علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره یک، فروردین ماه ۹۹

تأثیر دی اکسید تیتانیوم بر روی خواص آنتی باکتریالی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی استایرن

محمد یوسفی[۱*]

mohammad_59_y@yahoo.com

علی اکبر عظمتی[۲]

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۷ **تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۰۸**

چکیده

زمینه و هدف: به خاطر کاربرد فراوان پلی استایرن در صنایع غذایی و پزشکی، داشتن خاصیت آنتی باکتریال برای این نوع از پلیمرها دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد. در این مقاله نمونه‌های نانو کامپوزیتی پلی استایرن و دی اکسید تیتانیوم با استفاده از آمیزه‌کاری مذاب در اکسترودر تهیه شدند.

روش بررسی: نمونه‌های مورد نظر برای تست‌های مکانیکی و آنتی باکتریال توسط قالب‌گیری تزریقی تهیه شدند. در آزمایش‌ها مشخص شد افزودن دی اکسید تیتانیوم موجب بهبود در خواص مکانیکی و حرارتی پلی استایرن می‌شود.

یافته‌ها: در نتایج آزمون هواسنجی طبیعی مشاهده شد که دی اکسید تیتانیوم به عنوان فوتو کاتالیزور نیمه هادی نقش مؤثری در خواص آنتی باکتریالی ماتریس پلیمری دارد.

بحث و نتیجه‌گیری: دی اکسید تیتانیوم باعث بهبود خواص استحکام ضربه، استحکام کششی، دمای نرم شدگی ویکات و شاخص جریان مذاب شده است. همچنین آمیزه‌های تهیه شده خاصیت آنتی باکتریال مناسبی در برابر باکتری‌های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس آرئوس از خود نشان دادند که نمونه نانوکامپوزیتی به خاطر اندازه کوچک‌تر و سطح بیش‌تر خاصیت آنتی باکتریال بهتری نسبت به نمونه کامپوزیتی از خود نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: پلی استایرن، دی اکسید تیتانیوم، خواص آنتی باکتریالی، خواص مکانیکی.

---

۱. مربی گروه مهندسی شیمی، واحد آبادان، دانشگاه آزاد اسلامی ، آبادان، ایران. *(مسئول مکاتبات)

۲. استادیار گروه مهندسی مکانیک، واحد آبادان، دانشگاه آزاد اسلامی، آبادان، ایران.

* این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی با عنوان «بررسی خواص مکانیکی و ضد میکروبی نانوکامپوزیت پلی استایرن – دی اکسید تیتانیوم» می‌باشد.

The Effect of Titanium Dioxide on the Antibacterial and Mechanical Properties of Polystyrene Nanocomposites

Mohammad Yousefi[1*]
mohammad_59_y@yahoo.com
AliAkbar Azemati[2]

Accepted: 2017.08.30 Received: 2017.02.05

Abstract:

Background and Objective: Due to the high use of polystyrene in food and medicine industries, it is particularly important to have antibacterial properties for these types of polymers. In this study, composite samples of polystyrene and titanium dioxide were prepared by using a twin-screw extruder.

Methods: The samples were prepared by injection moulding process for mechanical and anti-bacterial testing. It was observed that adding TiO_2 would improve the mechanical and thermal properties of polystyrene.

Finding: According to the results of the natural weathering test, TiO_2 as a semi-conductor photo-catalyst has an active role in the determination of antibacterial properties of polymer matrix.

Results and Discussion: Micro and nano-scale of TiO_2 improved impact strength, tensile strength, Vicat softening temperature and melt flow index of all samples. Moreover, the prepared mixture showed appropriate antibacterial properties against E.Coli and S.Aureus. It was concluded that the antibacterial properties of the nanocomposite sample are better than those of the composite sample because of smaller size and larger surface area of Nano particles.

Keyword: Polystyrene, Titanium Dioxide, Antibacterial Properties, Mechanical Properties

1- Instructor, Department of Chemical Engineering, Abadan Branch, Islamic Azad University, Abadan, Iran * (Correspondence Officer)
2- Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Abadan Branch, Islamic Azad University, Abadan, Iran

* This article is an excerpt from a research project entitled "Investigation of mechanical and antimicrobial properties of polystyrene nanocomposite - titanium dioxide".

