ความไม่ชอบน้ำและการยับยั้งแบคทีเรียของผ้าฝ้ายเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา

HYDROPHOBICITY AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COATED COTTON FABRICS WITH CHITOSAN, TiO_2 AND SiO_2

มาหามะสูไฮมี มะแซ[1]* *พิชญา พิศสุวรรณ[1] ทักษพร ศรีวัง[1] สิรินดา สุขวิสุทธิ์[1] ภาณุมาศ ชูพูล[2]*

Mahamasuhaimi Masae[1]*, *Pichaya Pitsuwan[1], Taksaporn Sriwang[1], Sirinda Sukwisut[1], Parnumart Choopool[2]*

[1]สาขาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

[1]Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Rajamangala University of Technology Srivijaya.

[2]ภาควิชาวิศวกรรมเหมืองแร่และวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

[2]Department of Mining and Materials Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University.

****Corresponding author, e-mail:*** *susumeme1983@yahoo.com*

Received: *November 21, 2017;* ***Revised:*** *March 21, 2018;* ***Accepted:*** *April 24, 2018*

บทคัดย่อ

การเตรียมผ้าฝ้ายเคลือบไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยซิลิกาและไคโตซานมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาและพัฒนาผ้าฝ้ายให้มีความสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย และสมบัติไม่ชอบน้ำเพื่อความสามารถทำความสะอาดตัวเองได้ ซึ่งผ้าฝ้ายที่มีสมบัติดังกล่าวเตรียมได้โดยการการจุ่มเคลือบสารโฟโตแคตะไลติกของไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยซิลิกาและไคโตซานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจลลงบนผืนผ้า ซึ่งผ้าเคลือบสารดังกล่าวแสดงสมบัติความไม่ชอบน้ำซึ่งได้จากการทดสอบวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวผ้า การทดสอบสมบัติการยับยั้งแบคทีเรียโดยใช้เชื้ออิโคไล (*E. coli*) และสแตฟิโลค็อกคัส ออเรียส (*S. aureus*) ภายใต้การมาตรฐานการทดสอบสิ่งทอ AATCC นอกจากนี้ผ้าฝ้ายที่เคลือบวัสดุผสมแล้วยังมีการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และองค์ประกอบทางเคมีวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่าการเคลือบผ้าฝ้ายทำให้พื้นผิวผ้ามีความไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น และสามารถยับยั้งแบคทีเรียทั้ง 2 ชนิด ได้สูงถึง 100 เปอร์เซ็นต์ หลังจากผ่านไป 24 ชั่วโมง

คำสำคัญ: ผ้าฝ้าย ความไม่ชอบน้ำ การยับยั้งแบคทีเรีย

Abstract

Cotton fibers were coated with TiO_2 doped SiO_2 and chitosan to explore a method and improve hydrophobicity and antibacterial activity of the cotton fabric surface for self-cleaning. Photocatalytic TiO_2 doped SiO_2 and chitosan composite films were prepared by sol-gel

method. Cotton fabrics were coated with chitosan (CS), TiO_2 (Ti) and SiO_2 (Si) by dipping. The hydrophobicity of the cotton fabrics was determined in terms of the contact angles of water droplets on the coated TiO_2 composite films with UV irradiation. The antibacterial activity of the cotton surfaces was evaluated against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Streptococcus aureus* (*S. aureus*) according to AATCC test methods. The morphology of the TiO_2 films was observed by scanning electron microscopy (SEM) and the chemical composition of the prepared films was analyzed by FTIR spectrometry. The results showed that the cotton fabric surface coating can improve hydrophobicity and antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus* as high as 100% even after exposure 24 hours.

Keywords: Cotton Fabrics, Hydrophobicity, Antibacterial Activity

บทนำ

เสื้อผ้าอาภรณ์เครื่องนุ่งห่มเป็นปัจจัย 4 ที่จำเป็นสำหรับทุกเพศทุกวัย เสื้อผ้าที่ตัดเย็บจากผ้าฝ้าย (Cotton) ทำให้ผู้สวมใส่สบาย เหมาะกับสภาพภูมิอากาศเขตร้อนอย่างประเทศไทยและแถบเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ แต่สภาพอากาศที่ร้อนชื้นนี้ ผู้สวมใส่เกิดเหงื่อ ไคล คราบเปื้อนและสิ่งสกปรก ซึ่งอาจติดแน่นและซักล้างออกได้ยาก ทำให้ภาพลักษณ์หรือบุคลิกของผู้สวมใส่เสื้อผ้านั้นดูไม่ดี อีกทั้งยังเป็นแหล่งสะสมของเชื้อแบคทีเรียที่ส่งผลเสียกับร่างกาย ทำให้เกิดความคิดริเริ่มพัฒนาผ้าฝ้ายให้มีสมบัติทำความสะอาดตัวเองได้ (Self-Cleaning) โดยศึกษาสมบัติความไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) และการยับยั้งแบคทีเรียของผ้าหลากหลายวิธี เช่น การศึกษาผ้าฝ้ายให้มีสมบัติไม่ชอบน้ำโดยใช้ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือซิลิกาด้วยวิธีการจุ่มอัดและหมัก[1] การศึกษาผ้าฝ้ายกันน้ำโดยวิธีแช่ในสารละลายชันสนและสารส้ม [2] การใช้โซลของซิลิกาเพื่อเพิ่มสมบัติไม่ชอบน้ำแก่ผ้า โดยนำผ้าฝ้ายจุ่มแช่ในโซลที่เตรียมไว้เป็นเวลา 2 นาที โดยเคลือบสองครั้ง แล้วให้ความร้อน 110 องศาเซลเซียส เพื่อทำให้อนุภาคนาโนซิลิกาเกาะพื้นผิว ผ้าฝ้ายที่เตรียมได้มีสมบัติไม่ชอบน้ำ ซึ่งวัดค่ามุมสัมผัส (Contact Angle) ได้สูงถึง 159 องศา [3] การศึกษาความไม่ชอบน้ำของผ้าขนสัตว์ที่ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์*(TiO_2)* เจือดซิลิกา โดยใช้ตั้งต้นไทเทเนียมเตตระไอโซโพรพ็อกไซด์ (TTIP) และเตตระเอททิลออโทซิลิเกต (TEOS) เตรียมด้วยวิธีโซล-เจล เคลือบลงบนผ้าขนสัตว์ แล้วทดสอบหยดกาแฟลงบนผืนผ้า ซึ่งผลที่ได้คือสามารถทำให้ผ้าลดการเปื้อนของคราบกาแฟได้ โดยวัดค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำอยู่ในช่วง 129 องศา [4] รวมทั้งมีการศึกษาการทำความสะอาดตัวเองของผ้าฝ้ายให้มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ โดยการเคลือบผ้าด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์เจือด้วยซิลิกา โดยใช้สารตั้งต้น คือ ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) และเมทิลไตรเมโทซิไซเลน (MTMS) ผ้าฝ้ายจะถูกแช่ในสารละลายดังกล่าว แล้วอบที่ 100 องศาเซลเซียส ซึ่งทำให้ค่ามุมสัมผัสของผ้าอยู่ในช่วง 160 องศา [5] การศึกษาผ้าฝ้ายโดยการนำไปเคลือบอนุภาคนาโนซิลิกา เพื่อเตรียมเส้นใยที่ไม่ชอบน้ำยิ่งยวด (Supper Hydrophobic) ที่สามารถป้องกันน้ำได้ [6] นอกจากนั้นแล้ว กราฟีนออกไซด์ (GO) ใช้เคลือบผ้าเพื่อสมบัติความไม่ชอบน้ำ เนื่องจากพันธะคู่ของคาร์บอนในโครงสร้างกราฟีนออกไซด์จะมีสมบัติความไม่ชอบน้ำนั้นเอง ทำให้ผ้าฝ้ายมีสมบัติการไม่ชอบน้ำยิ่งยวด ซึ่งผืนผ้าที่เคลือบแล้ว

