

## مقاله پژوهشی

## تأثیر عملیات کرونا بر سطح فیلم پلی پروپیلن اصلاح شده با پوشش نانو کامپوزیت نقره/دی اکسید تیتانیوم در غلظت‌های مختلف

علی عرشی<sup>۱\*</sup>، پیمان ولی پور<sup>۲</sup>، شیرین نوربخش<sup>۳</sup> و معصومه فیروزی<sup>۳</sup>

۱- گروه مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

۲- گروه مهندسی نساجی، واحد یادگار امام خمینی (ره)، دانشگاه آزاد اسلامی، شهر ری، ایران

۳- گروه فیزیک، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۵/۰۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۰۹/۰۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۰۴/۳۰

### چکیده

در این مطالعه، با استفاده از عملیات کرونا سطح فیلم پلی پروپیلن اصلاح شد و فیلم عمل شده با کرونا، در غلظت‌های مختلف رزین و نانو کامپوزیت نقره/دی اکسید تیتانیوم آغشته گردید و از روش تاگوچی برای تجزیه و تحلیل آماری استفاده شد. پارامترهای متغیر در تاگوچی، سرعت، ولتاژ، زمان و غلظت نانومواد انتخاب شد. برای بررسی تغییرات سطح از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد و با استفاده از تحلیل تاگوچی مشخص شد که پارامتر غلظت نانومواد بیشترین تأثیر را در اصلاح سطحی پلیمر و بهبود خصوصیات چسبندگی دارد. دیگر نتایج نشان داد که نانونقره تأثیر بیشتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم و نانو کامپوزیت  $Ag/TiO_2$  در خاصیت ضدباکتری فیلم پلی پروپیلن دارد. شرایط بهینه برای این فرآیند با استفاده از روش تاگوچی برای باکتری اشرشیا با سرعت  $12\text{ m/min}$ ، ولتاژ  $10000$  ولت و زمان  $7$  دقیقه و نانونقره و برای باکتری استافیلوکوکوس اورئوس شرایط بهینه سرعت  $12\text{ m/min}$ ، ولتاژ  $10000$ ، زمان  $7$  دقیقه و زمانی که از نانونقره استفاده شد، می‌باشد. همچنین نتایج SEM وجود نانوذرات نقره و دی اکسید تیتانیوم را نشان می‌دهد. بنابراین عملیات کرونا می‌تواند روشی جالب و سازگار با محیط زیست باشد که برای ایجاد تغییر و اصلاح سطحی پلیمر و بهبود خصوصیات چسبندگی و آنتی‌باکتریال بکار می‌رود.

**واژه‌های کلیدی:** فیلم پلی پروپیلن، میکروسکوپ نیروی اتمی، تاگوچی، کرونا، نانو کامپوزیت.

### ۱- مقدمه

برابر میکروارگانیزم‌ها، جذب رطوبت کم، مقاوم در برابر مواد شیمیایی، قابلیت شستشوی خوب، خشک کردن سریع، دارای ثبات رنگ، با دوام، ضد آلرژی، کمک به ثبات ابعادی به دلیل جذب رطوبت کم [۱] پلی پروپیلن در خودروها است. فیلم پلی پروپیلن یک فیلم براق با یک استحکام بالا و

پلی پروپیلن خواص بسیاری دارد که آن را در صنایع گوناگون مفید می‌سازد. عمده کاربرد آن در صنعت نساجی است. از خصوصیات اصلی آن استحکام بالا، پایداری در

\* عهده‌دار مکاتبات: علی عرشی

نشانی: گروه مهندسی نساجی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران

تلفن: ۰۱۱-۴۲۱۵۵۱۱۷، دورنگار: ۰۱۱-۴۲۱۵۵۰۲۵، پست الکترونیکی: Ali.Arshi@qaemshahriau.ac.ir

نانوسیلیکونی را بر روی سطح پنبه پوشش داده‌اند و خواص ضدباکتری مناسبی را بدست آوردند [۸،۹]. امروزه فلز نقره به شکل ذراتی با سایز کمتر از ۱۰۰ نانومتر به وجود آمده است که آن‌ها را نانوذرات نقره می‌نامند. تجزیه و تحلیل ذرات نقره فلزی/TiO<sub>2</sub> بر روی پارچه، خواص غیرمعمول فیزیکی و شیمیایی و فعالیت‌های بیولوژیکی از خود نشان می‌دهد [۱۰]. نانوسیلور یا همان نانوذرات نقره پرکاربردترین ذرات در حوزه نانو بعد از نانولوله‌های کربنی می‌باشد و هر روزه به کاربرد آن در دنیای نانو افزوده می‌شود.

یکی از دلایل کاربرد گسترده آن به دلیل خاصیت آنتی باکتریال این ذرات است [۱۱]. اعظمی و همکارانش، نانوذرات نقره تولید شده توسط قارچ را در اتوکلاو قرار دادند و دریافتند که با وجود مردن و غیرفعال شدن قارچ، نانوذرات نقره بیشترین خواص آنتی باکتریال را روی باکتری‌ها اعمال نمود [۱۲]. نانو کامپوزیت‌ها شامل مواد چند فازی هستند که حداقل یکی از اجزای تشکیل دهنده آن در یک بعد اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر داشته باشد. برای رسیدن به خواص بهتر در نانو کامپوزیت‌ها، می‌بایست توزیع اندازه نانوذرات و پراکندگی آن‌ها در فاز ماتریس کامپوزیت را کنترل نمود [۱۳-۱۸].

سلول‌های میکروبی واحدهای بسیار سازماندهی شده هستند که با توجه به مورفولوژی و مسیرهای متابولیک، قادر به سنتز ذرات تجدیدپذیر با اندازه و ساختار مشخص هستند. نانونقره می‌تواند از میان غشاء سلول جذب سطحی کند و منجر به آسیب غشاء و در نهایت باعث مرگ سلول شود [۱۹]. نانوذرات نقره قابلیت در برابر محکم شدن به دیواره سلول باکتری و سپس نفوذ در آن را دارند. در نتیجه باعث تغییرات ساختاری در غشاء سلول و مرگ سلول می‌شود. تشکیل حفره‌ها روی سطح سلول، انباشتگی نانوذرات روی سطح را به دنبال دارد [۲۰]. مکانیسم ضدباکتری نانوذرات نقره بطور کامل شناخته نشده است. با این حال به نظر می‌رسد که نانونقره از ویژگی فیزیکی شیمیایی خاصی برخوردار است

مقاوم در برابر سوراخ شدن است و خواص نوری خوبی دارد و در برابر هجوم حشرات پایدار است و قابلیت نفوذ آن در برابر گازها و بوها مناسب است. بنابراین برای بسته‌بندی غذاهای خشک بکار می‌رود [۱]. پلی پروپیلن به صورت فیلم ریخته‌گری شده فاقد آرایش، فیلم قالب‌ریزی دمشی، فیلم‌های آرایش دار و بدون آرایش و پوشش داده شده، تولید می‌شود [۲]. بسیاری از کاربردهای صنعتی فیلم‌های پلی پروپیلن به خواص چسبندگی خوب نیاز دارند، به عنوان مثال چسبیدگی توسط جوهر چاپ، رنگ‌ها و پوشش‌ها، لایه‌دار کردن و چسب‌های رایج. بطور کلی حضور گروه‌های قطبی و مورفولوژی سطح فیلم یک نقش خیلی مهم برای بدست آوردن چسبندگی خوب ایفا می‌کند. اگر چه فیلم‌های پلی پروپیلن به سبب خاصیت غیر قطبی شان و کشش سطحی کم محدودیت‌هایی برای خواص کشش سطحی در چسبندگی شان دارند [۳]. معمول‌ترین روش‌های اصلاح سطح پوشش پلی اولفین‌ها عبارتند از: کرونا، پلاسما که این عملیات برای افزایش پلیمریاسیون سطح و اکسیداسیون به خوبی برای اصلاح کشش سطحی و خواص ممانعتی توسط تغییر زنجیر پلیمری به شکل مناسب می‌باشد [۱].