مقدمه

پلی استایرن به دلیل سهولت شکل‌دهی و قیمت مناسب آن در اکثر صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. اکثر صنایع و بازارهای موجود شامل صنایع بسته‌بنـدی و بازیافـت، اسباب و لوازم برقی، اسباب بازی‌هـا و وسایل سرگرمی، محصولات ساختمانی و مبلمان‌ها می‌باشد. در حدود ۴۰ درصد مصرف این پلیمر در صنایع بسته‌بندی و به خصوص برای بسته‌بندی‌های مواد خوراکی می‌باشد (۱-۴).

یکی از روش‌های مناسب جهت جلوگیری از رشد میکرو ارگانیسم‌ها اضافه کردن یک عامل آنتی باکتریال به ماتریس پلیمری در طی فرآیند آمیزه‌کاری مذاب می‌باشد (۵-۱۰). به عنوان یک اکسیـد نیمه هـادی، دی اکسیـد تیتانیوم[1] (TiO_2) با پهنای بانـد زیاد می‌تواند به راحتی انرژی خورشیدی (مخصوصاً فرابنفش) را جذب کرده و جفت‌های حفره الکترونی[2] تشکیل می‌دهد که می‌تواند منجر به تولید حامل‌های بار شود. این جفت‌های حفره الکترونی، در حضور یک گیرنده و یا دهنده الکترون مانند اکسیژن، آب، هیدروژن پراکساید و یا یک مولکول آلی واکنش می‌دهند و گونه‌های رادیکالی را تولید می‌کنند. غشای سیتوپلاسم سلولی به شدت در معرض حمله گونه‌های اکسایشی قرار دارد. حمله این گونه‌های اکسایشی در ابتدا موجب پر اکسیداسیون ترکیبات فسفولیپیدی چند حلقه‌ای غشاء لیپیدی باکتری‌ها می‌شود در نتیجه یکپارچگی غشاء سلولی کاهش یافته و فعالیت‌های اساسی در ساختار سلولی سالم از جمله فعالیت‌های تنفسی از بین رفته و منجر به مرگ سلولی می‌شود. تخریب غشای سلولی به صورت کاهش در میزان یون‌های پتاسیم، پروتئین و RNA از سلول باکتری گزارش شده است. علاوه بر این نظریه، نظریه‌های دیگری نیز در مورد مرگ سلول در نتیجه فرآیند فوتوکاتالیزور بیان شده است و هنوز ماهیت این پدیده ناشناخته باقی‌مانده است (۱۱-۱۵).

یک اکسترودر شامل دو بخش می‌باشد: یک سیستم انتقال که مواد را حمل کرده و گاهی اوقات درجه‌ای از توزیع اختلاط را ایجاد می‌کند، و یک سیستم قـالب که مواد را در شکل مـورد نظر در می‌آورد. اکستروژن ممکن است به طور گسترده به سیستم‌های مذاب تحت کنترل درجه حرارت و یا سیستم‌های چسبناک نیمه جامد طبقه‌بندی گردد. در اکستروژن مذاب، گرما به مواد به منظور کنترل لزجت مواد جهت امکان جریان آن در قالب اعمال می‌گردد. سیستم نیمه جامد با پراکندگی غلظت چند فازی حاوی یک نسبت بالا از مخلوط جامد با فاز مایع را شامل می‌شود.

در این مقاله تأثیر یک فوتو کاتالیزور نیمه هادی بر روی خواص مکانیکی و آنتی باکتریالی کامپوزیت‌های پلی استایرن بررسی گردید. تأثیر فوتو کاتالیزور بر روی خواص استحکام ضربه، استحکام کششی نهایی، دمای نرم شدگی ویکات و شاخص جریان مذاب بررسی شده است. همچنین اثر آنتی باکتریال آمیزه‌ها بر روی میکرو ارگانیسم‌های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس آرئوس بررسی شده است.