มีค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำสูงสุดถึง 143 องศา [7] นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเคลือบผ้าฝ้ายโดยใช้อนุภาคนาโนซิลิกาและพอลิอัลลัลลามีน ไฮโดรคลอไรด์ (PAH) เพื่อให้มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ ซึ่งวัดค่ามุมสัมผัสสูงถึง 156 องศา [8] เส้นใยแต่ละชนิดมีสมบัติความชอบน้ำที่แตกต่างกัน เช่น เส้นใยเซลลูโลสมีความชอบน้ำมาก ขณะที่เส้นใยสังเคราะห์ เช่น เส้นใยพอลิโพรพิลีน (Polypropylene) และเส้นใยพอลิเอสเทอร์ (Polyester) เป็นเส้นใยไม่ชอบน้ำ(Hydrophobic Fibers) เนื่องจากบนเส้นใยมีหมู่ไม่ชอบน้ำ คือ หมู่อัลคิล (Alkyl) หรือฟลูออโรอัลคิล (Fluoroalkyl) ทำให้สภาพขั้วของพื้นผิวต่ำ หรือกล่าวได้ว่ามีพลังงานอิสระที่พื้นผิวต่ำ เป็นผลให้ของเหลวต่างๆ เปียกได้น้อยลง พลังงานอิสระที่พื้นผิวของหมู่ที่ไม่ชอบน้ำต่างๆ เรียงตามลำดับจากสูงไปต่ำได้ ดังนี้ $-CH_2- > -CH_3 > -CF_2- > -CF_2H > -CF_3$ ดังนั้นการทำให้พื้นผิวผ้าเกิดความไม่ชอบน้ำย่อมทำได้โดยดัดแปลงพื้นผิวให้อุดมด้วยหมู่เคมีจำพวกอัลคิลหรือฟลูออโรอัลคิล นอกจากนี้ยังต้องพิจารณาโครงสร้างของผ้าอีกด้วย เนื่องจากภายในโครงสร้างผ้าจะมีช่องว่างมากมาย ได้แก่ ช่องว่างภายในเส้นใย มักพบในเส้นใยธรรมชาติ ช่องว่างระหว่างเส้นใย ช่องว่างภายในเส้นด้ายและระหว่างเส้นด้าย ช่องว่างที่เกิดจากโครงสร้างการถักทอช่องว่างเล็กๆ ในโครงสร้างผ้าจะก่อให้เกิดแรงคะปิลลารี (Capillary Force) ที่อาจดึงน้ำให้ซึมเข้าไปในโครงสร้างผ้าได้ ยังมีปัจจัยอื่นๆ อีก เช่น ขนาดเส้นด้าย (Denier) และขนบนผิวผ้า (Hariness) ล้วนมีผลต่อพฤติกรรมการเปียกของผ้าทั้งสิ้น ในการทดสอบสมบัติความไม่ชอบน้ำในสิ่งทอมีทั้งการวัดมุมสัมผัส การวัดปริมาณน้ำที่ถูกผ้าดูดซับ (Water Uptake) [9] นอกจากที่ได้กล่าวมาข้างต้นแล้ว การศึกษาไทเทเนียมไดออกไซด์มาเคลือบสิ่งทอนั้นก็เป็นที่สนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ถูกใช้เป็นสารโฟโตแคตะลิสต์ (Photocatalyst) อย่างแพร่หลายเพราะไม่เป็นพิษ มีสมบัติทางเคมีที่เสถียรและมีประสิทธิภาพของปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกสูงซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์อย่างรุนแรง ไฮดรอกซิลเรดิคอลและซุปเปอร์ออกไซด์เรดิคอลแอนไอออนที่เกิดจากกระบวนการโฟโตแคตะลิสต์เป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีสามารถเกิดปฏิกิริยากับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการสลายตัวได้ ซึ่งได้มีการศึกษาอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์เพื่อต่อต้านเชื้อราหรือเชื้อแบคทีเรียที่ทำให้เกิดโรค (*Aspergillus*Flavus*)*[10]* กลไกการยับยั้งแบคทีเรียของไทเทเนียมไดออกไซด์นั้นเกิดจากปฏิกิริยาโฟโตแคตะลิสต์ที่ส่งผลให้เกิดไฮดรอกซิลเรดิเคิล (OH-) ที่ทำลายผนังเซลล์ของแบคทีเรียได้ [11-14] การศึกษาการใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ร่วมด้วยอนุภาคเงิน (Ag) ก็เป็นงานวิจัยที่แพร่หลายในการประยุกต์ใช้เคลือบผ้าเพื่อสมบัติยับยั้งแบคทีเรีย [15] และต้านรังสียูวี ซึ่งจากการวิจัยสามารถยับยั้งแบคทีเรียได้มากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ และให้ค่าการต้านรังสียูวีในระดับที่ 56 [16] และการศึกษาการทำความสะอาดตัวเองได้ของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยวิธีโซล-เจล แล้วตามด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งสามารถสลายสารอินทรีย์ที่ทดสอบบนผืนผ้าให้ผ้ามีความสะอาดและมีความจางสีของสารอินทรีย์ที่ใช้ทดสอบภายในเวลา 5 ชั่วโมง [17] การศึกษาไคโตซาน (Chitosan, CS) เคลือบบนผ้าเพื่อเพิ่มสมบัติยับยั้งแบคทีเรีย กลไกการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียของไคโตซานเป็นผลมาจากหมู่อะมิโนในไคโตซานที่มีไฮโดรเจนและเกิดแอมโมเนียมเรดิเคิลแคทไอออน (NH_3+) ทำให้เกิดการสัมผัสที่ผิวแบคทีเรียและเกิดอิเล็กโตรเนกาตีวิตีทำให้ผนังเซลล์ของแบคทีเรียถูกทำลาย [18]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะกล่าวถึงการเคลือบผ้าฝ้ายด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาเพื่อศึกษาสมบัติความไม่ชอบน้ำ