با استفاده از عملیات پلاسما، سطح ماده پلیمر غیرقطبی ممکن است برای دارا بودن تنوع گروه‌های عاملی شامل عامل‌های بر مبنای اکسیژن (کربونیل، کربوکسیل، اتر، پروکسید و ...) یا گروه‌های بر مبنای نیتروژن فعال شده و منجر به اصلاح ویژگی‌های سطح شود [۴،۵]. عملیات تخلیه کرونا سبب افزایش انرژی سطحی توسط ایجاد گروه‌های قطبی روی سطح می‌شود که این خواص رطوبت و کشش سطحی را اصلاح می‌کند. تحقیقات زیادی درباره عملیات کرونا در ۲۵ سال اخیر انجام شده است. سیستم عملیات کرونا برای افزایش انرژی سطحی غشاهای پلاستیکی، فویل‌ها و کاغذ به منظور اصلاح رطوبت‌پذیری و چسبندگی طراحی می‌شود [۶]. عملیات اصلاح سطح کرونا برای رنگبری رنگ‌زا از روی فیلم سلولزی نیز انجام شده است [۷]. اخیراً محققان توسط اصلاح سطح کرونا نانو، نیترات نقره و نرم کننده‌های

اکسید تیتانیوم آلوده کننده‌های سرسخت را حذف می‌کند و خواص ضد میکروبی دارد [۲۷]. روش تاگوچی توسط محققان مختلف در بررسی شرایط بهینه سنتز مواد مختلف بکار رفته است. حاجیان و همکارانش فاکتورهایی که در سنتز پلی وینیل بوتیرال موثر است را توسط روش تاگوچی بررسی کردند [۲۸]. کیم و همکاران نانومواد  $TiO_2$  را با اندازه ذرات ۱۰-۲۰ nm سنتز کردند و با استفاده از روش تاگوچی به این نتیجه رسیدند که میزان نسبت آب به سطح فعال و مقدار تغذیه پارامترهای موثر در تحقیق بود [۲۹]. در این مطالعه با استفاده از عملیات کرونا سطح فیلم پلی پروپیلن اصلاح شد و فیلم عمل شده با کرونا، در غلظت‌های مختلف رزین و نانوکامپوزیت نقره/دی اکسید تیتانیوم آغشته گردید و از روش تاگوچی برای تجزیه و تحلیل آماری استفاده شد. پارامترهای متغیر در تاگوچی، سرعت، ولتاژ، زمان و غلظت نانومواد انتخاب شد. برای بررسی تغییرات سطح از میکروسکوپ نیروی اتمی و میکروسکوپ الکترونی SEM استفاده شد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

برای این تحقیق، فیلم PP با ضخامت ۶۰ میکرون و با آرایش یافتگی در یک جهت (که در صنایع بسته‌بندی شرکت پوشینه کاربرد دارد) تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. از رزین TS110 بر پایه اکریلیکی از شرکت سیماب رزین تهیه و استفاده گردید. این نوع رزین‌ها قابلیت اتصال به پلی پروپیلن بعد از عملیات سطحی را دارا می‌باشند. از نانواکسید تیتانیوم محلول کلویید در آب با غلظت ۵٪ و نانونقره محلول کلویید در آب با غلظت ۱ mg/ml از شرکت Plasma Chem آلمان استفاده شد. این مقادیر با توجه به آزمایشات قبلی که انجام شده، انتخاب گردیده است. پس از تهیه نانوکامپوزیت بر اساس جدول تاگوچی

که امکان فعالیت ضدباکتری نقره را توسط کاتیون‌های آن فراهم می‌کند [۲۱].

نانوذرات اکسید فلزی به عنوان مواد پرکن فعال در پلیمرهای کامپوزیتی استفاده می‌شود و باعث افزایش پایداری شیمیایی (۳-۵ مرتبه بیشتر) و کاهش نفوذپذیری خواهد شد [۲۲]. دی اکسید تیتانیوم یک پودر سفید غیرقابل اشتعال و بی‌بو با وزن مولکولی ۷۹/۸، نقطه جوش ۲۹۷۲، نقطه ذوب ۱۸۴۳ درجه سانتیگراد می‌باشد و دانسیته نسبی آن ۲۶/۴ در ۲۵ درجه سانتیگراد می‌باشد [۲۳].

نانواکسید تیتانیوم ارزان؛ پایدار در محلول و غیرسمی است و حفره‌های آن در حال اکسیداسیون قوی و احیای انتخابی هستند [۲۴]. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به دلیل خواص جدید و جالب نوری، دی الکتریکی و فتوکاتالیستی آن‌ها یک نسل جدید مواد پیشرفته هستند. امروزه تیتانیوم دی اکسید بطور گسترده به عنوان یک خود تمیزشونده و ضد عفونی کننده پوشش سطحی مواد بکار می‌رود. تیتانیوم دی اکسید به دلیل اثر آبدوستی آن نقش مفید در تصفیه محیط زیست دارد [۲۵]. لویز و همکارانش نانوذرات نقره و دی اکسید تیتانیوم و خواص ضدباکتری آن را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که ترکیب این دو ماده خواص ضدباکتری مناسبی را برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی نشان می‌دهد و به خصوص نانوذرات نقره خواص بهتری را با بکار بردن مقدار کم از آن ایجاد می‌کنند.

اکسیدهای فلزی بار مثبت حمل می‌کنند و هنگامی که میکروارگانیسم‌ها بار منفی حمل می‌کنند، این باعث جاذبه الکترومغناطیس بین میکروارگانیسم و اکسیدهای فلزی می‌شود که به اکسیداسیون و سرانجام مرگ میکروارگانیسم منجر می‌شود [۲۶]. پان و همکارانش ترکیب  $Ag/TiO_2$  به روش سبز سنتز کردند و دریافتند که ترکیب مناسبی از این دو از رشد باکتری‌ها در آب جلوگیری می‌کند.

فتوکاتالیست‌های دی اکسید تیتانیوم بطور شیمیایی پایدار هستند و فعالیت فتوکاتالیستی قوی از خود نشان می‌دهند. دی

گزارش شود. آنتی باکتریال بر اساس پخش ماده در محیط کشت صورت گرفت که کشت باکتری به دو بخش محیط کشت مایع و جامد تقسیم شد. این آزمون در مرکز اکولوژی خزر انجام شد.

#### ۲-۱-۲- محیط کشت مایع

این محیط باید ۲۰ الی ۲۴ ساعت قبل کشت داده شود، بدین صورت که مقدار ۸ گرم از ماده نوترینت براست را در ۱ لیتر آب درون ارلن حل کرده و با استفاده از مگنت بر روی هیتر گذاشته تا کاملاً حل شود. بعد از حل شدن کامل و آماده شدن محیط کشت مایع آن را با فویل آلومینیومی کاملاً بسته و درون اتوکلاو قرار داده شد. دمای اتوکلاو باید بر روی ۱۲۱ درجه سانتیگراد تنظیم شود پس از ۱۵ دقیقه از اتوکلاو خارج کرده و زیر هود قرار داده تا خنک شود تا برای مراحل بعدی آماده گردد. پس از سرد شدن درون محیط کشت مایع باکتری ها را درون آن ریخته و درب آن را با فویل بسته و به مدت ۲۰ الی ۲۴ ساعت در زیر هود قرار می گیرد.

#### ۲-۱-۳- محیط کشت جامد

برای تهیه محیط کشت جامد مقدار ۱۳/۶ گرم ماده مولر هیلتون آگار را در ۴۰۰ سی سی آب مخلوط کرده و همانند محیط کشت مایع با استفاده از مگنت گذاشته تا کاملاً حل شود. پس از حل شدن آن را درون اتوکلاو روی ۱۲۱ درجه سانتیگراد تنظیم کرده، پس از ۱۵ دقیقه از اتوکلاو خارج کرده و در زیر هود قرار داده تا خنک شود. پس از خنک شدن محیط کشت جامد را در پلیت ها ریخته سپس با پارافین درب آن کاملاً بسته و ۲۰ الی ۲۴ h در زیر هود قرار گرفت.