مواد و روش کار

مواد

پلی استایرن تولیدی مجتمع پتروشیمی تبریز با شاخص جریان مـذاب ۴/۵ g/10 min (در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد و بار خـارجی ۵ کیلوگرم). نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تولیدی شرکت اِوونیک، با متوسط اندازه ذرات ۲۱ نانومتر و میکروذرات تیتانیوم دی اکسید ساخت کمپانی کریستال با متوسط اندازه ذرات ۰/۱۹۰ میکرومتر.

آماده‌سازی آمیزه‌ها

نمونه‌هـای کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی به ترتیب در مقیاس میکـرو و نانو با استفـاده از آمیزه‌کاری مـذاب دو مرحلـه‌ای در اکسترودر (L/D = ۲۶ ، ساخت شرکت کره‌ای SM) در دور مارپیچ ۱۲۰rpm تهیه شدند. در تهیه هر دو آمیزه ابتدا، مخلوطی از پلی استایرن و TiO_2 با ۱۰ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم تحت آمیزه‌کاری مذاب قرار گرفت و به صورت گرانول در آمدند. با استفاده از این مستربچ، آمیزه‌هایی با درصدوزنی به ترتیب ۰/۵، ۱ و ۲ درصد وزنی از هر دو TiO_2 تهیه شدند.

1- Titanium Dioxide
2- Electron–hole Pairs

نمونه‌های مربوط به آزمایش‌های مکانیکی و آنتی‌باکتریال با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی (ساخت شرکت کره‌ای LG) که دمای تزریق آن در محدوده دمایی ۲۰۰-۱۸۰ ^{o}C قرار دارد، تهیه شدند.

مشخصات آزمایش‌ها

آزمون کشش

برای بررسی استحکام کششی نمونه‌ها از دستگاه تنسومتر (ساخت شرکت ژاپنی شیمیدزو) استفاده شد. نمونه‌ها به صورت دمبلی مطابق استاندارد ASTM D638 (type I) قالب‌گیری شدند و آزمون کشش بر روی آن‌ها انجام گرفت.

آزمون ضربه

آزمون ضربه آیزود مطابق استاندارد ASTMD256 و توسط دستگاه مقاومت ضربه (ساخت شرکت کیست ایتالیا) صورت گرفت. اندازه‌گیری‌ها روی پنج نمونه از هر آمیزه انجام گرفت و نتایج به صورت میانگین و بر حسب J/m^2 گزارش شد.

آزمون شاخص جریان مذاب

اندازه‌گیری‌های مربوط به شاخص جریان مذاب مطابق استاندارد ASTM D-1238 و در دمای ۲۰۰ ^{o}C و بار خارجی ۵ کیلوگرم انجام شد توسط دستگاه اندازه‌گیر شاخص جریان مدولار (ساخت شرکت کیست ایتالیا) انجام شد.

دمای نرم شدگی ویکات

جهت بررسی مقاومت حرارتی نمونه‌ها از دستگاه اندازه‌گیر دمای نرم شدگی ویکات HD-PC، (ساخت شرکت ژاپنی یاسودا) استفاده شد.

آزمون اثر آنتی باکتریال

دی اکسید تیتانیوم فوتو کاتالیزور نیمه هادی است که در زندگی روزمره کاربرد فراوانی دارد. این ماده پودر سفیدرنگی است که دارای سه فاز کریستالی آناتیس، روتایل و بروکیت است. پودر این ماده به عنوان رنگدانه سفید در صنعت استفاده می‌شود. گاف انرژی (این ماده حدود ۳/۲ الکترون ولت است) نوع آناتیس که می‌تواند نور فرابنفش را جذب کند. از این خاصیت می‌توان به عنوان جاذب نور فرابنفش در کرم‌های ضد آفتاب استفاده کرد. دو خاصیت مهم این ماده که آن را در زندگی بسیار کارا و مفید می‌سازد، خواص فوتوکاتالیستی و فوق آب دوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب‌ها، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فوتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن، ساخت سطوح و لایه‌های ضد مه و شیشه‌های خود تمیزشونده استفاده می‌شود.