และสมบัติการยับยั้งแบคทีเรียเพื่อให้ผ้าฝ้ายมีสมบัติที่สามารถทำความสะอาดตัวเองได้หรือสามารถทำความสะอาดได้ง่ายขึ้น

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาความไม่ชอบน้ำของผ้าฝ้ายเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา

2. เพื่อศึกษาการยับยั้งแบคทีเรียของผ้าฝ้ายเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา

3. เพื่อให้ได้ผ้าฝ้ายที่มีสมบัติทำความสะอาดตัวเองได้

วิธีดำเนินการวิจัย

อุปกรณ์ เครื่องมือ และสารเคมี

- ผ้าฝ้ายสีขาวจากร้านเล็กสโตร์ อำเภอเมือง จังหวัดสงขลา

- อะลูมิเนียมไนเตรท ($AlNO_3.6H_2O$) แมกนีเซียมไนเตรท ($MgNO_3.6H_2O$) และไคโตซาน

- เตตระอีท็อกซี่ไซเลน (Tetraethoxysilane, TEOS) ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) กรดอะซิติก กรดไฮโดรคลอริก อุปกรณ์การเตรียมอาหารเลี้ยงเชื้อแบคทีเรีย และแท่นให้ความร้อน (Hot Plate)

- วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมีด้วยเทคนิค Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) รุ่น Bruker EQUINOX 55

- เครื่องวัดค่าการดูดกลืนแสง รุ่น Genesys 10S UV-vis Spectrophotometer

- เครื่องวัดมุมสัมผัส Contact Angle Meter (OCA 15EC)

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM, FEI Quanta 400)

- ตู้แสงยูวีขนาด 606050 เซนติเมตร ที่มีจำนวนหลอดทั้งหมด 11 หลอด แต่ละหลอดมีกำลัง 10 วัตต์

วิธีดำเนินการวิจัย

การเคลือบผ้าชั้นที่ 1 โดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรทและแมกนีเซียมไนเตรทในน้ำกลั่น 1 ลิตร กวนทิ้งไว้ 15 นาที แล้วเคลือบบนผ้าฝ้ายที่แช่ในผงซักฟอก ล้าง ต้มในน้ำเดือด 30 นาที และตากให้แห้งแล้ว โดยแช่ผ้าไว้ 45 นาที และอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

การเคลือบผ้าชั้นที่ 2 นำไคโตซาน (CS) ละลายในน้ำกลั่น ปรับ pH ด้วยกรดอะซิติกเท่ากับ 3 กวนจนละลายหมด แล้วเติมเตตระอีท็อกซี่ไซเลน และนำผ้าฝ้ายที่เคลือบชั้นที่ 1 แล้วแช่ทิ้งไว้ 10 นาที อบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที

การเคลือบผ้าชั้นที่ 3 การเคลือบผ้าด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา นำไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ 1 มิลลิลิตร ผสมลงในน้ำกลั่นปริมาตร 99 มิลลิลิตร ที่มีกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.1 โมลลาร์ เติมเตตระอีท็อกซี่ไซเลนแตกต่างกัน คือ 8, 10 และ 10.5 กรัม ซึ่งให้สัญลักษณ์เป็น CS/TiSi8, CS/TiSi10 และ CS/TiSi10.5 ตามลำดับ นำผ้าฝ้ายที่เตรียมไว้แช่ทิ้งไว้ 45 นาที แล้วอบแห้งที่ 100 องศาเซลเซียส จากการทดลองจะแปรผันปริมาณเตตระอีท็อกซี่ไซเลนไม่เกิน 10.5 กรัม เนื่องจากถ้าเติมปริมาณตั้งแต่ 11.0 กรัม จะส่งผลให้เนื้อผ้าแข็งและเปราะแตกได้ง่าย

ผ้าที่เคลือบสารเคมีและแห้งแล้วตัดให้มีขนาด 55 เซนติเมตร วิเคราะห์สมบัติไม่ชอบน้ำด้วยการวัดค่ามุมสัมผัสโดยหยดน้ำกลั่นปริมาตร 0.5 ไมโครลิตร ลงบนผิวผ้าที่เคลือบแล้วภายใต้บรรยากาศ อุณหภูมิห้อง และวัดค่ามุมสัมผัสที่เวลา 0-0.8 วินาที โดยใช้เครื่องวัดมุมสัมผัส การหาองค์ประกอบทางเคมีของผ้าด้วยเครื่อง FTIR ศึกษาโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัวของธาตุบนผืนผ้าด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและ EDX ศึกษาการยับยั้ง

แบคทีเรียตามมาตรฐานการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียสิ่งทอ (American Association of Textile Chemists and Colorists, AATCC Test Method 100-2004) เลือกทดสอบกับแบคทีเรีย 2 ชนิด คือ *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*) และ *Escherichia coli* (*E.coli*) โดยนำเชื้อแบคทีเรีย (ได้การอนุเคราะห์จากภาควิชาจุลชีววิทยา มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์) ใส่ในหลอดทดลองที่มีอาหารเหลว (Tryptic Soy Broth) ปริมาตร 4 มิลลิลิตร แล้วบ่มที่ 37 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเชื้อแบคทีเรียปริมาตร 1 มิลลิลิตร ลงใน 0.85 เปอร์เซ็นต์โซเดียมคลอไรด์ในน้ำกลั่น โดยใช้วิธี Serial Dilution Method แล้วนำ 0.1 มิลลิลิตร ไปหยดบนอาหารแข็งสำหรับเชื้อ *E.coli* ซึ่งเป็นแบคทีเรียแกรมลบ ใช้อาหาร Macconkey Agar ส่วนเชื้อ *S.aureus* เป็นแบคทีเรียแกรมบวกใช้อาหาร Nutrient Agar โดยใช้เทคนิค Spread Plate แล้วเจือจางจำนวนเชื้อให้อยู่ในช่วง 30–300 โคโลนี หลังจากที่รู้ความเข้มข้นของเชื้อตั้งต้นแล้วจึงนำเชื้อที่ได้ไปเตรียมให้มีความเข้มข้นเชื้อประมาณ 10^3 โคโลนีต่อมิลลิลิตร แล้วนำไปทดสอบตามมาตรฐานทดสอบการยับยั้งแบคทีเรียของสิ่งทอ คือ AATCC Test Method 100-2004 การคำนวณอัตราการลดลงของแบคทีเรีย (% Disinfection) โดยใช้สมการที่ (1)

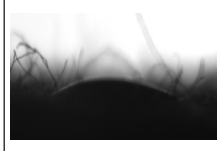
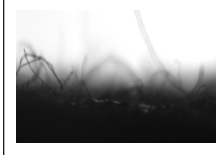
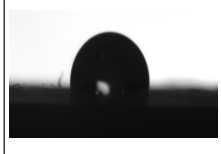
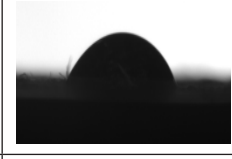
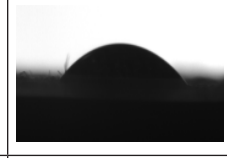
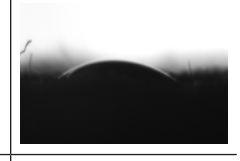
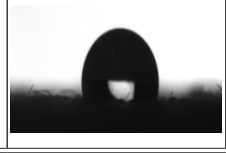
$$\% \text{ Disinfection} = \frac{N}{N_0} \times 100 \qquad (1)$$