#### ۲-۱-۴- آماده کردن محلول نیم مگ گارلن

این محلول همانند یک محلول استاندارد عمل کرده و بعد از آماده شدن یک محلول کدر بدست می آید که باید با محیط کشت مایع مقایسه شود. باید دقت شود که میزان کدوری محیط کشت مایع با محلول استاندارد یکسان باشد.

ترسیم شده برای نمونه های مختلف کرونا شده، آن را بر روی سطح PP اعمال کرده اما قبل از آن باید نانو  $\text{TiO}_2$  و Ag را با رزین ترکیب کرد. از آنجایی که نانو  $\text{TiO}_2$  و Ag در این نوع رزین ها پخش خوبی ندارد برای توزیع و پخش آن از دستگاه آلتراسونیک استفاده شد. ابتدا در حمام آلتراسونیک به مدت ۳۰ دقیقه قرار داده تا ذرات نانو بطور کامل در رزین پخش شوند و سپس با استفاده از دستگاه همزن برقی به مدت نیم ساعت کاملاً همزده شد تا پخش خوبی داشته باشند. پس از تهیه رزین ها با استفاده از دستگاه فیلم کش، فیلمی به ضخامت ۹۰ میکرومتر بر روی سطح کشیده و در دمای محیط کاملاً خشک گردید تا نانو کامپوزیت بدست آمده برای آزمون ها آماده گردد. دستگاه کرونا استفاده شده در این تحقیق از نوع کرونا DC که در دانشگاه آزاد قائم شهر برای اصلاح سطحی پلیمر مورد استفاده قرار می گیرد بکار برده شد. ولتاژ این دستگاه متغیر بوده بطوریکه قابلیت تغییر ولتاژ تا ۱۰۰۰۰ ولت را دارا می باشد.

این دستگاه به واسطه قادر بودن تغییر پارامترهای ولتاژ، زمان و دور قابلیت ایجاد اصلاح سطحی مختلف را بر روی PP فراهم می کند. از دستگاه AFM مدل DS-95-50E C-21 در شرکت مهار صنعت افزار برای مشخص کردن تاثیرات کرونا بر روی سطح و اثر حکاکی از این آزمون استفاده گردید. این دستگاه حکاکی بر روی سطح را در حالت سه بعدی نشان می دهد که علاوه بر بافت سطح، متوسط زبری و کنده کاری های ایجاد شده را به خوبی نمایش می دهد. مورفولوژی سطح فیلم همراه با نانو مواد توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل KYKY-EM 3200 مورد بررسی قرار گرفت.

#### ۲-۱-۱- آزمون آنتی باکتریال

برای تعیین میزان آنتی باکتری بودن نانو کامپوزیت ها از این آزمون استفاده شد به طوری که دو باکتری متفاوت را بر روی سطح کشت داده و نتایج مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. تمام این آزمون چهار بار تکرار شد تا نتایج درست

## ۲-۱-۵- آماده کردن سوآپ

چند سوآپ بسته به مقدار مورد استفاده درون لوله آزمایش قرار داده و درب آن با فویل کاملاً بسته و در اتوکلاو گذاشته شد تا استریلیزه شود و بعد از مدت ۱۵ دقیقه آن را از اتوکلاو خارج و در زیر هود قرار داده شد تا خنک شود و برای کشت باکتری مورد استفاده قرار گیرد.

## ۲-۱-۶- کشت باکتری

بعد از ۲۰ ساعت از کشت محیط جامد و مایع، درب پلیت‌ها را باز کرده و سوآپ را در داخل محیط کشت قرار داده و بر روی محیط کشت جامد در پلیت کشیده، سپس دو مرتبه با زاویه ۱۲۰ درجه پلیت را چرخانده و با سوآپ فرآیند کشت تکرار شد. بعد از آن نمونه‌های پلی پروپیلین که بر اساس روش تاگوچی آماده گردیدند به اندازه دایره‌ای به قطر ۱ سانتی متر برش داده و در داخل پلیت قرار گرفت. برای دقت آزمایش تمام نمونه‌ها ۴ بار تکرار شد. سر پلیت‌ها را با پارافین بسته و به مدت ۲۰ الی ۲۴ ساعت در انکوباتور قرار گرفت و از نمونه‌ها عکس گرفته شد تا برای تجزیه و تحلیل آماده شود.

## ۲-۲- تجزیه و تحلیل آماری

برای کم کردن تعداد آزمایشات، صرفه‌جویی در زمان و منابع و تعیین حالت بهینه نمونه‌ها براساس روش آماری آزمایشات انجام می‌شود. برای این تحقیق، از روش تجزیه و تحلیل تاگوچی استفاده شد.

بعد از اینکه نمونه‌ها تحت تابش الکترونی کرونا قرار گرفتند برای بررسی زبری و کنده‌کاری ایجاد شده بر روی سطح پلی پروپیلین از میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده گردید تا بر اساس تصاویر بدست آمده تجزیه و تحلیل روی آن صورت گیرد.

## ۲-۱-۲- روش تحلیل تاگوچی

طراحی کسری کامل آزمایشات، شناسایی همه ترکیبات

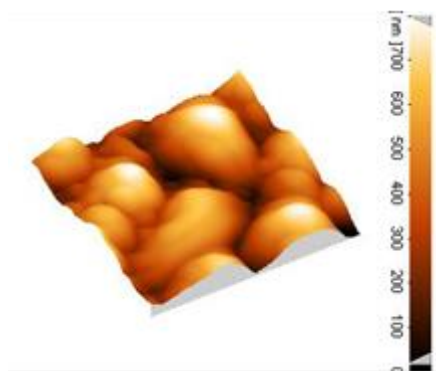
ممکن برای یک مجموعه از عوامل داده شده می‌باشد. بیشتر آزمایشات صنعتی معمولاً شامل تعداد قابل توجهی از فاکتورهاست که یک کسر کامل طراحی در تعداد زیادی از آزمایش را نتیجه می‌دهد. لذا روش انتخاب تعداد محدود آزمایشات، به عنوان یک آزمایش کسر جزئی شناخته شده است. تجزیه و تحلیل تاگوچی، مجموعه خاصی از رهنمودهای طراحی برای آزمایشات کسری فراهم می‌آورد که بسیاری از کاربردها را پوشش می‌دهد. این بررسی‌ها، پارامترهای مختلف همانند میانگین، واریانس و خصوصیات کارایی فرآیند را تحت تاثیر قرار می‌دهد و البته چگونگی خوبی یک فرآیند به عملکرد آن بستگی دارد. نتایج آزمایشگاهی به روش تاگوچی شامل آرایه‌های متعامدی برای سازماندهی پارامترهای موثر بر فرآیند و درجات مختلف هستند و فاکتورهایی را تعیین می‌کند که کیفیت محصول بیشتر با حداقل مقدار آزمایش را نتیجه دهد که در نتیجه صرفه‌جویی در زمان و منابع است. مراحل عمده برای طراحی مورد نیاز آزمایشگاهی با استفاده از روش تاگوچی (۱) ایجاد هدف تابع (۲) شناسایی عوامل سطح (۳) انتخاب مناسب آرایه متعامد (۴) آزمایش تجزیه و تحلیل آزمایشات و تعیین حالت بهینه (۵) مطابقت آزمایشات می‌باشد [۲۸].

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

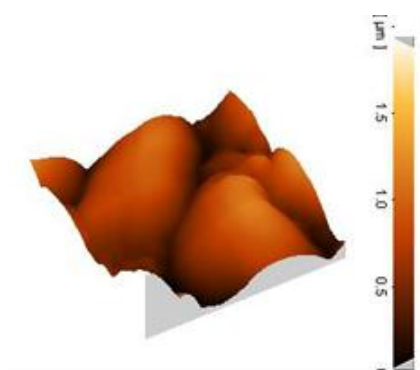
تغییرات در سطح فیلم پلی پروپیلین توسط آنالیز تصاویر AFM مورد مطالعه قرار گرفت برای مشخص کردن تاثیرات کرونا بر روی سطح و اثر حکاکی و زبری از این روش استفاده گردید. این روش زبری سطح و کنده‌کاری‌های ایجاد شده بر روی سطح را در حالت سه بعدی به خوبی نمایش می‌دهد.