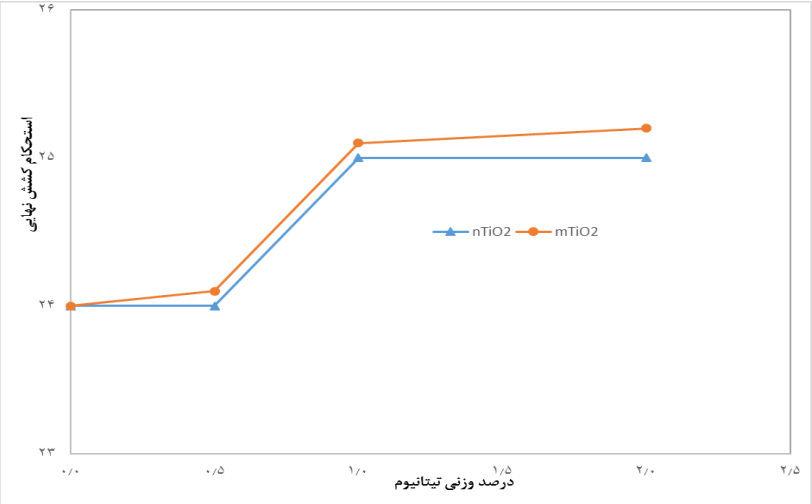
خاصیت فوتوکاتالیستی

در این حالت، ماده در برخورد با مولکول‌های آلوده کننده آب، هوا و خاک آن‌ها را تجزیه کرده و به مواد غیرآلی و آب و آنیون‌های معدنی بی ضرر تبدیل می‌کند. خاصیت فوق العاده دیگری که این ماده از خود نشان می‌دهد خاصیت فوق آب دوستی آن است. این خاصیت که با خاصیت فوتوکاتالیستی رابطه تنگاتنگی دارد باعث پدیده خودتمیزشوندگی می‌شود. به همین دلیل لایه‌های نازک از این ماده را روی سطح شیشه، کاشی و بعضی ظروف می‌نشانند تا مانع از کثیف شدن آن‌ها شوند.

نتایج و بحث

آزمون کشش

تأثیر TiO_2 بر روی استحکام کشش نهایی آمیزه‌ها در شکل (۱) نشان داده شده است. استحکام کششی نهایی در هر دو مورد میکرو و نانو ذرات، رفتار مشابهی دارد و استحکام کشش نهایی کامپوزیت و نانوکامپوزیت اندکی بیش‌تر از پلی استایرن خالص است. می‌توان این‌گونه بیان کرد که تا غلظت یک درصد وزنی TiO_2 که ماکزیمم استحکام کششی نهایی در آن اتفاق می‌افتد پراکنش مناسب دی‌اکسید تیتانیوم را داریم که در نتیجه آن، برهم کنش بین سطحی مناسب بین ماتریس پلیمری و ذرات پرکننده TiO_2 حاصل می‌شود.



شکل ۱-تأثیر دی اکسید تیتانیوم (در مقیاس نانو و میکرو) بر روی استحکام کشش نهایی کامپوزیت‌ها

Figure 1- The effect of TiO_2 (nano and micro scale) on the ultimate tensile strength of the composites

اما با افزودن بیش‌تر TiO_2 و تمایل شدید به کلوخه‌ای شدن ذرات TiO_2، استحکام کششی کاهش می‌یابد. این کاهش در نمونه نانو بیش‌تر مشهود می‌باشد و این نشان‌گر این مطلب است که با کاهش اندازه ذرات تمایل به کلوخه‌ای شدن آن‌ها افزایش می‌یابد.