เมื่อ N_0 จำนวนเชื้อเริ่มต้น 10^3 โคโลนีต่อมิลลิลิตร และ N จำนวนเชื้อ ณ เวลาทดสอบ โคโลนีต่อมิลลิลิตรแล้วนำผ้าที่ผ่านการเคลือบมาทดสอบการเปื้อนของสิ่งสกปรกโดยใช้สีผสมอาหารและฉายแสงในตู้ยูวีเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการยึดติดของน้ำสีและการย่อยสลายสารอินทรีย์ของผ้าก่อนและหลังจากฉายแสงยูวี

ผลการวิจัย

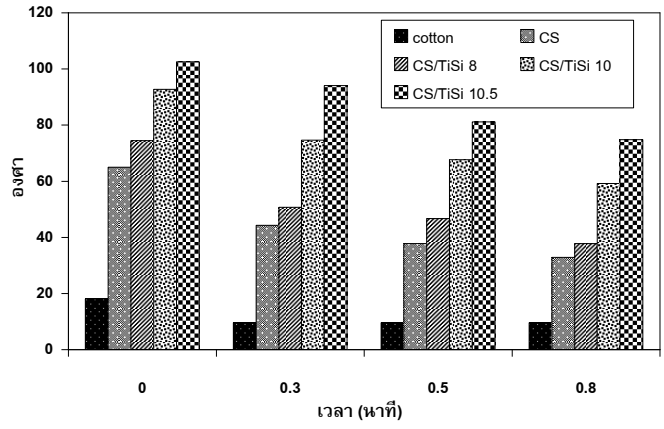
ผลการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำและสมบัติไม่ชอบน้ำของพื้นผิวผ้าฝ้าย

ผลการศึกษามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผ้าและสมบัติไม่ชอบน้ำของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา แสดงดังภาพที่ 1 และ 2 พบว่าค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณซิลิกาที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่ามุมสัมผัสสูงกว่าผ้าที่ไม่ได้เคลือบสารใดๆ และผ้าเคลือบด้วยไคโตซานเพียงอย่างเดียว

ตัวอย่าง	วินาที			
	0	0.3	0.5	0.8
ผ้าฝ้ายไม่ได้เคลือบ				
CS				
CS/TiSi 8				
CS/TiSi 10				
CS/TiSi 10.5				

ภาพที่ 1 รูปของหยดน้ำบนผิวผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา

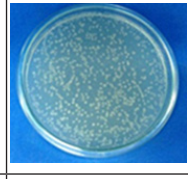
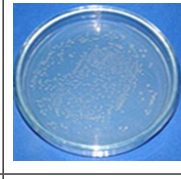
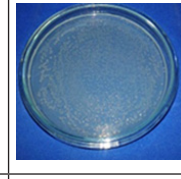
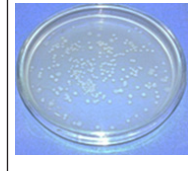
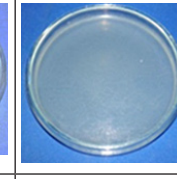
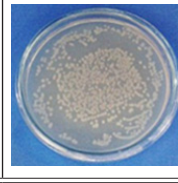
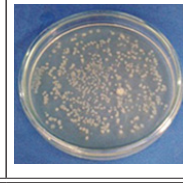
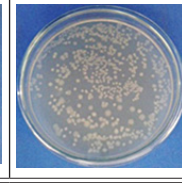
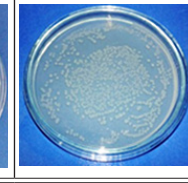
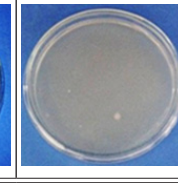
โดยค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาปริมาณ 10.5 กรัม หยดน้ำมีมุมสัมผัสสูงสุด 102.53 องศา ที่ 0 วินาที เมื่อเวลาผ่านไป 0.8 วินาที มุมสัมผัสจะลดเหลือ 74.05 องศา ในขณะที่ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำที่สัมผัสผิวผ้าฝ้ายที่ไม่ได้เคลือบ มีค่ามุมสัมผัสสูงสุดเพียง 18.90 องศา ที่เวลา 0 วินาที และเมื่อเวลาผ่านไปที่ 0.8 วินาที มีค่ามุมสัมผัสลดลงเหลือเพียง 9.54 องศา และผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซานแต่เพียงอย่างเดียว จะเห็นได้ว่าค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนผ้าฝ้ายที่ค่ามุมสัมผัสสูงสุด 64.95 องศา ที่เวลา 0 วินาที และเมื่อเวลาผ่านไป 0.8 วินาที จะมีมุมสัมผัส 44.23 องศา ดังภาพที่ 2 นั่นคือ ผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกามีสมบัติที่ไม่ชอบน้ำเพิ่มขึ้น เมื่อเคลือบผิวผ้าด้วยสารทั้ง 2 ชนิด เนื่องจากหยดน้ำจะไม่ถูกดูดซับเข้าสู่เนื้อผ้าฝ้ายได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ruhi ที่ใช้ไคโตซานและซิลิกาเคลือบผิวเหล็กซึ่งสามารถป้องกันผิวเหล็กจากน้ำทำให้ความต้านทานการกัดกร่อนเพิ่มขึ้น [19]



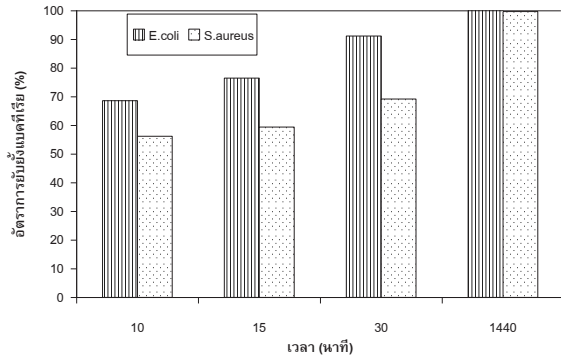
ภาพที่ 2 ค่ามุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา

ผลการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย

ผลการศึกษาสมบัติการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียที่เวลา 24 ชั่วโมง ตามมาตรฐาน AATCC Test Method 100-2004 เมื่อสังเกตลักษณะการเจริญเติบโตและกระจายตัวของเชื้อแบคทีเรียบนอาหารเลี้ยงเชื้อที่มีผ้าฝ้ายเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา แสดงดังภาพที่ 3 จะเห็นได้ว่าเมื่อเวลาผ่านไปจะพบการกระจายตัวของแบคทีเรีย *E.coli* และ *S.aureus* ลดลงและสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน เมื่อเวลาทดสอบเวลา 1,440 นาที หรือ 24 ชั่วโมง เมื่อคำนวณอัตราการลดลงของแบคทีเรียหลังจากผ่านไปแล้ว 24 ชั่วโมง ดังภาพที่ 4 พบว่าผ้าฝ้ายที่ผ่านการเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาปริมาณ 10.5 กรัม มีสมบัติยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* ได้สูงสุดถึง 100 เปอร์เซ็นต์ และสามารถยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *S.aureus* ได้สูงถึง 99.9 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 24 ชั่วโมง

เวลา	ตั้งต้น	10 นาที	15 นาที	30 นาที	1,440 นาที
E.Coli					
S.aureus					

ภาพที่ 3 การกระจายตัวของแบคทีเรีย *E.coli* และ *S.aureus*

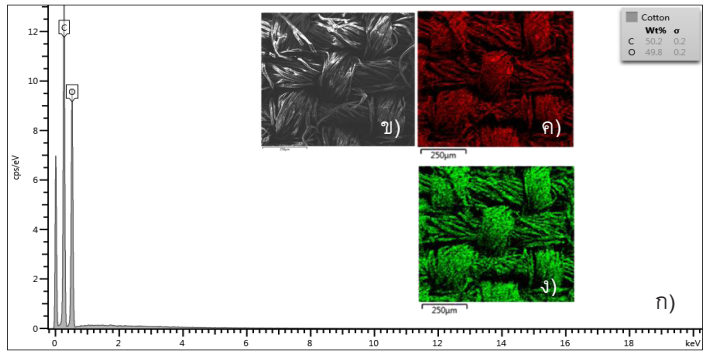


ภาพที่ 4 อัตราการยับยั้งเชื้อแบคทีเรีย *E.coli* และ *S.aureus*

จากผลการทดลองการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียดังกล่าวที่สามารถยับยั้งเชื้อ *E.coli* ได้มีประสิทธิภาพดีกว่าเนื่องจากเชื้อแบคทีเรียแกรมลบได้แก่ กลุ่มของแบคทีเรีย *E.coli* จะมีผนังเซลล์ที่บาง (Thin Layer Cell Wall) กว่าแบคทีเรียแกรมบวก ได้แก่ กลุ่มของแบคทีเรีย *S.aureus* ทำให้ผนังเซลล์ของ *E.coli* จึงถูกทำลายได้ง่ายกว่า ผนังเซลล์ถูกทำลายเกิดขึ้นจากอิทธิพลของไทเทเนียมไดออกไซด์ที่กระตุ้นได้ด้วยแสงยูวี ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างชั้นพลังงาน ส่งผลให้เกิดกลุ่มไฮดรอกซิลเรดิเคิลที่เป็นตัวออกซิไดซ์ที่แรง ไปทำลายผนังเซลล์ของแบคทีเรีย [20] นอกจากนี้หมู่อะมิโนในไคโตซานซึ่งมีไฮโดรเจนและเกิดแอมโมเนียมเรดิเคิลแคทไอออน เมื่อสัมผัสที่ผิวแบคทีเรียจะทำให้ผนังเซลล์ของแบคทีเรียถูกทำลาย [18] ดังนั้นจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพการยับยั้งเชื้อแบคทีเรียให้เพิ่มขึ้นอีกด้วย

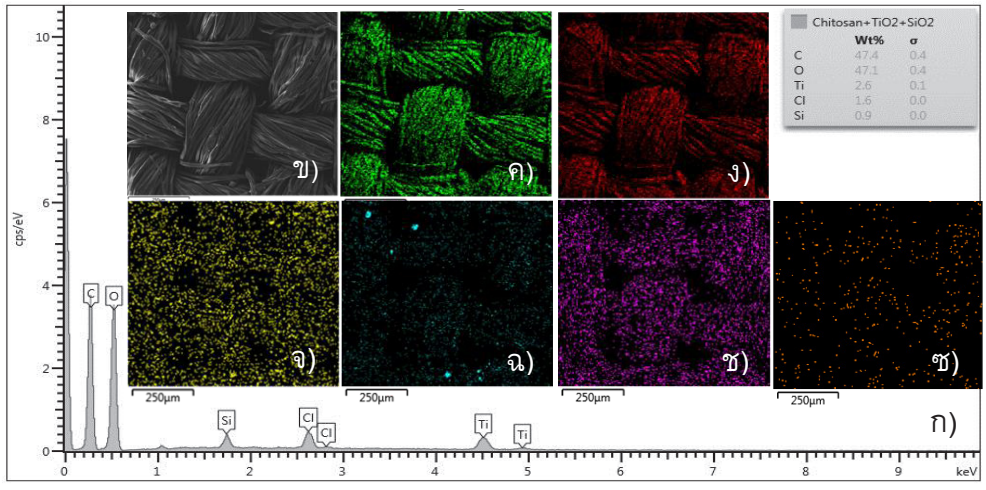
ผลการวิเคราะห์ลักษณะของผ้าฝ้ายและการกระจายตัวของธาตุบนผ้าด้วย SEM & EDX

ผลการวิเคราะห์ลักษณะของผ้าฝ้ายและการกระจายตัวของธาตุบนผ้าด้วย SEM & EDX ดังภาพที่ 5 และ 6 ซึ่งการกระจายตัวของธาตุด้วยเทคนิค EDX ของผ้าฝ้ายที่ไม่ได้เคลือบภาพที่ 5 พบว่ามีธาตุ C, O ที่เป็นส่วนประกอบหลักของเส้นใยผ้าฝ้ายกระจายตัวทั่วทั้งผืนผ้า และมีค่าเท่ากับ 50.2 และ 49.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ สำหรับการกระจายตัวของธาตุของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซานไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา



ภาพที่ 5 สเปกตรัม EDX ของผ้าฝ้ายที่ไม่ได้เคลือบ (Cotton) (ก) ภาพแทรก SEM ลักษณะเส้นใยผ้าฝ้ายไม่ได้เคลือบ (ข) การกระจายตัวของธาตุคาร์บอนและออกซิเจนตามลำดับ (ค-ง)

แสดงดังภาพที่ 6 พบว่ามีธาตุ C, O, Ti, Cl, และ Si ที่พบได้ทั่วทั้งผืนผ้าและมีปริมาณเท่ากับ 47.4, 47.1, 2.6, 1.6 และ 0.9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ แต่ไม่ตรวจพบธาตุ Al และ Mg ที่เป็นส่วนประกอบของชั้นเคลือบแรก เนื่องจากอาจมีปริมาณอยู่เพียงเล็กน้อย เพราะเป็นสารที่ละลายน้ำได้ จึงอาจถูกกำจัดไปในขั้นตอนเคลือบชั้นที่ 2 นอกจากนี้ยังตรวจพบธาตุไนโตรเจนกระจายตัวอยู่ทั่วไปบนเส้นใยผ้า ดังภาพที่ 6 ซ) ธาตุไนโตรเจนเหล่านี้เป็นธาตุที่เป็นส่วนประกอบหมู่อะมิโนของไคโตซานนั่นเอง [21] ดังนั้นจึงบ่งบอกได้ว่าบนผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกามีการกระจายตัวของสารเคลือบ และเกาะบนผืนผ้า ซึ่งสังเกตเห็นได้จากภาพที่ 6ข) บนเส้นใยผ้าเคลือบจะมีลักษณะผิวที่ขรุขระขึ้น ในขณะที่เส้นใยผ้าไม่ได้เคลือบจะค่อนข้างเรียบนั่นเอง

