم‌زا در محدوده ۲۰۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر خنثی شاخص PAN/Ag می‌باشد. این پیک مربوط به آهکی شدن گروه‌های نیتریل PAN می‌باشد. هرچند، این پیک برای الیاف الکتروریسی شده به درجه حرارت‌های پایین‌تر تغییر مکان پیدا کرده است. جابه‌جایی پیک گرم‌زا به دماهای پایین اشاره بر این دارد که آهکی شدن برای الیاف الکتروریسی شده، بیشتر به آسانی در دماهای پایین آغاز می‌شود. زنجیرهای مولکولی در حین فرایند الکتروریسی درون الیاف الکتروریسی شده آرایش یافته بودند. از طرف دیگر، جابه‌جایی ممکن است مربوط به هدایت الکتریکی الیاف الکتروریسی شده باشد. مکانیزم با جزئیات بیشتر این جابه‌جایی بیشتر مطالعه خواهد شد.

شکل ۸ طیف‌های مشخص FT-IR را برای نانوالیاف PAN نشان می‌دهد. ارتعاش‌های مشخصه ساختار PAN مشابه با آنها هستند که در شکل ۹ برای نانوالیاف PAN/Ag گزارش شده‌اند. تنها تغییر آن است که باندها به دلیل رسانایی بالای نانوالیاف

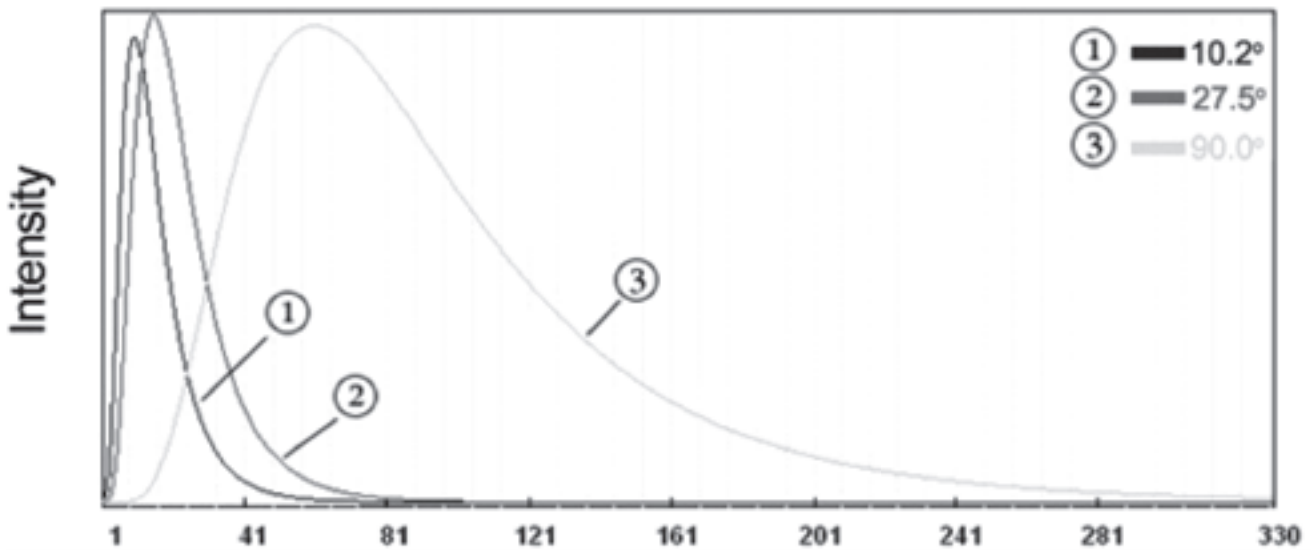


شکل ۵- نتایج SEM برای نانوالیاف کربن PAN/Ag بعد از آهکی شدن با بزرگنمایی‌های مختلف (a) $\times 1000$ ، (b) $\times 5000$ ، (c) $\times 10000$ ، (d) $\times 20000$.