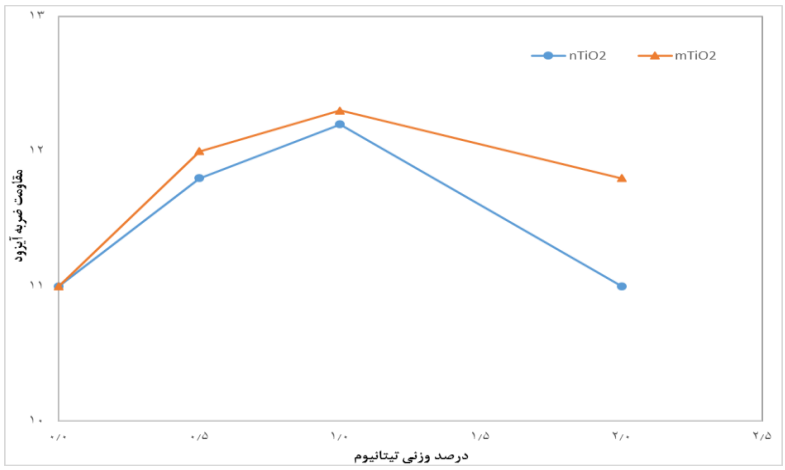
آزمون ضربه

تأثیر TiO_2 بر روی استحکام ضربه را می‌توان با بررسی دو فاکتور بیان کرد. ابتدا، حضور ذرات که به خوبی درون ماتریس پلیمری پخش شده‌اند تغییر شکل پلاستیکی را نسبت به پلی استایرن خالص تسهیل می‌کند. همان‌گونه که در منابع آمده است (۴ و ۵)، این امر منجر به افزایش میزان تنش لازم برای شروع میکروکرک‌ها طی فرآیند شکست کامپوزیت می‌شود. تغییر شکل پلاستیکی حاصله در اطراف ذرات پرکننده انرژی ضربه بیش‌تری را جذب می‌کند، که موجب بهبود استحکام کامپوزیت می‌شود. از سوی دیگر کلوخه‌ای شدن که می‌تواند در نتیجه پخش نامناسب ذرات در ماتریس پلیمری باشد، موجب می‌شود تا کلوخه‌ها به عنوان سایت‌های تجمع تنش عمل کنند و نقطه‌ای برای شروع میکروکرک‌ها باشند، که موجب کاهش استحکام ضربه کامپوزیت می‌شود. همان‌طور که در شکل (۲) مشاهده می‌شود با افزودن TiO_2 مقاومت ضربه تغییر چندانی پیدا نمی‌کند. با افزودن TiO_2 استحکام ضربه افزایش می‌یابد و در یک درصد وزنی در هر دو آمیزه ماکزیمم استحکام ضربه را داریم. اما با افزایش میزان TiO_2 و تمایل شدید ذرات ریز به کلوخه‌ای شدن افت استحکام ضربه را مشاهده می‌کنیم.

آزمون شاخص جریان مذاب[1] (MFI)

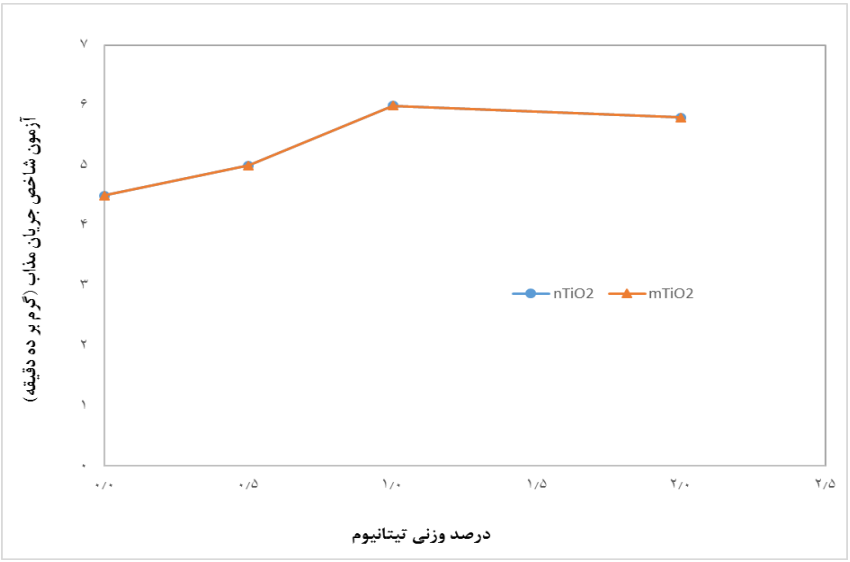
MFI، نشانگر سهولت جریان مذاب مواد پلاستیک گرمانرم است. با توجه به شکل (۳) مشخص می‌شود که افزودن TiO_2 موجب افزایش نسبی MFI می‌شود.