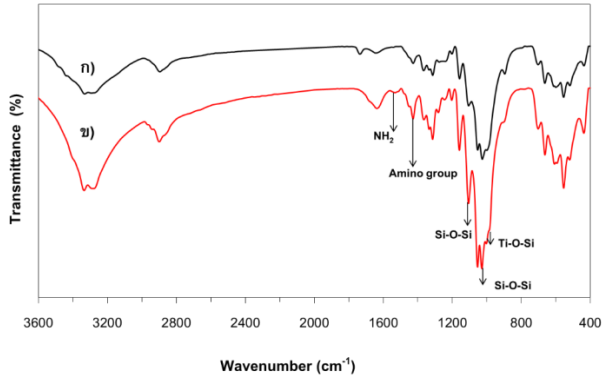


ภาพที่ 6 สเปกตรัม EDX ของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วย CS/TiSi10.5) (ก) ภาพแทรก SEM ลักษณะเส้นใยผ้าเคลือบด้วย CS/TiSi10.5 (ข) การกระจายตัวของธาตุต่างๆ บนผ้าฝ้าย คือ ธาตุคาร์บอน ออกซิเจน ไทเทเนียม ซิลิกอน คลอไรด์ และไนโตรเจน ตามลำดับ (ค-ซ)

ผลการวิเคราะห์ผ้าฝ้ายด้วยเทคนิค FTIR

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR โดยเปรียบเทียบลักษณะสเปกตรัมการสั่นของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยสารต่างๆ กับผ้าฝ้ายที่ไม่ได้เคลือบ ดังภาพที่ 7 พบว่าผ้าฝ้ายเคลือบมีการสั่นในช่วงเลขคลื่นที่ 980 และ 1117 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ Ti-OH การสั่นของพันธะ Ti-O-C ที่เลขคลื่นที่ 1109 cm^{-1} สำหรับการสั่นที่เลขคลื่น 1103,1392 และ 2980 cm^{-1} เป็นการสั่นขององค์ประกอบของ $-CH_3$ สำหรับการสั่นที่เลขคลื่นที่ 1410 cm^{-1} เป็นการสั่นของไฮโดรเจนและกลุ่มอะมิโน (Hydrogen Bond and Protonation of The Amino Groups) เลขคลื่นที่ 1535 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่มเอมีน ($-NH_2$) เลขคลื่นที่ 1030 และ 1110 cm^{-1} เป็นการสั่นของพันธะ Si-O-Si ที่เลขคลื่นที่ 964 cm^{-1} คือ พันธะ Ti-O-Si สำหรับในช่วงเลขคลื่นที่ 3000-3600 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่มไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่น 2930 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่ม $-CH_2$ สำหรับการสั่นที่เลขคลื่น 1380 และ 1460 cm^{-1} เป็นการสั่นของกลุ่มเมทิลีน

(Methylene and Methyl Groups) [5, 21-22] จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นทำให้ยืนยันได้ว่าบนเส้นใยผ้าเคลือบมีหมู่อะมิโนที่เป็นส่วนประกอบอยู่และทำให้เกิดสมบัติไม่ชอบน้ำของไคโตซานที่ระบุได้ด้วยตัวบ่งชี้ความเป็นไคติน-ไคโตซาน (Degree of Deacetylation) และเป็นค่าที่บ่งบอกปริมาณหมู่อะมิโน หากเปอร์เซนต์ดังกล่าวสูงไคโตซานจะแสดงสมบัติเด่นของไคโตซานโดยปกติมีค่าบ่งชี้ประมาณ 75 เปอร์เซ็นต์ [23] นั่นหมายความว่าไคโตซานมีหมู่อะมิโนจำนวนมากมีสมบัติไม่ชอบน้ำ และละลายน้ำได้ที่ pH น้อยกว่า 6 เพราะในสภาวะ pH ที่เป็นกลางนั้นหมู่อะมิโนจะเกิดพันธะไฮโดรเจน ทำให้ไคโตซานเกิดจับตัวกันเป็นก้อนมากกว่าที่จะละลายน้ำจึงมีสมบัติไม่ชอบน้ำ [24] และละลายน้ำลดลง นอกจากนี้แล้วอนุภาคไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาบนผืนผ้ายังมีอิทธิพลต่อความไม่ชอบน้ำของผ้าร่วมด้วย ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะทำให้เส้นใยผ้ามีความขรุขระเพิ่มขึ้น หยดน้ำจึงไม่สามารถเกาะอยู่บนเส้นใย ทำให้วัสดุมีสมบัติไม่ชอบน้ำ [25-26] ทั้งนี้ผลการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิวผ้ายังพบส่วนที่มีสมบัติการชอบน้ำ (Hydrophilic) นั้นเนื่องจากผ้าฝ้ายเป็นเส้นใยเซลลูโลสที่ได้จากธรรมชาติซึ่งมีสมบัติการชอบน้ำอยู่แล้ว และอาจเป็นบริเวณที่มีสารเคลือบที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นคาร์บอนพันธะเดี่ยว ซึ่งส่วนที่เคลือบเส้นใยและมีสมบัติไม่ชอบน้ำจะมีไคโตซานที่มีองค์ประกอบเป็นคาร์บอนพันธะคู่ [7] จากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวจะเห็นได้ว่าองค์ประกอบทางเคมีที่ส่งผลต่อผ้าในการยับยั้งแบคทีเรีย คือ หมู่อะมิโนและเอมีนในไคโตซานและหมู่ไฮดรอกซิลเรดิเคิลของไทเทเนียมที่เป็นตัวออกซิไดซ์แรงสามารถทำลายผนังเซลล์ของแบคทีเรียได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการยับยั้งแบคทีเรียที่ดีเยี่ยม เนื่องจากไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติมลงไปนั้นเกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้นั่นเอง และองค์ประกอบของทางเคมีของซิลิกาเมื่อจับกับไทเทเนียมจะทำให้มีการทำให้สภาพขั้วของพื้นผิวต่ำ หรือกล่าวได้ว่ามีพลังงานอิสระที่พื้นผิวต่ำ ซึ่งยิ่งพลังงานอิสระที่พื้นผิวต่ำเท่าใด พื้นผิวนั้นก็จะยิ่งเปียกของเหลวต่างๆ ได้น้อยลง เมื่อเทียบกับผ้าที่ไม่ได้เคลือบ [5]