کرونا اولیه: کرونا شده با ولتاژ ۱۰۰ ولت، زمان ۱ دقیقه و سرعت ۶ m/min، کرونا مینیمم: کرونا شده با ولتاژ ۱۰۰۰ ولت، زمان ۳ دقیقه و سرعت ۸ m/min، کرونا متوسط:



شکل ۳: تصویر AFM نمونه کرونا شده متوسط.

حالت ماکزیمم رسیده است و این نتایج ثابت می کند که کرونا حکاکی و زبری سطح را افزایش می دهد. برای مشخص کردن تغییرات بوجود آمده از سطح، سه پارامتر در تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی شامل متوسط زبری ( $S_a$ )، انحراف معیار ( $S_q$ ) و بافت سطح ( $S_z$ ) را مورد ارزیابی قرار گرفت تا ناهمواری و زبری سطح را تایید نماید. نتایج بدست آمده در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۴: تصویر AFM نمونه کرونا شده ماکزیمم.

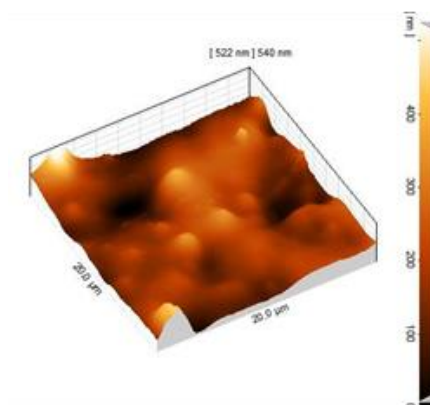
فاکتور  $S_a$  از جدول ۱، متوسط زبری را نشان می دهد که بصورت زیر تعریف می شود:

$$s_a = \iint_a Z(x, y) dx dy \quad (1)$$

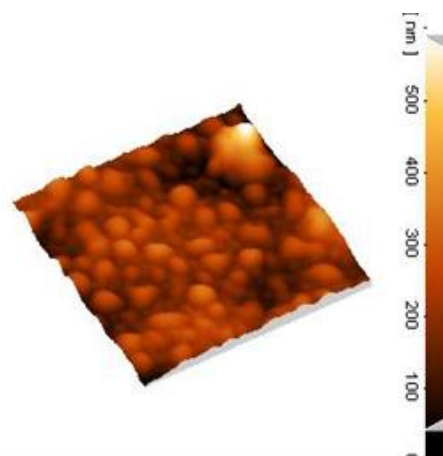
$S_q$  انحراف معیار را نشان می دهد که در زیر تعریف می شود:

کرونا شده با ولتاژ ۵۰۰۰ ولت، زمان ۵ دقیقه و سرعت ۱۰ m/min و کرونا ماکزیمم: کرونا شده با ولتاژ ۱۰۰۰۰ ولت، زمان ۷ دقیقه و سرعت ۱۲ m/min.

شکل ۱ نمونه کرونا اولیه را نشان می دهد که می توان سطح تقریباً صاف با زبری کم مشاهده کرد و وقتی که با کرونا می نیم عمل شد (شکل ۲)، ناهمواری ها افزایش یافته و سطح زبرتر می شود و با کرونا متوسط (شکل ۳) می توان به وضوح دید که سطحی با ناهمواری و زبری بیشتر بوجود آمده است.

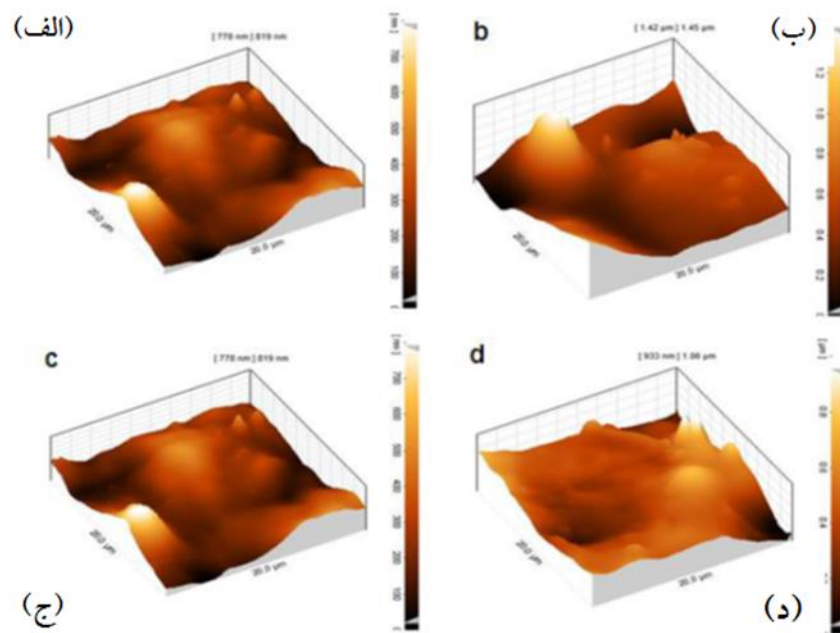


شکل ۱: تصویر AFM نمونه کرونا اولیه.



شکل ۲: تصویر AFM نمونه کرونا شده می نیمم.

از شکل ۴ می توان دریافت که زبری سطح بوجود آمده به



شکل ۵: مقایسه تصاویر AFM گرفته شده از پلی پروپیلن، الف) کرونا اولیه، ب) کرونا مینیمم، ج) کرونا متوسط و د) کرونا ماکزیمم.

جدول ۱: پارامترهای زیری بدست آمده از تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی.

فاکتور	کرونا اولیه (nm)	کرونا مینیمم (nm)	کرونا متوسط (nm)	کرونا ماکزیمم (nm)
$S_z$	۱۳۷	۲۸۵	۶۷۰	۱۰۰۰
$S_a$	۲۶/۴	۴۲/۵	۱۴۴	۲۱۸
$S_q$	۳۳/۹	۵۴/۶	۱۷۳	۲۵۹

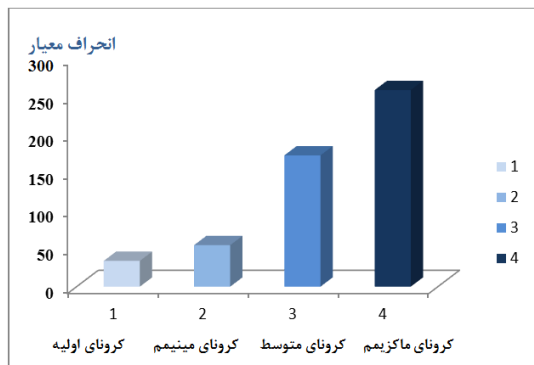
مقایسه تصاویر AFM از فیلم‌های PP شکل ۵ الف نشان می‌دهد که برای اصلاح سطح اولیه که ابتدای کرونا شدن می‌باشد، ناهمواری و زیری سطح خیلی کم است و بعد از عملیات کرونای مینیمم، سطح زبرتر و ناهمواری‌های آن بیشتر نمایان می‌شود به طوری که برای نمونه کرونای اولیه از ۱۳۷ nm به ۲۸۵ nm برای نمونه‌های کرونا مینیمم (شکل ۵-ب) می‌رسد. اما بیشترین حکاکی و زیری سطح به نمونه کرونا ماکزیمم (شکل ۵-د) می‌باشد که  $S_z$  برای آن ۱۰۰۰ nm می‌باشد. برای نمونه کرونا متوسط (شکل ۵-ج) زیری و ناهمواری سطح بین کرونا مینیمم و ماکزیمم می‌باشد که  $S_z$  برای آن ۶۷۰ nm است. این نشان می‌دهد که عملیات

$$S_q = \sqrt{\iint_a (Z(x,y))^2 dx dy} \quad (2)$$

$S_z$  بافت صفحات با  $S_z$  تعیین می‌شود. در مطالعه مکانیسم سایش، تغییرات را زودتر از  $S_a$  و  $S_q$  نشان می‌دهد.

$$S_q = \frac{\sum_1^5 \text{peak heights} + \sum_1^5 \text{valley depths}}{5} \quad (3)$$

اصلاح سطحی، به خوبی تغییرات در مورفولوژی فیلم‌های PP که با آنالیز AFM مقایسه شدند را نشان داد.