1- Melt Flow Index



شکل ۲-تأثیر دی اکسید تیتانیوم (در مقیاس نانو و میکرو) بر روی مقاومت ضربه آیزود کامپوزیت‌ها

Figure 2-The effect of TiO_2 (nano and micro scale) on the Izod impact strength of the composites

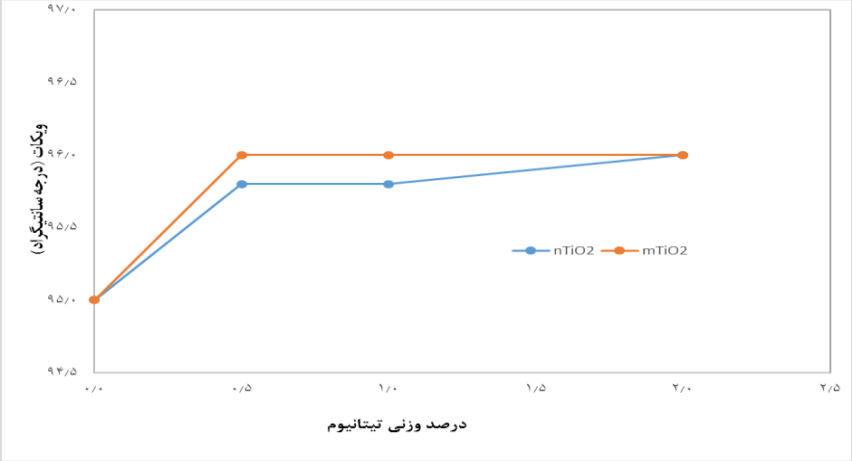


شکل ۳-تأثیر دی اکسید تیتانیوم (در مقیاس نانو و میکرو) روی شاخص جریان مذاب کامپوزیت‌ها

Figure 3- The effect of TiO_2 (nano and micro scale) on the melt flow index of the composites

آزمون دمای نرمی ویکات

یکی از آزمون‌های مورد استفاده جهت تعیین خواص فیزیکی محصولاتی از قبیل پلیمرهای ترموپلاستیک، آزمون Vicat می‌باشد. با توجه به شکل (۴) مشخص است که افزودن TiO_2 موجب افزایش نسبی دمای نرم شدگی آمیزه‌ها می‌شود. دلیل این رفتار آمیزه‌ها به دلیل خاصیت عایقی حرارتی شبکه اکسیدهای فلزی است که از ماتریس پلیمری حفاظت می‌کند.



شکل ۴- تأثیر دی اکسید تیتانیوم (در مقیاس نانو و میکرو) بر روی دمای نرمی ویکات کامپوزیت ها

Figure 4- The effect of TiO_2 (nano and micro scale) on the Vicat softening temperature of the composites

آزمون آنتی باکتریال

در این آزمون میزان اثر آنتی باکتریال کامپوزیت‌های تهیه شده بر روی میکرو ارگانیسم‌های اشریشیا کلی و استافیلوکوکوس آرئوس به عنوان نمونه‌های شاخص باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت بررسی شد. نتایج در جدول (۱) آورده شده است. با بررسی نتایج به روشنی مشخص است که افزودن دی اکسید تیتانیوم هم در مقیاس نانو و هم در مقیاس میکرو موجب افزایش چشمگیر اثر آنتی باکتریال کامپوزیت‌ها می‌شود و این اثر با افزایش میزان آن بیش‌تر می‌شود.