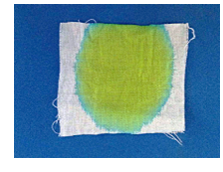


ภาพที่ 7 ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ของ (ก) ผ้าฝ้าย (ข) ผ้าฝ้ายเคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์ และซิลิกา

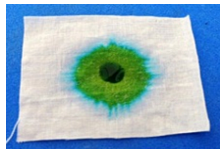
ผลการทดสอบการทำความสะอาดตัวเองของผ้าฝ้าย

การทดสอบการทำความสะอาดตัวเองของผ้าฝ้ายด้วยการฉีดพ่นน้ำสี คือ น้ำสีเขียวของผสมอาหาร ปริมาตร 0.1 มิลลิลิตร ลงบนผ้าฝ้ายและผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาที่ถูกวางในแนวราบกับพื้น (แนวนอน) ระยะห่างจากปลายหัวฉีดพ่นกับผืนผ้า 2 เซนติเมตร ดังภาพที่ 8 เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลอง พบว่าเมื่อฉีดน้ำสีผสมอาหารบนพื้นผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา จะสังเกตเห็นหยดน้ำสีรวมเป็นจุดเดียวกัน ซึ่งแตกต่างผ้าฝ้ายที่ไม่ได้เคลือบสารที่มีการดูดซึมและแผ่กระจายของหยดน้ำสีอย่างเห็นได้ชัดเจน เมื่อทดลองหยดน้ำสีผสมอาหารลงบนผ้าที่วางในแนวตั้งฉากกับพื้น (แนวตั้ง) สังเกตได้ว่าผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา เมื่อพ่นน้ำสีลงบนผืนผ้าแล้ว หยดน้ำจะไหลลงเป็นแนวตรงโดยไม่มีการซึมเป็นวงกว้างลงบนผ้า ในขณะที่ผ้าที่ไม่เคลือบสารใดๆ เมื่อหยดน้ำสีลงบนผ้าน้ำจะซึม กระจายตัวบนผ้าอย่างรวดเร็วและมีรอยเปื้อนน้ำสีเป็นวงกว้าง จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงถึงคุณสมบัติความไม่ชอบน้ำของผ้าฝ้ายที่เคลือบด้วยไคโตซาน ไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกาที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำ ส่งผลต่อการเปื้อนของผ้าฝ้ายด้วย และเมื่อนำผ้าที่พ่นด้วยน้ำสีไปฉายยูวี จะสังเกตได้ว่าหลังจากฉายแสง 24 ชั่วโมง สีของน้ำสีที่หยดลงบนผ้าจะจางลงจากเดิม แสดงถึงสมบัติของไทเทเนียมไดออกไซด์ในการย่อยสลายสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของสีผสมอาหาร เมื่อถูกกระตุ้นด้วยแสงทำให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติกได้นั่นเอง

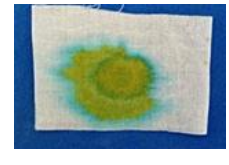
ก) ผ้าฝ้ายไม่เคลือบวางในแนวนอนก่อนฉายแสงยูวี



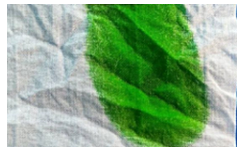
ข) ผ้าฝ้ายไม่เคลือบวางในแนวนอนหลังฉายแสงยูวี 24 ชั่วโมง



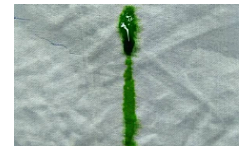
ค) ผ้าฝ้ายเคลือบ CS/TiSi10.5 วางในแนวนอนก่อนฉายแสงยูวี



ง) ผ้าฝ้ายเคลือบ CS/TiSi8 วางในแนวนอนหลังฉายแสงยูวี 24 ชั่วโมง



จ) ผ้าฝ้ายเคลือบ CS/TiSi10.5 วางในแนวตั้ง



ฉ) ผ้าฝ้ายเคลือบ CS/TiSi8 วางในแนวตั้ง

ภาพที่ 8 การทดลองหยดสีผสมอาหารบนผ้าฝ้าย

สรุปและอภิปรายผล

การพัฒนาผ้าฝ้ายที่มีสมบัติทำความสะอาดตัวเองโดยวิธีการเคลือบผ้าด้วยไคโตซานไทเทเนียมไดออกไซด์และซิลิกา สามารถเตรียมผ้าฝ้ายเคลือบที่มีสมบัติความไม่ชอบน้ำและสามารถยับยั้งแบคทีเรียอย่างมีประสิทธิภาพได้ การใช้ปริมาณของซิลิกาที่เหมาะสมจะทำให้สมบัติความไม่ชอบน้ำบนผิวผ้าฝ้ายมีประสิทธิภาพมากขึ้น ซึ่งการใช้สารเคลือบดังกล่าวจะสามารถทำให้ผิวผ้าฝ้ายมีความสามารถทำความสะอาดตัวเองได้และมีสมบัติการยับยั้งแบคทีเรีย *E. coli* และ *S. aureus* ได้สูงถึง 100 และ 99.9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องมาจากองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นหมู่อะมิโนในไคโตซานและกลุ่มไฮดรอกซิลเรดิเคิลที่มีอยู่ในไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เป็นตัวออกซิไดส์แรงจึงทำลายผนังเซลล์แบคทีเรียได้และไทเทเนียมไดออกไซด์สามารถย่อยสลายสารอินทรีย์ได้เมื่อได้รับแสงยูวีกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาโฟโตแคตะไลติก ซึ่งสมบัติที่ดีเหล่านี้จะทำให้ผ้าที่เคลือบสารดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในงานด้านต่างๆ ได้ในอนาคต

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณฝ่ายวิจัยคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย ที่ให้ทุนสนับสนุนการทำวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2560

เอกสารอ้างอิง

[1] Thanwarat Pipatchanchai. (2006). *Preparation of Water Repellent Cotton and Silk fabrics with Organosilane and Nanosized Silicon Dioxide*. M.Sc. (Applied Polymer Science and Textile Technology). Bangkok: Graduate School Chulalongkorn University.

[2] Manoch Naksata. (2014). *Waterproof Cotton Fabric Produced from Cultural Textiles with Rosin and Alum Solution*. Retrieved March 8, 2018, from https://prcmu.cmu.ac.th/perin_detail.php?perin_id=600

[3] Bi, Xu. Zaisheng, Cai. Weiming, Wang. Fengyan, Ge. (2009, October). Preparation of Superhydrophobic Cotton Fabrics Based on SiO_2 Nanoparticles and ZnO Nanorod Arrays with Subsequent Hydrophobic Modification. *Surface & Coatings Technology*. 204: 1556-1561.

[4] Esfandiar, Pakdel. Daoud A, Walid. Wang, Xungai. (2013, November). Self-Cleaning and Superhydrophilic Wool by TiO_2/SiO_2 Nanocomposite. *Applied surface science*. 275: 397-402.