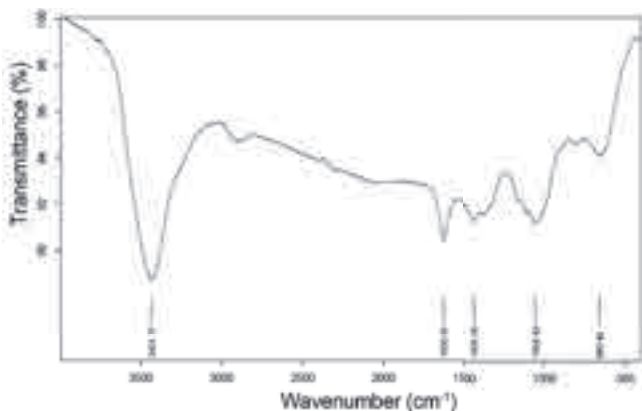
فرایند بنابراین سبب افزایش قطر لیف و تشکیل ساختارهای کربن‌دار سه‌بعدی شد. محدوده اندازه ذرات در زوایای مختلف در شکل ۶ نشان داده شده است. خواص حرارتی نانوالیاف الکتروریسی شده از طریق استفاده از تجزیه و تحلیل‌های گرم‌وزن‌سنجی TGA (شکل ۷) تحت بررسی قرار گرفت، که با سیستم TA-Q500 انجام شد. نمونه‌های ۵-۱۰ میلی‌گرمی در محدوده حرارتی ۳۰-۸۰ درجه سانتیگراد با سرعت پویش ۱۰ سانتیگراد بر دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن و با استفاده از TG-DTA:

Unimodal Results Summary

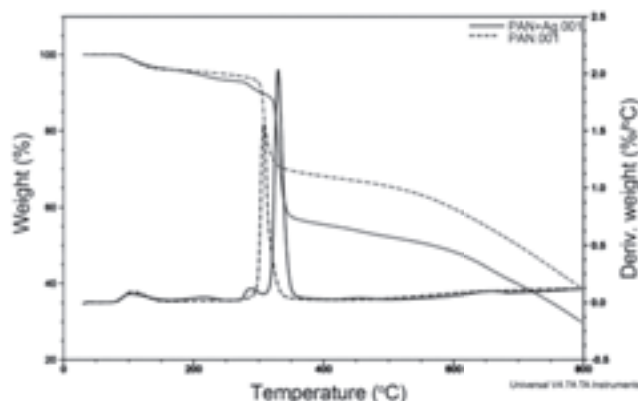
Angle	Mean (nm)	P.I.	Diff. Coef (m ² /s)	Counts/s	Baseline Error	Overflow
10.2°	11.2	-12.214	1.59e-11	1.58e+06	0.04%	0
27.5°	16.9	0.840	1.05e-11	2.36e+06	0.07%	0
90.0°	67.5	1.490	2.63e-12	2.25e+06	0.08%	0



شکل ۶- اندازه ذرات برای نقره



شکل ۹- نتایج FTIR برای نانوالیاف Ag/carbon



شکل ۷- نتایج TGA برای Ag/PAN

همچنین تعبیه نانوذرات نقره درون این نانوالیاف برای تشکیل کامپوزیت را نشان می‌دهد. عوامل زیادی مثل غلظت محلول، ولتاژ کاربردی، سرعت محلول، فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده و خواص محلول (قطبیت، کشش سطحی، رسانایی الکتریکی و غیره) بر قطر و مورفولوژی (شکل) نانوالیاف الکتروریسی شده تأثیر می‌گذارند.

از عکس‌های TEM، نانوذرات نقره منفرد که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری صدور میدانی (JEOL-JEM-2100F, JAPAN) بررسی شده‌اند، مشاهده شد که بطور یکنواختی در داخل ماتریس لیف توزیع شده‌اند و هیچگونه تجمع قابل توجهی مشاهده نشد. درحالیکه نانوالیاف (شکل ۵a) دارای سطح صاف بدون هیچگونه ذراتی بودند، نانوذرات نقره همگی کروی بودند و اندازه متوسط آنها از ۲۰ تا ۱۰ نانومتر کاهش داشت (شکل ۱۲c).