دلیل مقاومت بیش‌تر اشرشیاکلی نسبت به استافیلوکوکوس اورئوس تفاوت بین ساختار غشاء باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی و تفاوت در ضخامت پپتیدوگلیکان آن‌ها است. باکتری‌های گرم مثبت مانند استافیلوکوکوس اورئوس دارای پپتیدوگلیکان چند لایه و ضخیم هستند اما باکتری‌های گرم منفی مانند اشرشیاکلی دارای پپتیدوگلیکان نازک‌تری هستند اما غشاء خارجی آن‌ها دارای لیپوپلیساکارید است که نفوذپذیری کمی در مقابل آنتی بیوتیک‌ها و عوامل ضدمیکروبی دارد. به همین دلیل مقاومت اشرشیاکلی بیش‌تر از استافیلوکوکوس اورئوس می‌باشد.

جدول ۱-میزان اثر ضد میکروبی کامپوزیت ها بر روی میکروارگانیسم های مورد آزمون (٪)

Table 1- The composite antibacterial effect on the tested micro organisms

کامپوزیت			استافیلوکوکوس آرئوس		اشریشیا کلی	
			۳ ساعت	۱٤ ساعت	۳ ساعت	۱٤ ساعت
نانو متر	۰/۵	درصد وزنی	۷۸	۹٦	٦۷	۹۲/۵
	۱	درصد وزنی	۷۹	۹۸	۸۰	۹۵
	۲	درصد وزنی	۹٦	۹۸/۵	۹۰	۹۸
میکرومتر	۰/۵	درصد وزنی	۳۸	۷۷	٤۱	۸۱
	۱	درصد وزنی	٤۵	۸۷/۵	٦۲	۹۰
	۲	درصد وزنی	٦۲	۹۷	۸۵,۵	۹۷

نقش TiO_2 در کشتن باکتری‌ها را باید در خاصیت فوتوکاتالیزوری TiO_2 جست و جو کرد. به روشنی مشخص است که بعد از گذشت سه ساعت اثر آنتی باکتریال نسبتاً ضعیف است. در حالی‌که با افزایش زمان تماس به ۱۴ ساعت، اثر آنتی باکتریال به طور چشم‌گیری افزایش پیدا می‌کند. این نشان دهنده ارتباط مؤثر زمان تماس با اثر آنتی باکتریال کامپوزیت‌ها می‌باشد. همچنین مشخص است که TiO_2 در مقیاس نانو اثر آنتی باکتریال بهتری به نسبت TiO_2 در مقیاس میکرو دارد، چرا که با افزایش اندازه ذره، مساحت سطح آن کاهش می‌یابد. در نتیجه با کاهش سطح در دسترس برای واکنش با اکسیژن، اثر فوتوکاتالیزوری آن کاهش می‌یابد. اشریشیا کلی به عنوان شاخص برای باکتری‌های گرم منفی و استافیلوکوکوس آرئوس به عنوان شاخصی برای باکتری‌های گرم مثبت می‌باشند.

نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی نمونه‌های کامپوزیتی پلی استایرن و دی اکسید تیتانیوم با استفاده از آمیزه کاری مذاب دو مرحله‌ای با موفقیت تهیه شدند. دی اکسید تیتانیوم هر دو خاصیت چقرمه‌سازی و مقاوم‌سازی را در آمیزه‌ها ایفا می‌کند. در ۱ درصد وزنی دی اکسید تیتانیوم در تمامی آمیزه‌ها ماکزیمم استحکام ضربه و استحکام کششی نهایی را شاهد هستیم. همچنین با افزودن دی اکسید تیتانیوم به پلی استایرن دمای نرم شدگی ویکات و شاخص جریان مذاب نیز افزایش پیدا می‌کند. به دلیل سازگاری بهتر با ماتریس پلیمری، نمونه میکرو تأثیر بیش‌تری در افزایش خواص ترمومکانیکی دارد. آمیزه‌های تهیه شده در این مطالعه اثر آنتی باکتریالی مناسبی بر روی میکرو ارگانیسم‌های استافیلوکوکوس آرئوس و اشریشیا کلی به عنوان نمونه‌های شاخص باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت دارند. تأثیر نمونه نانو بر روی اثر آنتی باکتریال به دلیل اندازه کوچک‌تر و سطح در دسترس بیش‌تر، بهتر از نمونه میکرو می‌باشد. دلیل مقاومت بیشتر اشرشیاکلی نسبت به استافیلوکوکوس اورئوس تفاوت بین ساختار غشاء باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی و تفاوت در ضخامت پپتیدوگلیکان آن‌ها است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دارند از حوزه معاونت محترم پژوهش دانشگاه آزاد اسلامی واحد آبادان جهت حمایت از این طرح پژوهشی کمال تشکر را داشته باشند.