[5] Bi, Xu. Jiaoe, Ding. Lei, Feng. Yinyan, Ding. Fengyan, Ge. Zaisheng, Cai. (2014, September). Self-Cleaning Cotton Fabrics via Combination of Photocatalytic TiO_2 and Superhydrophobic SiO_2. *Surface & Coatings Technology*. 262: 70-76.

[6] Jintao, Wang. Guihong, Geng. Aiqin, Wang. Xiao, Liu. Jianghua, Du. Zhongli, Zou. Shoucun, Zhang. Fenglan, Han. (2015, September). Double Biomimetic Fabrication of Robustly Superhydrophobic Cotton Fiber and Its Application in Oil Spill Cleanup. *Industrial Crops and Products*. 77: 36-43.

[7] Nadeeka, Tissera. Ruchira, Wijesena. Rangana, Perera. Nalinde, Silva. Gehan, Amaratunge. (2015, January). Hydrophobic Cotton Textile Surfaces Using an Amphiphilic Graphene Oxide (GO) Coating. *Applied Surface Science*. 324: 455-463.

[8] Yan, Zhao. Yanwei, Tang. Xungai, Wang. Tong, Lin. (2010, April). Superhydrophobic Cotton Fabric Fabricated by Electrostatic Assembly of Silica Nanoparticles and Its Remarkable Buoyancy. *Applied Surface Science*. 256: 6736-6742.

[9] Pisitsak, Penwisa. (2015, January-April). Introducing New Functionalities to Textiles Using the Sol-Gel Process: Water and Oil Repellent Fabrics. *Thai Journal of Science and Technology*. 4(1): 48-56.

[10] Rajakumar, Govindasamy. Abdul, Rahumana. Roopan, Mohana. Khanna Venkatesan, Gopiesh. Elango, Gandhi. Kamaraj, Chinnaperumal. Zahir, Abdul Abduz. Velayutham, Kanayairam. (2012, June). Fungus-Mediated Biosynthesis and Characterization of TiO_2 Nanoparticles and Their Activity Against Pathogenic Bacteria. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 91: 23-29.

[11] Galkina, Olga. Sycheva, Anna. Blagodatskiy, Artem. Kaptay, George. Katanaev, Vladimir. Seisenbaeva, Gulaim. Kessler, Vadim. Agafonov, Alexander. (2014, August). The Sol-Gel Synthesis of Cotton/TiO_2 Composites and Their Antibacterial Properties. *Surface and Coatings Technology*. 253: 171-179.

[12] Guifen, Fu. Patricia, Vary. Chhiu-Tsu, Lin. (2005, March). Anatase TiO_2 Nanocomposites for Antimicrobial Coatings. *The Journal of Physical Chemistry B*. 109: 8889-8898.

[13] Mónica Andrea, Vargas. Jorge E., Rodríguez-Páez. (2017, January). Amorphous TiO_2 Nanoparticles: Synthesis and Antibacterial Capacity. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 459: 192-205.

[14] Urmas, Joost. Katre, Juganson. Meeri, Visnapuu. Monika, Mortimer. Anne, Kahru. Ergo, Nõmmiste. Urmeli, Joost. Vambola, Kisand. Angela, Ivask. (2015, December). Photocatalytic Antibacterial Activity of Nano-TiO_2 (Anatase)-Based Thin Films: Effects on *Escherichia coli* Cells and Fatty Acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 142: 178-185.

[15] Xuhong, Jiang. Bin, Lv. Yuan, Wang. Qianhong, Shen. Xinmin, Wang. (2017, February). Bactericidal Mechanisms and Effector Targets of TiO_2 and Ag-TiO_2 Against *Staphylococcus aureus*. *Journal of Medical Microbiology*. 66: 440-446.

[16] Shuhui, Li. Tianxue, Zhu. Jianying, Huang. Qingqing, Guo. Guoqiang, Chen. Yuekun, Lai. (2017, March). Durable Antibacterial and UV-Protective Ag/TiO_2@ Fabrics for Sustainable Biomedical Application. *International Journal of Nanomedicine*. 12: 2593-2606.

[17] Beihui, Tan. Bei, Gao. Jiaxing, Guo. Xiaoyan, Guo. Mingce, Long. (2013, April). A Comparison of TiO_2 Coated Self-Cleaning Cotton by the Sols from Peptizing and Hydrothermal Routes. *Surface & Coatings Technology*. 232: 26-32.

[18] Yunhui, Xu. Chen, Qiu. Xiaoli, Zhang. Weiwei, Zhang. (2014, November). Crosslinking Chitosan into H_3PO_4/HNO_3–$NANO_2$ Oxidized Cellulose Fabrics as Antibacterial-Finished Material. *Carbohydrate Polymers*. 112: 186-194.

[19] Ruhi, Gazala. Modi Om, Prakash. and Dhawan Sundeep, Kumar. (2014, December). Chitosan-Polypyrrole-SiO_2 Composite Coatings with Advanced Anticorrosive Properties. *Synthetic Metals*. 200: 1-16.

[20] Tiezheng, Tong. Shereef, Anas. Jinsong, Wu. Thi Thanh Binh, Chu. Kelly, John. J. Gaillard, Jean-François. Gray, Kimberly A. (2013, October). Effects of Material Morphology on the Phototoxicity of Nano-TiO_2 to Bacteria. *Environmental science & technology*. 47: 12486-12495.

[21] Funda, Sayilkan. Fatma, Bilge Emre. (2016, April). Characterization and Photocatalytic Properties of TiO_2/Chitosan Nanocomposites Synthesized by Hydrothermal Process. *Turkish Journal of Chemistry*. 40: 28-37.

[22] Kandiah, Kavitha. Muthusamy, Prabhu. Venkatachalam, Rajendran. Manivasankana, Palanisamy. Prabu, Periasamy. (2013, May). Optimization of Nano-Titania and Titania-Chitosan Nanocomposite to Enhance Biocompatibility. *Current Nanoscience*. 9: 308-317.

[23] Khan, Tanveer Ahmad. Peh, Kok Khiang. Ch'ng, Hung Seng. (2002, August). Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: the Influence of Analytical Methods. *Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Sciences*. 5(3): 205-212.

[24] Philippova, Olga. and Korchagina, Evgeniya. (2012, July). Chitosan and its Hydrophobic Derivatives: Preparation and Aggregation in Dilute Aqueous Solutions. *Polymer Science Series A*. 54(7): 552-572.

[25] Chao-Hua, Xue. Shun-Tian, Jia. Hong-Zheng, Chen. Mang, Wang. (2008, July). Superhydrophobic Cotton Fabrics Prepared by Sol-Gel Coating of TiO_2 and Surface Hydrophobization. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9(3): 1-5.

[26] Mohamed, Gobara. (2015, February). Effects of TiO_2/SiO_2 Reinforced Nanoparticles on the Mmechanical Properties of Green Hybrid Coating. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*. 47: 56-66.