

การตรึงอนุภาคเงินนาโนบนเส้นใยสังทอโดยใช้เทคนิคพีอีเอ็ม



นางสาวผาณิตมาส กำลังดีสนะ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสังทอ ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-14-2309-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 2520032x

IMMOBILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES ON TEXTILE FIBERS USING
PEM TECHNIQUE

Miss Panittamat Kumlangdudsana

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Applied Polymer Science and Textile Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University


Academic Year 2005

ISBN 974-14-2309-8


481993

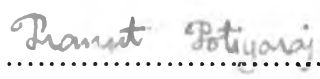
Thesis title Immobilization of Silver Nanoparticles on Textile Fibers
using PEM Technique
By Miss Panittamat Kumlangduksana
Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology
Thesis Advisor Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.
Thesis Co-advisor Mr. Stephan T. Dubas


Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requirement for the Master's Degree.

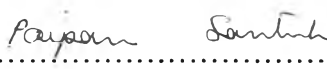

.....Dean of the Faculty of Science
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)


THESIS COMMITTEE


.....Chairman
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)


.....Thesis Advisor
(Associate Professor Pranut Potiyaraj, Ph.D.)


.....Thesis Co-advisor
(Mr. Stephan T. Dubas)


.....Member
(Associate Professor Paiparn Santisuk)


.....Member
(Associate Professor Kawee Srikulkit, Ph.D.)

ผาณิตมาส กำลั้งด้สนะ : การตรึงอนุภาคเงินนาโนบนเส้นใยสิ่งทอโดยใช้เทคนิคพีอีเอ็ม.
(IMMOBILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES ON TEXTILE FIBERS USING PEM
TECHNIQUE) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ประณัฐ โพธิยะราช และ อ.ที่ปรึกษาร่วม : Mr. Stephan T.
Dubas 107 หน้า. ISBN 974-14-2309-8.

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคเงินที่มีขนาดในระดับนาโนจากสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่มีพอลิเอิลิกโทโรไลต์ คือ พอลิเมทาคริลิกแอซิด ด้วยปฏิกิริยาโฟโตเรดิคชันภายใต้แสงอาทิตย์ นำสารละลายมาวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านและยูวีวิสซิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ เพื่อยืนยันการเกิดอนุภาคเงินในระดับนาโน อนุภาคเงินหุ้มด้วย PMA ถูกนำมาตรึงบนเส้นใยไหมและไนลอน ด้วยการสร้างเป็นฟิล์มบางหลายชั้นกับ พอลิไดอะลิลไดเมทิลแอมโมเนียมคลอไรด์ ด้วยเทคนิค layer-by-layer เมื่อนำเส้นใยไปวิเคราะห์การเติบโตของฟิล์มด้วยเทคนิคสเปกโทรโฟโตเมทรีพบว่าสามารถทำการตรึงอนุภาคเงินบนเส้นใยไหมและไนลอนได้ เส้นใยที่ผ่านการตรึงด้วยอนุภาคเงินดังกล่าวสามารถต้านแบคทีเรียได้อย่างมีประสิทธิภาพเมื่อทดสอบกับแบคทีเรียชนิด *staphylococcus aureus* โดยเส้นใยที่ได้มีสีเหลืองและเปลี่ยนเป็นสีแดงในทันทีเมื่อได้รับแสง เนื่องมาจากการเกิดผลึกของซิลเวอร์คลอไรด์ ความสามารถในการต้านแบคทีเรียนี้จึงเกิดจากทั้งอนุภาคเงินและไอออนของเงินในรูปผลึกของซิลเวอร์คลอไรด์ ดังนั้นเพื่อยืนยันว่าอนุภาคเงินเพียงอย่างเดียวสามารถทำให้เส้นใยต้านแบคทีเรียได้ จึงได้ทดลองเตรียมอนุภาคเงินที่มีขนาดในระดับนาโนจากสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่มี พอลิเอิลิกโทโรไลต์ คือ พอลิ 4-สไตรีนซัลโฟนิคแอซิด และ อัลจินิกแอซิด ซึ่งให้ปริมาณอนุภาคเงินสูงกว่า PMA และเป็นการลดผลของไอออนของเงิน นำอนุภาคเงินที่หุ้มด้วย CoPSS และ alginate มาตรึงลงบนเส้นใยไหม พบว่าเส้นใยที่ได้มีสีเหลืองและไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเมื่อได้รับแสง แสดงว่ามีผลึกซิลเวอร์คลอไรด์ในปริมาณน้อยมาก อีกทั้งยังพบว่าเส้นใยที่ได้สามารถต้านทานแบคทีเรียได้อย่างมีประสิทธิภาพเช่นเดียวกัน

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ประยุกต์และเทคโนโลยีสิ่งทอ ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....