شکل ۸: مقایسه نمودار انحراف معیار برای نمونه‌های مختلف.

### ۳-۲- تجزیه و تحلیل آماری داده‌های ضدباکتری

بعد از اینکه نمونه‌ها با نانومواد نقره و دی اکسید تیتانیوم با درصدهای مختلف آماده گردید برای تعیین آنتی باکتریال از دو باکتری استفاده شد بدین صورت که هر ۱۶ نمونه از جدول تاگوچی یک بار با نوع باکتری گرم مثبت و بار دیگر با باکتری گرم منفی آزمایش شد. آزمون برای همه نمونه‌ها چهار بار تکرار شد و میانگین نتایج بدست آمده است.

در این مقاله متغیرهای عملیات کرونا شامل زمان، ولتاژ و سرعت و غلظت نانومواد هر یک در چهار سطح مطابق با جدول ۲ با استفاده از روش تاگوچی در نظر گرفته شد.

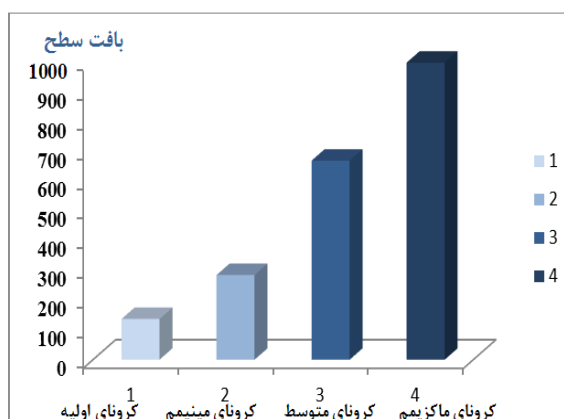
تاثیر اصلی فاکتورهای هر بخش برای باکتری E.coli در جدول ۲ آورده شده است. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده، برای فاکتور A که سرعت می‌باشد بیشترین مقدار در سطح ۴ با سرعت ۱۲ m/min می‌باشد. برای فاکتور C که زمان می‌باشد بیشترین زمان در همین سطح با ۷ دقیقه و تاثیر فاکتور اصلی D که درصد مواد است مربوط به Ag می‌باشد.

جدول ۲: فاکتورها و سطوح.

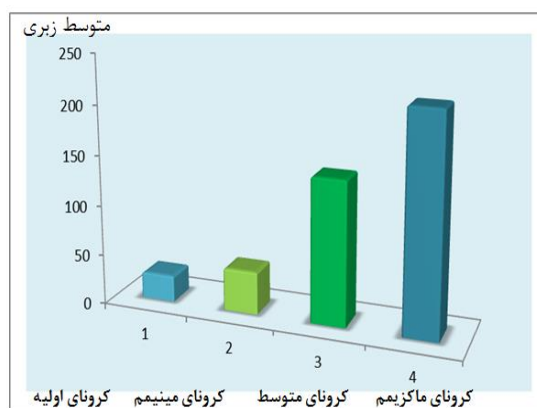
فاکتورها	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
سرعت (متر بر دقیقه) = فاکتور A	۶	۸	۱۰	۱۲
ولتاژ (ولت) = فاکتور B	۱۰۰	۱۰۰۰	۵۰۰۰	۱۰۰۰۰
زمان (دقیقه) = فاکتور C	۱	۳	۵	۷
نانومواد (درصد) = فاکتور D	TiO <sub>2</sub>	Ag	Ag ۳۰/۷۰	Ag ۷۰/۳۰

کرونا باعث حاکاکی و ناهمواری بیشتری بر روی سطح PP می‌شود که زبری آن در بهبود چسبندگی بین سطح و رزین مناسب است. از طرف دیگر اثبات می‌کند که پارامترهای مختلف کرونا در ایجاد این زبری نقش موثری دارند. نتایج بدست آمده از  $S_q$  و  $S_a$  نیز مشابه  $S_z$  بوده و بیانگر این است که با افزایش عملیات کرونا، بافت سطح و  $S_q$  تغییر پیدا کرده که تایید دیگری بر تأثیر کرونا بر حاکاکی سطح می‌باشد.

نمودارهای مختلف بافت سطح، متوسط زبری و انحراف معیار برای نمونه کرونا اولیه، کرونا شده مینیوم، متوسط و ماکزیم در شکل‌های ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده است. در هر سه پارامتر با افزایش عملیات کرونا افزایش پیدا کرده که نشان دهنده تغییر سطحی پلی پروپیلن با عملیات کرونا می‌باشد که این تغییرات سطحی در چسبندگی بهتر نانوکامپوزیت تاثیر شایانی دارد.

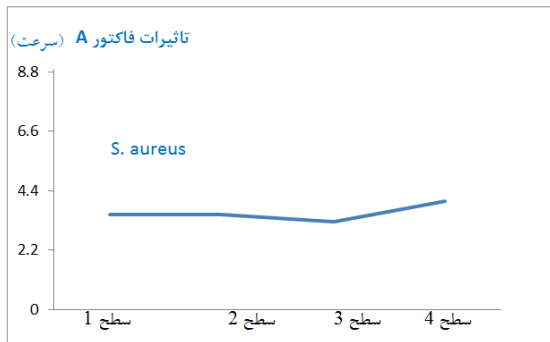


شکل ۶: مقایسه نمودار بافت سطح برای نمونه‌های مختلف.



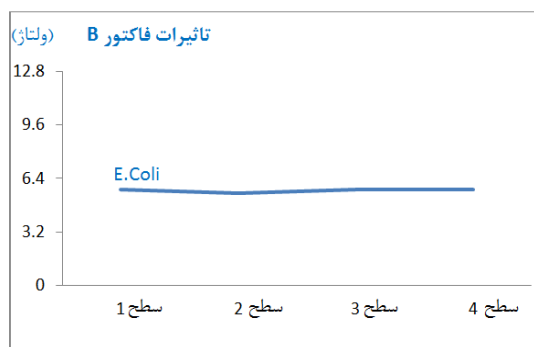
شکل ۷: مقایسه نمودار متوسط زبری برای نمونه‌های مختلف.



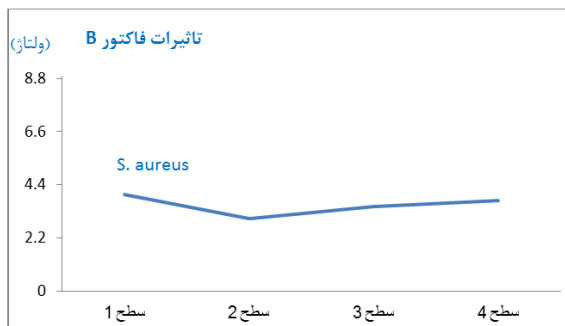


شکل ۱۰: نمودار تأثیرات میانگین فاکتور A برای S.aureus.

تفاوت فاکتور A در شکل نشان داده شده است. تأثیر دور برای باکتری E.coli کمی نسبت به S.aureus به صورت صاف تر می باشد. در هر دو باکتری بیشترین مربوط به سرعت ۱۲ m/min است.



شکل ۱۱: نمودار تأثیرات میانگین فاکتور B برای E.coli.



شکل ۱۲: نمودار تأثیرات میانگین فاکتور B برای S.aureus نمودار مقایسه برای فاکتور B ولتاژ نشان می دهد که باکتری S.aureus نسبت به E.coli پایین تر قرار گرفته است.