۴- فعالیت ضد باکتری (نتایج مقدماتی)

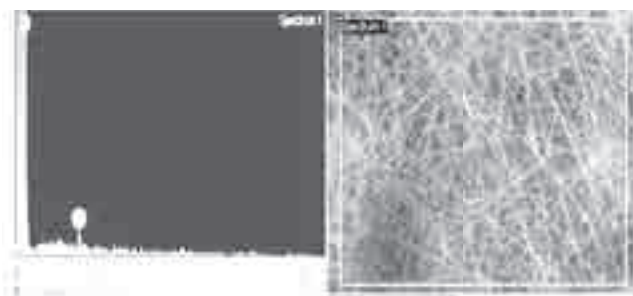
هر ۴ نمونه درجات مختلفی از بازدارندگی در مقابل ۳ نژاد باکتری با استفاده از روش انتشار دیسک از خود نشان دادند، بطوریکه در جدول ۱ ارائه شده است. نمونه با اثر بازدارنده بهبود یافته نانوالیاف Ag/PAN بود که از همه نژادها جلوگیری کرد (شعاع منطقه بازدارندگی ۸ میلی‌متر)؛ نمونه خالص نانوالیاف PAN از یک نژاد (*Bacillus cereus*) با شعاع منطقه ۶ میلی‌متر جلوگیری کرد.

نتیجه‌گیری

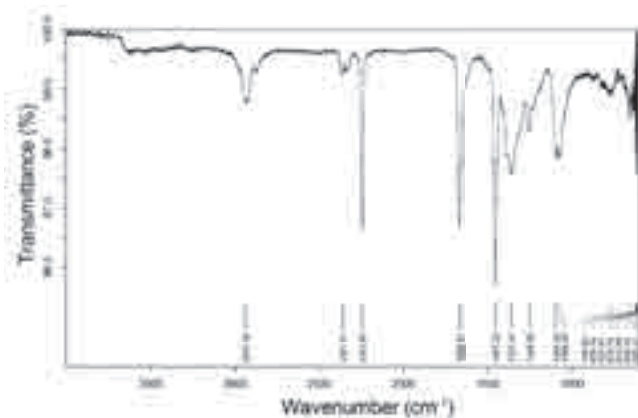
پلی‌اکریلونیتریل (PAN) در حالت کامپوزیت آن با نانوذرات نقره (AgNPs) بطور موفقیت‌آمیزی در شکل غشای نانوالیافی توسط الکتروریسی تهیه شد. سنتز همزمان تک‌مرحله‌ای کامپوزیت‌های نقره/نانوالیاف دارای امتیازات متعددی مرتبط با کنترل اندازه ذرات و قطر لیف است. محلول حاصله به شکل کامپوزیت‌های فوق ظریف نانولیفی

PAN/Ag، نسبتاً به مقدار کمی بالاتر جابه‌جا شده‌اند. طیف تفرق انرژی اشعه ایکس (EDS) جمع‌آوری شده بر روی نمونه PAN/Ag (مربوط به میکروساختار نمایش داده شده در شکل ۴) بطور مشخصی نقره را به عنوان جزء عنصری در لیف شناسایی کرد و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. پیک‌های دیگر متعلق به کربنی می‌باشد که از پلی‌اکریلونیتریل تولید شده است. تجزیه و تحلیل عنصری نانوکامپوزیت پلی‌اکریلونیتریل/نانوذرات نقره با استفاده از SEM-EDS انجام شد. نتایج نشان داد که کربن و نقره عناصر اصلی نانوکامپوزیت PAN/Ag هستند. از اینرو تجزیه و تحلیل EDS شواهد مستقیمی فراهم کرد که یون‌های نقره در نانوکامپوزیت پلی‌اکریلونیتریل/نقره جاسازی شده‌اند. همچنین اشاره بر این دشوات که نانوذرات نقره بدون هیچگونه مواد شیمیایی و اصلاحات ساختاری درون ماتریس پلیمری پلی‌اکریلونیتریل برای تشکیل نانوکامپوزیت آلی-معدنی، پر شده‌اند (بارگیری شده‌اند). وجود تشکیل نقره بعد از خشک‌شدن، توسط XRD تأیید شد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است. نانوالیاف دو پیک استوایی با یک پیک نصف‌النهاری از خود نشان دادند. پیک استوایی اولیه در $2\theta = 16/88$ درجه مربوط به فاصله $d = 5/25 \text{ \AA}$ آنگسترم می‌باشد درحالیکه بازتاب ضعیف‌تر در $2\theta = 29/5$ درجه مربوط به فاصله $d = 3/05 \text{ \AA}$ (شاخص‌های Miller برای شناسایی صفحات در کریستال‌های شش‌ضلعی استفاده شده‌اند) می‌باشد.