ปีการศึกษา.....2548.....

ลายมือชื่อนิสิต..... ผาณิตมาส กำลั้งด้สนะ

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772384623 : MAJOR APPLIED POLYMER SCIENCE AND TEXTILE TECHNOLOGY
 KEY WORD: POLYELECTROLYTE MULTILAYER / LAYER-BY-LAYER / SILVER
 NANOPARTICLES / NYLON / SILK

MISS PANITTAMAT KUMLANGDUDSANA : IMMOBILIZATION OF SILVER
 NANOPARTICLES ON TEXTILE FIBERS USING PEM TECHNIQUE. THESIS
 ADVISOR : ASSOC. PROF. PRANUT POTIYARAJ, Ph.D., THESIS COADVISOR :
 MR. STEPHAN T. DUBAS, 107 pp. ISBN 974-14-2309-8.

In this research, silver nanoparticles capped with polyelectrolyte were prepared by photo-reduction of silver nitrate in dilute solution of poly (methacrylic acid) (PMA) under sun light. The formation of the nanoparticles was confirmed using a transmission electron microscope and UV-Vis spectrophotometer. The silver nanoparticles capped with PMA were immobilized on silk and nylon fibers by using the layer-by-layer technique, that is the sequential dipping of fibers in dilute solutions of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDAD) and polyelectrolyte capped silver. A reflectance spectrophotometer was used to analyze the growth of the multilayer thin films. The results indicate that the silver nanoparticles were successfully immobilized on silk and nylon fibers. It was also found that the coated fibers showed effective antimicrobial activity when tested against *staphylococcus aureus*. The deposition led to the appearance of a red color on the fiber when exposed to light due to the formation of silver chloride. The antimicrobial properties of PMA capped silver deposited on fiber were consequently due to the effects of silver nanoparticle and silver ions in the form of silver crystalline (AgCl). In order to confirm the antimicrobial activity of silver nanoparticles, silver nanoparticles capped with CoPSS and alginate were prepared as the yields of silver nanoparticles prepared from these two polyelectrolytes were found to be much higher than that of PMA. A high yield solution can be used to decrease the effect of the excess silver ion. PDAD/CoPSS capped silver and PDAD/alginate capped silver were then coated onto silk fiber. The obtained fibers showed yellow color which did not change under light. Antimicrobial capability of these fibers was also found to be effective.

Department of.....Materials Science..... Student's signature.....*Panittamat Kumlangdudsana*.....
 Field of study Applied Polymer Science and Textile Technology Advisor's signature.....*Pranut Potiyaraj*.....
 Academic year.....2005..... Co-advisor's signature.....*S. Dubas*.....

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank many people for kindly providing the knowledge of this study.

And, the most important thing for this completed thesis is advice and professional aid of my advisor and co-advisor. I wish to express gratitude to Associate Professor Dr. Pranut Potiyaraj and Mr. Stephan T. Dubas.

I gratefully acknowledge the generous access to research facilities and chemical support from Metallurgy and Materials Science Research Institute. The nylon multifilament used in this study was kindly supported by Asia Fiber Co.Ltd.

I truly thank many helping hand throughout my study including Miss Chularat Iamsamai and other student in Department of Materials Science, Chulalongkorn University and Miss Maysinee Jindatham Department of Metallurgical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University.

Finally, I would like to express my greatest appreciation to my family for their support and encouragement.

CONTENTS

	Page
ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	x
LIST OF FIGURES.....	xii
 CHAPTER	
I INTRODUCTION.....	1
 II THEORY AND LITERATURE REVIEW.....	
2.1 Definition and General Description of Polyelectrolyte.....	3
2.2 The Layer-by-Layer Deposition.....	8
2.3 Preparation of Silver Colloids.....	12
2.3.1 The Formation of Colloidal Systems	14
2.3.2 Methods of Silver Particles Preparation	15
2.3.3 Silver Colloids Applications	18
2.4 Nylon Fibers	20
2.4.1 Fibre Production.....	23
2.4.2 Types of Nylon Yarn.....	24
2.4.3 Molecular Structure.....	26
2.4.4 Microscopic Properties.....	26
2.4.5 Physical Properties.....	27
2.4.6 Thermal Properties.....	28
2.4.7 Chemical Properties.....	28
2.4.8 Biological Properties.....	29
2.5 Silk Fibers	29