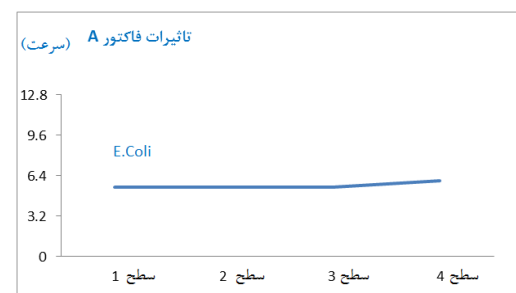
جدول ۳: تأثیرات اصلی فاکتورها برای باکتری E.coli.

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
A	۵/۵	۵/۵	۵/۵	۶
B	۵/۷۵	۵/۵	۵/۷۵	۵/۷۵
C	۵	۵/۲۵	۶	۶/۵
D	۵	۱۰/۷۵	۸/۵	۳

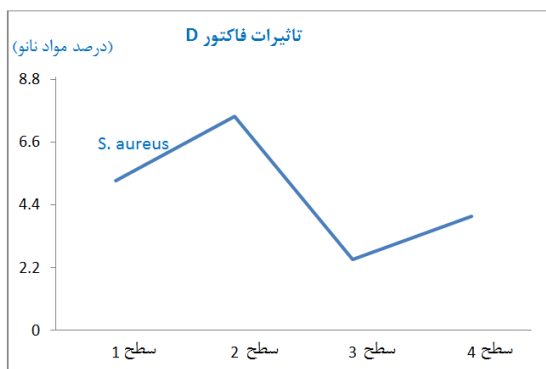
جدول ۴: تأثیرات اصلی فاکتورها برای باکتری S.aureus.

فاکتور	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
A	۳/۵	۳/۵	۳/۲۵	۴
B	۴	۳	۳/۵	۳/۷۵
C	۲/۷۵	۳	۳/۷۵	۴/۷۵
D	۵/۲۵	۷/۵	۲/۵	۴

تأثیر اصلی فاکتورها برای هر بخش برای باکتری S.aureus در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در جدول ۲ نشان داده شده، برای فاکتور A که سرعت می باشد، بیشترین مقدار در سطح ۴ با سرعت ۱۲ m/min بود که مشابه آن در باکتری E.coli است. همچنین فاکتور C که مربوط به زمان می باشد نسبت به نتایج دو باکتری، مشابه هم و مربوط به همان زمان ۷ دقیقه می باشد. برای فاکتور B مقدار ماکزیمم برای سطح ۱ شامل ولتاژ ۱۰۰ ولت است. تأثیر فاکتور D نیز مشابه نتایج بدست آمده باکتری E.coli می باشد که نانوقره برای آن در نظر گرفته شده است.

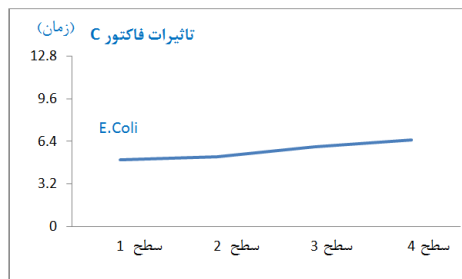


شکل ۹: نمودار تأثیرات میانگین فاکتور A برای E.coli.

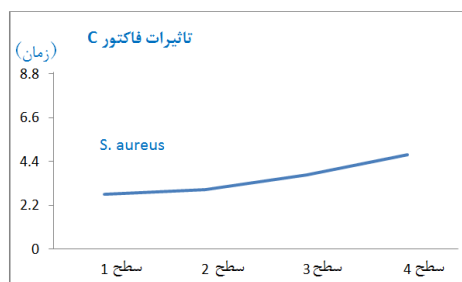


شکل ۱۶: نمودار تاثیرات میانگین فاکتور D برای S.aureus.

ANOVA اهمیت نسبی پارامترهای فرآیند همراه با تخمین تجربی خطا را پیش‌بینی می‌کند. دقت برآورد پارامترها بر اساس تعدادی از نمونه‌های مستقل از اطلاعات است که می‌تواند بوسیله درجه آزادی (DOF) تعیین شود. در جدول ANOVA، درجه آزادی برابر با تعداد آزمایشات منهای تعداد پارامترهای اضافی برای محاسبه برآورد شده است می‌باشد. مجموع مقدار مربع داده‌ها نشان دهنده انحراف داده‌ها از مقدار متوسط است. واریانس برای داده‌ها با تقسیم مجموع مربعات آن توسط DOF محاسبه می‌شود. درصد سهم نشان دهنده سهم تاثیر هر یک از عوامل پاسخ می‌باشد. جداول ۵ و ۶ مربوط به آنالیز واریانس در زیر داده شده است. جدول ۵، آنالیز واریانس برای باکتری E.coli را نشان می‌دهد که سهم فاکتور A که دور می‌باشد، تقریباً ۰/۲٪ بوده و نشان دهنده بی‌تاثیر بودن سرعت بر روی خاصیت ضدباکتری می‌باشد. به ترتیب فاکتورهای B و C که سهم ولتاژ و زمان عملیات می‌باشند ۰ و ۱/۹۸۲٪ بوده و تایید می‌کند که تاثیر زمان نسبت به سرعت و ولتاژ بیشتر می‌باشد و کمترین تاثیر مربوط به ولتاژ دستگاه می‌باشد. اما بیشترین تاثیر مربوط به نانو دی اکسید تیتانیوم می‌باشد که برابر با ۹۷/۴۹۹٪ بوده و بیانگر تاثیر فراوان درصد نانومواد نسبت به فاکتورهای دیگر می‌باشد.

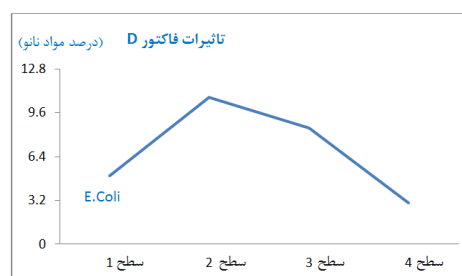


شکل ۱۳: نمودار تاثیرات میانگین فاکتور C برای E.coli.

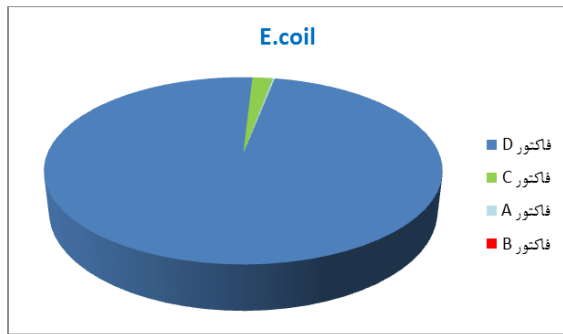


شکل ۱۴: نمودار تاثیرات میانگین فاکتور C برای S.aureus برای فاکتور C، نسبت به پارامترهای دیگر، نمودار آن‌ها شبیه به هم بوده و به صورت خطی افزایش می‌یابد که زمان ۷ دقیقه اصلاح سطحی بهترین حالت می‌باشد.

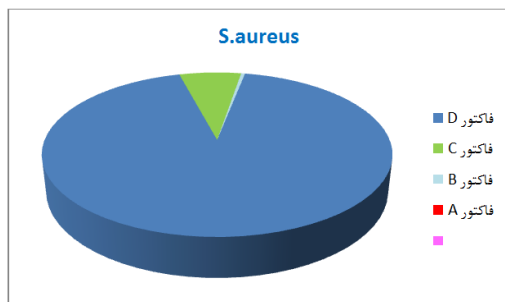
برای فاکتور نانو تغییرات مشابه هم بوده و در هر دو باکتری بهترین خاصیت آنتی باکتریال در نانونقره اتفاق می‌افتد. اما خاصیت آنتی باکتریال برای باکتری S.aureus نسبت به E.coli بالاتر است. تجزیه و تحلیل اثرات اصلی به منظور مطالعه روند اثرات هر یک از عوامل استفاده می‌باشد. گام بعدی در تجزیه و تحلیل داده‌ها به منظور برآورد شرایط بهینه هر یک از عوامل کنترل ANOVA است.