مراجع

1. Silva, P., Tavares, M.,2015, The use of relaxometry to evaluate the aging process in hybrid HIPS nanocomposites, Polymer Testing, Vol 148, pp. 115-119.
2. Mohan, A., Sekhar, V., Bhashkar, T., Nampoothiri, K.M.,2016, Microbial assisted High Impact Polystyrene (HIPS) degradation, Biosource Technology, Vol 213, pp. 204-207.
3. Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., Karlsson, S.,2010, Chromatograghic Pattern in recycled HIPS-Occurance of low molecular weigh compounds during the life, Polymer Degradation and stability, Vol 95, Issue 2, pp.172-186.
4. Flores-Tlacuahuac, A., Saldivar-Guerra, E., Ramirez, G.,2005, Grade transition dynamic simulation of HIPS polymerization, Computer and chemical engineering, Vol 30, Issue 2, pp. 357-375.
5. Yan, S., Song, L., Luan, S.,2017, A hierarchical Polymer brush coating with dual function antibacterial capability, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, Vol 150, pp. 250-260.
6. Tamayo, L., Azocar, M., Kogan, M., Riveros, A., Paez, M.,2016, Copper-Polymer nanocomposite an excellent

and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces, Material Science and Engineering, Vol 69, pp. 1391-1409.

7. Zhou, C., Heli, Y., Jiang, Z.H.,2016, Facile preparation of antibacterial Polymer Coating Vial thiol-yene click photopolymerization, Chinese Chemical Letters, Vol 27, Issue 5, pp. 681-684.
8. Darwish, M.S.A., Nguyen, N.H.A.,2016, Dual-modality self-heating and antibacterial polymer-coated nanoparticles for magnetic hyperthermia, Materials Science and Engineering: C, Vol 63, pp.88-95.
9. Keleş, E., Hazer, B., Cömer, F.B.,2013, Synthesis of antibacterial amphiphilic elastomer based on polystyrene-block-polyisoprene-block-polystyrene via thiol-ene addition, Materials Science and Engineering: C, Volume 33, Issue 3, pp. 1061-1066.
10. Eksirinimitr, A., Wimolmala, E., Taptim, K., Sombatsompop, N.,2016, Effects of simulation conditions on antibacterial performance of polypropylene and polystyrene doped with HPQM antibacterialagent, Polymer Testing, Volume 55, pp. 123-134.
11. Yasmina, M., Mourad, K., Hadj Mohammed, S.,2014, Threatment Heterogeneous Photocatalysis; Factore influencing the photocatalytic degradation by TiO_2, Energy procidia, Vol 50, pp. 559-566.
12. Salon, L., Hoornaert, A.,2015, Chapter 20- Bone Apposition on nanoporous Titanium Implants; Handbook of nanoceramic and nanocomposites coatings and materials, pp. 427-444.
13. Audebert, P., Clavier, G., Allain, C.,2016, Chapter 6.3- Triazines, Tetrazines and fused Ring polyaza systems, Progress in Hetrocyclic chemistry, Vol 28, pp. 493-521.
14. Petroff, J.T., Nguyen, A.H, Porter A.J.,2017, Enhance photocatalytic dehalogenation of arylhalides by combined poly-P-Phenylene and TiO_2 Photocatalysts, Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry", Vol 335, pp. 149-154.
15. Haji Beigi, M., Toliet, T., Khajavi, R., 2015, Antimicrobial Properties and Biocompatibility of Nanoparticulate Scaffolds Based on Keratin Extracted from Human Hair Loss along with Silver Nanoparticles, Islamic Azad University Medical Journal, Vol 25, pp. 46-54. (Persian)