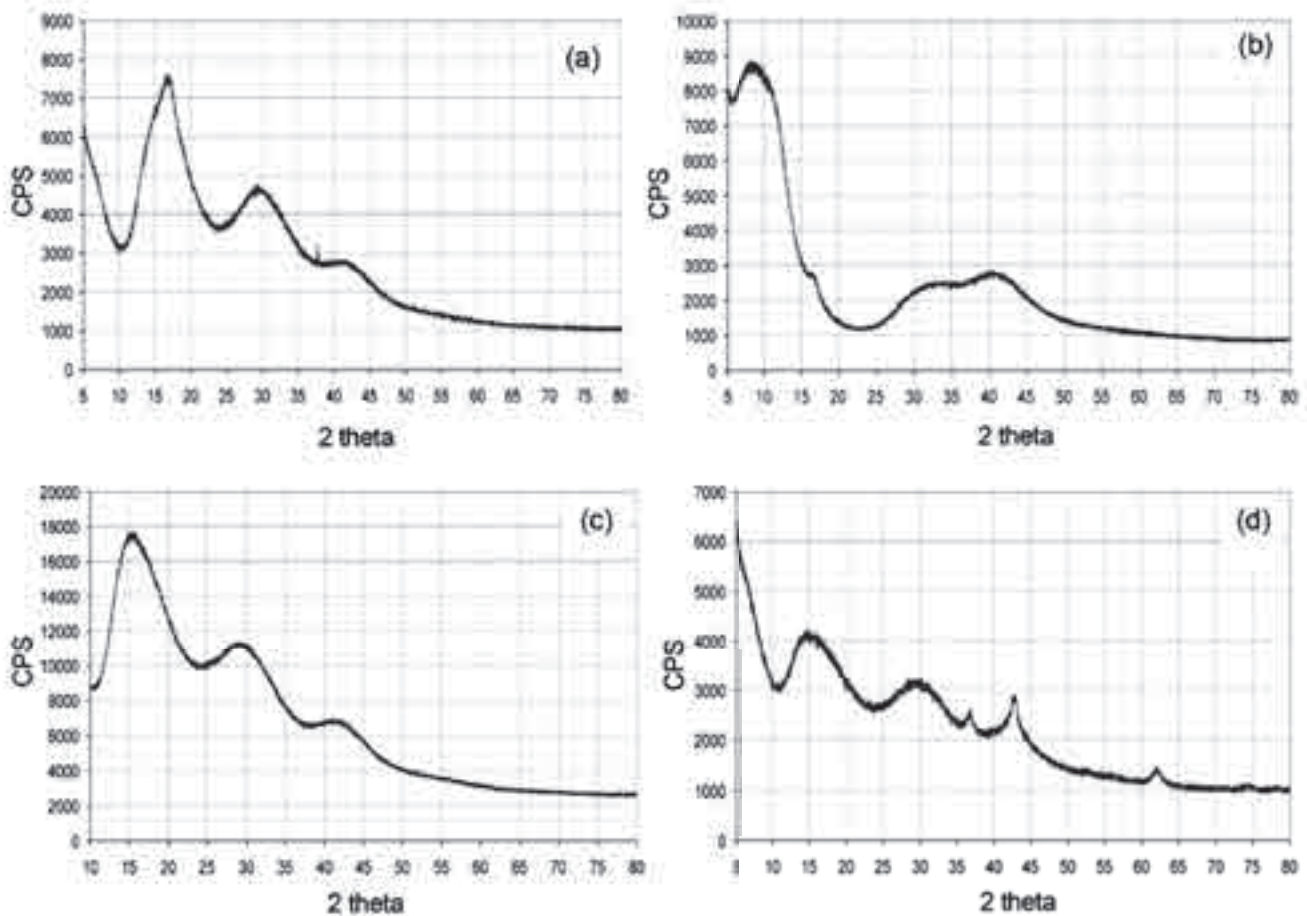
عکس‌های TEM با میکروسکوپ مدل JEOL JEM-2010 FEF راه‌اندازی شده در ۲۰۰ کیلوولت بدست آمدند. شکل ۱۲ نانوذرات نقره (بصورت فاز سیاه دیده می‌شوند) نشان می‌دهد که شکل کروی دارند و در پلی‌اکریلونیتریل نیمه‌شفاف کپسوله شده‌اند.