شکل ۱۵: نمودار تاثیرات میانگین فاکتور D برای E.coli.



شکل ۱۷: نمودار دایره‌ای سهم هر یک از فاکتورهای تأثیرگذار برای باکتری E.coli.



شکل ۱۸: نمودار دایره‌ای سهم هر یک از فاکتورهای تأثیرگذار برای باکتری S.aureus.

از جداول بهینه می‌توان دریافت که بهترین حالت برای آنتی باکتریال بر روی سطح پلی پروپیلن برای باکتری E.coli در شرایط سرعت ۱۲ m/min، ولتاژ ۱۰۰۰۰ ولت و زمان ۷ دقیقه و نانوقره و برای باکتری S.aureus در شرایط سرعت ۱۲ متر بر دقیقه، ولتاژ ۱۰۰، زمان ۷ دقیقه و زمانی که فقط از نانوقره استفاده شده می‌باشد و با دقت به مقدار تأثیر می‌توان استنباط کرد که در آنتی باکتریال نانومواد نسبت به دیگر متغیرها تأثیر آن چشمگیرتر است. بنابراین، نتایج نشان می‌دهد که استفاده از نانو منجر به افزایش تعداد ذرات در واحد سطح شده و خواص ضد باکتری افزایش می‌یابد [۲۹].

جدول ۷: جدول شرایط بهینه برای باکتری E.coli

فاکتور	شرح بخش	بخش	مقدار تأثیر
A	فاکتور A-بخش ۴	۴	۰/۱۵
B	فاکتور B-بخش ۴	۴	۰/۰۶۳
C	فاکتور C-بخش ۴	۴	۰/۱۱۳
D	فاکتور D-بخش ۲	۲	۰/۳۰۳

جدول ۵: آنالیز واریانس ANOVA برای باکتری E.coli

فاکتور	f	SS	V	P%
A	۳	۰/۶۸۷	۰/۲۲۹	۰/۱۸
B	۳	۰/۱۸۷	۰/۰۶۲	۰
C	۳	۵/۶۸۷	۱/۸۹۵	۱/۹۸۲
D	۳	۲۷۰/۶۸۷	۹۰/۲۲۹	۹۷/۴۹۹

جدول ۶: آنالیز واریانس ANOVA برای باکتری S.aureus

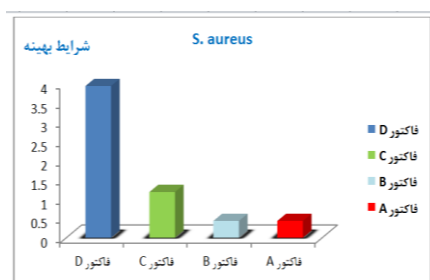
فاکتور	f	SS	V	P%
A	۳	۱/۱۸۷	۳۹۵/۰	۰
B	۳	۲/۱۸۷	۰/۷۲۹	۰/۳۹۷
C	۳	۹/۶۸۷	۳/۲۲۹	۶/۳۵۲
D	۳	۱۱۱/۶۸۷	۳۷/۰۶۲	۸۶/۹۴۷

جدول ۶ آنالیز واریانس برای باکتری S.aureus را نشان می‌دهد که سهم فاکتور A که مقدار سرعت می‌باشد نسبت به نتایج E.coli کمتر شده و ۰٪ می‌باشد اما فاکتور B که مربوط به ولتاژ می‌باشد نسبت به باکتری E.coli افزایش پیدا کرده است. همچنین فاکتور C که زمان عملیات می‌باشند ۶/۳۵۲٪ بوده دچار افزایش حدود ۵ درصدی نسبت به باکتری E.coli شده است. این نتایج نشان می‌دهد که تأثیر زمان نسبت به ولتاژ و سرعت کمی افزایش یافته اما فاکتور D که مربوط به درصد نانومواد می‌باشد با کاهش ۱۱ درصدی نسبت به E.coli به ۸۶ درصد رسید. لذا می‌توان تفسیر کرد نقش درصد نانومواد در آنتی باکتریال کردن نمونه در باکتری S.aureus کمتر از باکتری E.coli می‌باشد. تأثیرات هر یک از این فاکتورها در نمودار دایره‌ای شکل ۱۷ نشان داده شده است.

### ۳-۳- برآورد از ویژگی‌هایی با کیفیت مطلوب

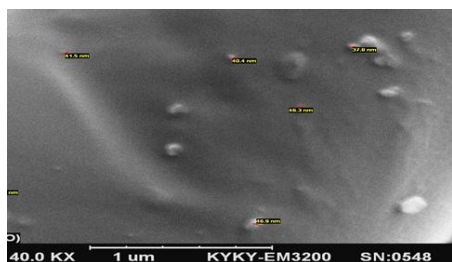
برای یکی از مزایای بزرگ انجام روش تاگوجی تعیین حالت بهینه برای پارامترها برای تعیین حداکثر آنتی باکتریال بودن نمونه می‌باشد. این شرایط بهینه در جداول ۷ و ۸ برای دو باکتری آورده شده است.

ضدباکتری مطلوب نانونقره مطابق با تحقیق لویز و همکارانش می باشد [۲۶].

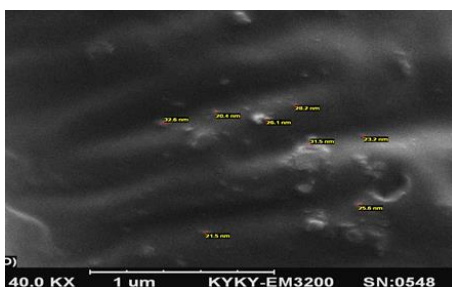


شکل ۲۰: نمودار میله‌ای شرایط بهینه برای هر یک از فاکتورها برای باکتری S.aureus.

شکل ۲۱ نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌های فیلم پلی پروپیلن آغشته به نانو اکسید تیتانیوم و نقره را نشان می‌دهد. در شکل الف وب ذرات نانو اکسید تیتانیوم و نقره بر روی سطح مشاهده می‌گردد که به دلیل پوشش با رزین ذرات به مقدار کمتر در سطح دیده می‌شود. در شکل الف نانو ذرات پوشش داده شده مربوط به نقره است که اندازه ذرات از ۳۷/۸ الی ۴۶/۹ و شکل ب نانو ذرات  $TiO_2$  را با پراکندگی ذرات از ۲۰/۴ الی ۳۲/۶ نشان می‌دهد.



(الف)

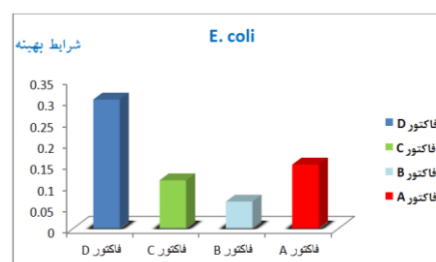


(ب)

شکل ۲۱: نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پوششی نانوذرات  $TiO_2$  و Ag بر روی فیلم پلی پروپیلن الف) Ag و ب)  $TiO_2$ .

جدول ۸: جدول شرایط بهینه برای باکتری S.aureus.

فاکتور	شرح بخش	بخش	مقدار تاثیر
A	فاکتور A-بخش ۴	۴	۰/۴۳۷
B	فاکتور B-بخش ۱	۱	۰/۴۳۷
C	فاکتور C-بخش ۴	۴	۱/۱۸۷
D	فاکتور D-بخش ۲	۲	۳/۹۳۷



شکل ۱۹: نمودار میله‌ای شرایط بهینه هر یک از فاکتورها برای باکتری E.coli.