CHAPTER	Page
2.5.1	Molecular Structure..... 31
2.5.2	Microscopic Properties..... 31
2.5.3	Physical Properties..... 32
2.5.4	Thermal Properties..... 33
2.5.5	Chemical Properties..... 33
2.5.6	Biological Properties..... 34
2.6	Optical and Electron Microscopy 35
2.6.1	The Transmission Electron Microscope..... 36
2.6.2	The Scanning Electron Microscope..... 37
2.7	Spectrophotometer 38
2.8	Kubelka - Munk Equation 39
III	EXPERIMENTAL..... 44
3.1	Materials and Chemicals..... 44
3.1.1	Materials 44
3.1.2	Chemicals..... 44
3.2	Equipments..... 46
3.3	Procedure..... 47
3.3.1	Synthesis Silver Nanoparticles Solutions 47
3.3.2	Preparation of Polyelectrolyte Multilayer Thin Films..... 50
3.3.3	Characterization..... 56
IV	RESULTS AND DISCUSSION..... 60
4.1	Synthesis of Silver Nanoparticles..... 60
4.1.1	Selection of Polyelectrolytes..... 60
4.1.2	Effects of Polyelectrolyte Concentration 62

CHAPTER	Page
4.1.3 Effect of AgNO ₃ Concentration.....	64
4.1.4 Kinetic of the Formation of Ag Particles in PMA.....	66
4.1.4.1 Kinetic of the Formation of Ag Particles in Different Types of Polyelectrolyte.....	67
4.1.4.2 Optical-absorption Properties.....	68
4.2 Layer-by-layer Deposition on Textile Fibers	71
4.3 Effect of Primers	72
4.4 Layer-by-Layer Deposition of PMA capped Silver Nanoparticles on Fibers.....	74
4.5 Layer-by-Layer Deposition of CoPSS capped Silver Nanoparticle and Alginate capped Silver Nanoparticle on Fibers.	84
4.6 Antimicrobial Test on Fiber	89
 V CONCLUSIONS.....	 92
5.1 Conclusion.....	92
5.2 Suggestions.....	93
 REFERENCES.....	 95
 APPENDICES.....	 99
APPENDIX A.....	100
APPENDIX B.....	102
 BIOGRAPHY.....	 107

LIST OF TABLES

TABLE	Page
Table 2.1	Selected classes of polyelectrolytes..... 5
Table 2.2	Structures of ionic sites of PEL..... 6
Table 2.3	Determination of the diameter of spherical particles by optical microscopy..... 35
Table 3.1	Experimental condition of the comparison the PEM between primer and no-primer on silk and nylon fiber..... 52
Table 3.2	Experimental condition of constructed PEM on silk at various number of layer..... 52
Table 3.3	Experimental condition of constructed PEM on silk at various number of layer compared with dipped no PDAD solution..... 53
Table 3.4	Experimental condition of constructed PEM on nylon at various number of layer compared with dipped no PDAD Solution..... 53
Table 3.5	Experimental condition of constructed on silk with AgNO ₃ and NaCl..... 54
Table 3.6	Experimental condition of constructed PEM on silk with CoPSS solution at various number of layer..... 54
Table 3.7	Experimental condition of constructed PEM on silk with alginate solution at various number of layer..... 55
Table 4.1	The color of mixed solution between silver nitrate and polyelectrolyte..... 61
Table 4.2	Antimicrobial test on silk and nylon fibers coated with PMAcapAg and PDAD..... 89
Table 4.3	Antimicrobial test on silk fibers coated with CoPSScapAg and PDAD..... 90

TABLE		Page
Table 4.4	Antimicrobial test on silk fibers coated with AlginatecapAg and PDAD.....	90

LIST OF FIGURES

FIGURE	Page
Figure 2.1	Chemical structure of (a) sodium poly(styrene sulfonate) and (b) poly(diallyldimethylammonium chloride)..... 3
Figure 2.2	Dissociation equilibrium of the weak polyelectrolytes (a) poly(acrylic acid) and (b) poly(ethylene imine)..... 4
Figure 2.3	Chemical structure of a maleic acid-diallylamine copolymer..... 5
Figure 2.4	PEL of the integral of pendant type: (a) linear poly(ethylene imine) as an example of the integral type and (b) poly(vinylamine) as an example of the pendant type..... 7
Figure 2.5	Schematic of the electrostatic self-assembly..... 9
Figure 2.6	Schematic of chemical multistep synthesis and multilayer deposition..... 10
Figure 2.7	Schematic of reagents for layer-by-layer deposition..... 11
Figure 2.8	Schematic of summary of some of the advantages of layer-by-layer deposition..... 12
Figure 2.9	Schematic of nylon 6 fiber production..... 24
Figure2.10	The synthesis of nylon 6,6..... 26
Figure2.11	Photomicrographs of delustered, regular nylon in a cross section (right) and a longitudinal view (left)..... 27
Figure2.12	Molecular structure of silk..... 31
Figure2.13	Optical photographs of raw silk fiber in a cross section (right) and a longitudinal view (left)..... 32
Figure2.14	Schematic presentation of the transmission electron microscope.... 36
Figure 3.1	Schematic diagram of synthesis silver nanoparticles solutions..... 49
Figure 3.2	Resin holder supports..... 50
Figure 3.3	Schematic of the layer-by-layer deposition technique..... 51