شکل ۱۰- تجزیه و تحلیل EDS نانوالیاف کربن وجود نقره را در ماتریس PAN تأیید می‌کند.



شکل ۸- نتایج FTIR برای Ag/PAN



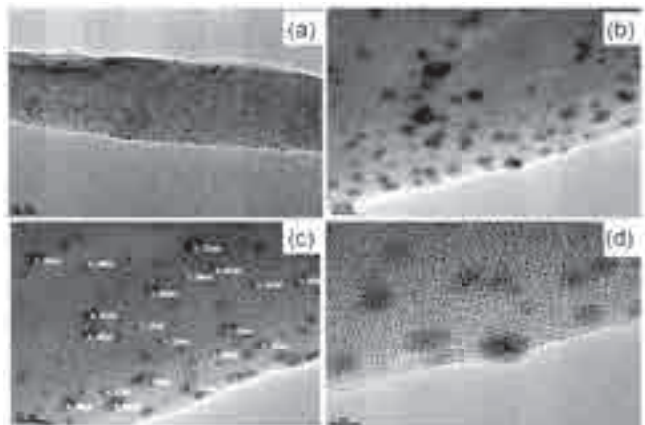
شکل ۱۱ - نتایج XRD برای (a) PAN خالص، (b) Ag/PAN، (c) PAN خالص بعد از آهکی شدن، و (d) Ag/PAN بعد از آهکی شدن

کاهنده برای یون‌های نقره استفاده شد. تسهیل در فرایند کاهش با تابش UV حاصل شد، که سبب تشکیل نانوذرات بزرگتر نقره در نواحی مجاور و در خود سطح الیاف شد. بدون عملیات UV، اندازه نانوذرات نقره کوچکتر از ۵ نانومتر بطور میانگین بود. تحت ۱۰ دقیقه عملیات UV، با افزایش در غلظت اولیه $AgNO_3$ در محلول، اندازه ذرات تا محدوده بین ۵/۳ و ۷/۸ نانومتر بطور میانگین افزایش یافت. بدون عملیات UV، قطر الیاف کامپوزیتی PAN/AgNPs بدست آمده با افزایش در غلظت اولیه $AgNO_3$ در محلول، کاهش یافت، بر خلاف قطر الیاف کامپوزیتی بدست آمده که در معرض تابش UV قرار گرفته بودند که مقادیر کمتری نشان دادند (یعنی ۱۸۵-۲۰۵ نانومتر در برابر ۱۹۴-۲۳۶ نانومتر بطور میانگین). هم مقدار تراکمی نقره آزاد شده و هم فعالیت ضدباکتری مواد الیافی کامپوزیتی PAN/AgNPs در برابر دو باکتری مورد مطالعه یعنی *Staphylococcus* گرم مثبت و *coli Escherichia* گرم منفی، با افزایش در غلظت اولیه $AgNO_3$ در محلول و همچنین افزایش در فاصله زمانی تابش UV، افزایش یافت.

جدول ۱ - منطقه بازدارندگی باکتری‌های سرچشمه گرفته از غذا

Strains/Samples	Inhibition zone diameter (mm) 2×10^7	
	PAN	PAN/Ag
<i>Bacillus cereus</i>	6	8
<i>Staphylococcus aureus</i>	No zone of inhibition observed	8
<i>E.coli</i> o157:H7	No zone of inhibition observed	8

الکترورسی شد. علاوه بر این اسپکتروسکوپی FT-IR، تجزیه و تحلیل گرموزن سنجی (TGA) حضور نانوذرات نقره را در لیف PAN اثبات کردند. میکروگراف‌های SEM نشان دادند که آرایش یافتگی اتفاقی برای نانوالیاف وجود دارد. غشاهای الیافی دارای فعالیت ضد باکتری از محلول‌های ۵٪ w/v پلی‌اکریلونیتریل حاوی نیترات نقره ($AgNO_3$) در مقادیر ۰/۵-۲/۵ درصد نسبت به وزن PAN توسط الکترورسی تهیه شدند. N,N-دی‌متیل فرمامید (DMF) هم به عنوان حلال برای PAN و هم عامل



شکل ۱۲ - نتایج TEM برای Ag/PAN؛ (a) ۵۰ نانومتر، (b) ۱۰۰ نانومتر، (c) اندازه ذرات نقره و (d) ۵ نانومتر