نتایج آنتی باکتریال پلی پروپیلن نشان داد که خاصیت ضدباکتری اشرشیا کمی بیشتر از استافیلوکوکوس می‌باشد، زیرا قطر هاله عدم رشد بیشتر است. مکانیزم عمل نانو دی اکسید تیتانیوم و نانونقره در کاهش باکتری‌های اشرشیا کولای و استافیلوکوکوس بر یک اساس می‌باشد. مکانیزم ضدباکتری نانو  $TiO_2$  بر اساس جذب نورخوشید صورت می‌گیرد که منجر به تشکیل پروتون و الکترون در سطح آن می‌شود. الکترون‌های با بار منفی و اکسیژن با یکدیگر ترکیب شده و تشکیل  $O_2^-$  می‌دهند. پروتون‌ها ( $H^+$ ) و آب رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید می‌کنند. اکسیژن‌های فعال می‌توانند ترکیبات آلی را اکسید کرده و به دی اکسید کربن و آب تبدیل کنند. بنابراین نانو اکسید تیتانیوم به این طریق می‌تواند مواد آلی، باکتری‌ها و ویروس‌ها را تجزیه کند. استفاده از نقره در مقیاس نانو منجر به افزایش تعداد ذرات در واحد سطح شده و بنابراین خواص ضدباکتری را افزایش می‌دهد. یون‌های فلزی غشاء سلولی را نابود می‌کنند و با گروه -SH- آنزیم اتصال برقرار می‌کند. کاهش فعالیت و رشد آنزیم و مرگ سلول را به دنبال دارد. یون‌های فلزی همچنین تولید رادیکال‌های اکسیژن را که ساختار مولکول باکتری را اکسید می‌کنند، سرعت می‌بخشد [۲۹]. نتایج خواص

## ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق خصوصیات سطحی فیلم پلی پروپیلن با عملیات کرونا تغییر داده شد و میزان حکاکی آن توسط آزمون AFM مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. سپس با استفاده از روش‌های آماری تاگوچی نمونه‌ها اثر آنتی باکتریال بر اساس دو باکتری اشرشیا کولای و استافیلوکوس اورئوس بررسی شد. کرونا می‌تواند حکاکی خوبی بر روی سطح پلی پروپیلن ایجاد کرده و باعث افزایش چسبندگی رزین با سطح می‌شود. هر چقدر پارامترهای دستگاه افزایش می‌یافت اثر حکاکی و کنده کاری بیشتر نمایان می‌شد که این نتایج توسط آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی تایید گردید. با انجام روش تاگوچی می‌توان دید که تمام پارامترها بر روی ضدباکتری کردن نمونه موثر بودند که تاثیر درصد مواد نانو چشمگیرتر از بقیه پارامترها می‌باشد.

شرایط بهینه برای این فرآیند با استفاده از روش تاگوچی برای باکتری اشرشیا با سرعت ۱۲ m/min، ولتاژ ۱۰۰۰۰ ولت و زمان ۷ دقیقه و نانونقره و برای باکتری استافیلوکوس اورئوس شرایط بهینه سرعت ۱۲ m/min، ولتاژ ۱۰۰۰، زمان ۷ دقیقه و زمانی که از نانونقره استفاده شد، می‌باشد. دیگر نتایج نشان می‌دهد که نانونقره تاثیر بیشتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت Ag/TiO<sub>2</sub> بر روی خاصیت ضدباکتری فیلم پلی پروپیلن دارد. همچنین نتایج میکروسکوپ الکترونی (SEM) وجود نانوذرات نقره و TiO<sub>2</sub> را نشان می‌دهد. عملیات کرونا می‌تواند روشی جالب و سازگار با محیط زیست باشد که برای ایجاد تغییر و اصلاح سطحی پلیمر و بهبود خصوصیات چسبندگی و آنتی باکتریال بکار می‌رود.

## مراجع

- [2] Z. Ahmadi, M. Haghghat-Kish, H. Freeman, R. Kotek, A.A. Katbab, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2007, 561.
- [3] S. Paul, Ph.D thesis, North Carolina State University, North Carolina, 2009.
- [4] R. Wolf, A.C. Sparavigna, *Engineering*, **2**, 2010, 397.
- [5] A. Oravcova, I. Hudec, *Acta Chimica Slovaca*, **3**, 2010, 57
- [6] Q.C. Sun, D.D. Zhang, L.C. Wadsworth, *Advances in Polymer Technology*, **18**, 1999, 171.
- [۷] شیرین نوربخش، محمد اسماعیل یزدان‌شناس، محمود قرآن‌نویس، ابوسعید رشیدی، فیروز مهرمظاهری، "اثر تخلیه هاله (کرونا) بر فیلم سلولزی رنگرزی شده با رنگینه نیل"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، شماره ۶، ۱۳۸۵، ۴۶۵-۴۷۲.
- [8] S. Nourbakhsh, *Russian Journal of applied chemistry*, **91**, 2018, 1338.
- [9] S. Nourbakhsh, M. Parvinzadeh, S. Jafari, *Journal of Industrial Textiles*, **47**, 2018, 1757
- [10] Z. Moridi, Mahdieh, S. Shekarriz, F. Afshar, Taromi, M. Montazer, *Cellulose*, **25**, 2018, 2355.
- [11] M.S.K. Abad, M.E. Yazdanshenas, M.R. Nateghi, *Cellulose*, **16**, 2009, 1147.
- [۱۲] فاطمه اعظمی، صاحبعلی منافی، پرستو پورعلی، "تولید و بررسی خواص آنتی باکتریال نانوذرات نقره توسط قارچ *Fusarium oxysporum* در شرایط مختلف محیطی"، *مجله نانومواد*، شماره ۳۵، ۱۳۹۷، ۱۸۷-۱۷۵.
- [13] P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2003.
- [14] X. Pana, I.M. Ramirez, R.M.J. Liud, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **77**, 2010, 82.
- [15] K. Kim, S.H. Kim, H.T. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **254**, 2005, 99.
- [16] D. Chen, D. Yang, J. Geng, J. Zhu, Z. Jiang, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 2008, 2879.
- [17] T.M.L. Goerne, M.A.A. Lemus, V.A. Morales, E.G. Lopez, P.C. Ocampo, *Nanotechnology: Challenges & Perspectives in Medicine*, **5**, 2012, 1.
- [۱۸] صاحبعلی منافی، اعظم اسماعیلی، "بررسی پارامترهای مختلف بر استحکام پیوند نانوکامپوزیت‌های SiCp-Al تهیه شده به روش نورد تجمعی پیوندی". *مجله نانومواد*، ۳۶، ۱۳۹۷، ۲۴۷-۲۵۵.
- [19] Z.Q. Zhang, J. Higgins, C.L. Kim, C. Chang, *J. Mater. Environ*, **4**, 2013, 139.
- [20] S. Prabhu, *International Nano Letters*, **2**, 2012, 1.
- [21] R.R. Khaydarov, R.A. Khaydarov, S. Evgrafova, Y. Estrin, *Advanced Materials and Methods for Health Protection*, **18**, 2010, 169.
- [22] A.H.G. Campoy, F.M. Jeronimo, R.M.P. Gutierrez, A.M. Ramirez, *Nanomedicine Journal*, **5**, 2018, 152.
- [23] H. Shi, R. Magaye, V. Castranova, J. Zhao, *Particle and Fibre Toxicology*, **10**, 2013, 15.
- [24] G. Shipra. Mital, T. Manoj, *Chinese Sci. Bull.*, **56**, 2010, 1639.
- [25] R. Ahmad, M. Sardar, *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, **2**, 2013, 3569.
- [26] T.M. Lopez Goerne, M.A. Alvarez Lemus, V.A. Morales, E.G. Lopez, P.C. Ocampo, *J Nanomedicine & Nanotechnology*, **5**, 2012, 1.
- [27] X. Pana, I. Medina-Ramirez, R. Mernaughc, J. Liud, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **77**, 2010, 82.
- [28] M. Hajian, G.A. Koohmareh, M. Rastgoo, *Journal of Applied Polymer Science*, **115**, 2010, 3592.
- [29] R. Dastgerdi, M. Montazer, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **79**, 2010, 5.
- [1] A.K. Annina, MSc Thesis, Tampere University of Technology, Finland, 2011.