FIGURE	Page
Figure 3.4 Macbeth COLOR EYE® 7000 spectrophotometer.....	56
Figure 3.5 UV-Vis Spectrophotometer (SPECORD S 100, Analytikjena).....	57
Figure 3.6 JEOL scanning electron microscope, JSM-6400, Japan.....	58
Figure 3.7 JEOL transmission electron microscope, JEM 2100, Japan.....	58
Figure 4.1 UV-Visible absorption spectra of mixed solution between silver nitrate and various PMA concentration. The inset shows the absorbance at λ_{\max} (461nm) vs PMA concentration.....	63
Figure 4.2 UV-Visible absorption spectra of mixed solution between PMA and various silver nitrate concentration. The inset shows the absorbance at λ_{\max} (500 nm) vs silver nitrate concentration.....	65
Figure 4.3 Time evolution of the UV-Vis spectra during the formation of Ag particles in PMA. The inset shows the absorbance at λ_{\max} (500nm) vs times.....	66
Figure 4.4 Kinetic of Ag nanoparticles absorbance at different type of polyelectrolyte : Alginate (square), CoPSS (diamond) and PMA (circle).....	67
Figure 4.5 Schematic of surface plasmon band.....	68
Figure 4.6 Schematic of silver in solution.....	69
Figure 4.7 TEM images of silver particles at different type of polyelectrolyte.	70
Figure 4.8 K/S value as a function of the number of PDAD-silver nanoparticle layer.....	72
Figure 4.9 K/S value of silk primer and no-primer.....	73
Figure4.10 K/S value of nylon primer and no-primer.....	73
Figure4.11 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer (PMAcapAg) (diamond) and number of silver layers without PDAD (square) on silk fiber.....	74

FIGURE	Page
Figure4.12 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer (diamond) and number of silver layers without PDAD (square) on nylon fiber.....	75
Figure4.13 Scanning electron microscopy of the silk uncoated.....	76
Figure4.14 Silk fiber after deposited silver nanoparticles at night (left) and became red at next morning (right)	77
Figure4.15 K/S value as a function of the number of AgNO ₃ -NaCl layer on silk fiber	78
Figure4.16 Scanning electron microscopy of the silk dipped in AgNO ₃ and NaCl	78
Figure4.17 Cubic structure of Silver chloride.....	79
Figure4.18 K/S value as a function of the number of AgNO ₃ -NaCl layer on silk fiber and dipping of silk in 1% w/w ammonia solution at last step	80
Figure4.19 Scanning electron microscopy of the silk dipped in AgNO ₃ and NaCl and dipping of silk in 1% w/w ammonia solution at last step.....	80
Figure4.20 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer on silk fiber and rinsed with 1% w/w ammonia solution every layer.....	81
Figure4.21 Scanning electron microscopy of the silk coated PDAD/PMAcapAg and rinsed with 1% w/w ammonia solution every layer (Left) and dipping of silk in 1% w/w ammonia solution at last step(Right).....	82
Figure4.22 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer on silk fiber without salt in PDAD solution	82

FIGURE	Page
Figure4.23 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer on silk fiber without salt in PDAD solution and dipping of silk in 1% w/w ammonia solution at last step	83
Figure4.24 Picture of silk fiber dipped with :chitosan and CoPSScapAg day (A) and night (B) condition,PDAD and CoPSScapAg day (C) and night (D) condition	84
Figure4.26 Schematic of silk fiber dipped with : CoPSScapAg and PDAD without salt : Non-dilute (10 mM) (A), dilute 2 times (B), dilute (5) times (C) and dilute 10 times (D)	85
Figure4.27 K/S value as a function of concentration ofCoPSScapAg on silk fiber with PDAD : CoPSScapAg 10 mM (Non-dilute), dilute 2 times from10 mM, dilute 5 times from 10 mM and dilute 10 times from 10 mM	86
Figure4.28 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer (CoPSScapAg) on silk fiber	86
Figure4.29 K/S value as a function of the number of PDAD-silver layer (AlginatecapAg) on silk fiber	87
Figure4.30 Scanning electron microscopy of the silk coated 10 layers PDAD/CoPSScapAg (A), 20 layers of PDAD/CoPSScapAg (B, C), 10 layers of PDAD/AlginatecapAg (D, F) and 20 layers of PDAD/AlginatecapAg (E).....	87
Figure4.31 Schematic of layer-by-layer deposited of densed particles.....	88