



## پراکنه پلی یورتان پایه آبی حاوی لیگاند باز شیف در برهمکنش با نقره (I): تهیه، شناسایی و بررسی خواص ضدباکتریایی

عباس محمدی\*<sup>۱</sup>، امیرحسین دکترصفایی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر  
\*a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

### چکیده

در این پژوهش، به منظور غلبه بر مشکل انعقاد پلی یورتان پایه آبی (WPU) حاوی یون‌های نقره، از یک لیگاند باز شیف (SBL) مشتق شده از ۲،۴-دی‌هیدروکسی بنزالدهید و بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین طراحی شده است. اثر حضور SBL در زنجیره‌های پلی یورتان‌های پایه آبی در تشکیل کمپلکس آن با یون‌های Ag برای ایجاد پایداری پراکنه‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از طیف سنجی UV-vis از پراکنه‌های آماده شده، تشکیل نانوذرات نقره در نمونه WPUL/Ag را از طریق کاهش درجه یون‌های نقره توسط پلی‌اول PTMG (پلی تری‌متیلن گلیکول) به عنوان یک عامل کاهش‌دهنده غیرسمی تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از پراکنه WPUL/Ag نشان داد که نانو ذره‌های تشکیل شده از نقره، شکل کروی با اندازه زیر ۱۰ نانومتر دارند. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل پراش پرتو ایکس از فیلم WPUL/Ag حضور نانوذرات نقره در ماتریس WPUL را تأیید کرد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم WPUL/Ag پراکندگی یکنواخت نانوذرات نقره را تأیید کرد. آزمون‌های ضدباکتریایی فعالیت بسیار خوبی را برای فیلم WPUL/Ag در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا نشان داد. علاوه بر این، مطالعات سمیت سلولی در شرایط آزمایشگاهی تأیید کرد که نمونه WPUL/Ag دارای زیست‌سازگاری خوبی نسبت به سلول‌های L929 است.

**کلید واژگان:** پوشش‌های ضد باکتریایی، پلی یورتان‌های پایه آبی، لیگاندهای پایه شیف، جدایی میکروفازی، خواص حرارتی و مکانیکی

### ۱- مقدمه

طی دهه‌های گذشته، با افزایش آگاهی عمومی در مورد اثرات بیماری‌زایی ناشی از میکروارگانیسم‌ها، نگرانی‌های جهانی درباره خطر عفونت‌های باکتریایی به سرعت در حال رشد است. در همین راستا، برای جلوگیری از اجتماع باکتری‌ها در سطوح مختلف و همچنین برای محدود کردن شیوع عفونت‌های باکتریایی در بسیاری از وسایل مانند: دستگاه‌های پزشکی، تجهیزات بیمارستانی، سیستم‌های تصفیه آب، بسته‌بندی مواد غذایی، دارویی و محصولات بهداشتی پوشش‌های پلیمری ضدباکتریایی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. پلی یورتان‌ها به دلیل تنوع زیادی که در انتخاب مونومرها از دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌اول‌ها و زنجیرافزاینده‌ها دارند، خواص کاملاً متنوعی را نشان می‌دهند [۲]. این مواد به عنوان یکی از متنوع‌ترین گروه پلیمرها دارای طیف گسترده‌ای از کاربردها از فوم و الاستومرها گرفته تا چسب‌ها و پوشش‌ها هستند. با توجه به مسائل زیست‌محیطی و ایمنی، پلی یورتان‌های پایه آبی (WPU)، در کاهش ترکیبات آلی فرار (VOC) مورد توجه ویژه قرار گرفته‌اند. این پراکنه‌های آبی سازگاری با محیط زیست و ویسکوزیته کم را در وزن مولکولی بالا نشان می‌دهند. همچنین این پوشش‌های چسبندگی بسیار خوبی به بسترهای مختلف دارند و همچنین مقاومت در برابر سایش خوب و مقاومت مطلوب در برابر مواد شیمیایی نشان می‌دهند [۳]. از پلی یورتان‌ها به دلیل زیست‌سازگاری خوب و خواص مکانیکی



بالا به عنوان ماده بیولوژیکی نیز استفاده می‌شود. در این راستا، متداول‌ترین تکنیک، ترکیب مواد افزودنی بیوشیمیایی در ماتریس‌های پلی‌یورتانی است. افزودنی ضد باکتریایی متداول شامل کاتیون‌های فلزی (به عنوان مثال: نقره، مس، سرب، کادمیوم، روی و قلع) یا ترکیبی از آن‌ها، انواع مختلف نانومواد (به عنوان مثال  $\text{Ag}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{Au}$ ،  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Mg(OH)}_2$ ،  $\text{CuO}$ ،  $\text{CNT}$ )، اکسید نیتریک، نمک‌های آمونیوم نوع چهارم و آنتی‌بیوتیک در این زمینه بسیار پرکاربرد می‌باشند. نانوذرات نقره، به دلیل فعالیت بسیار قوی ضدباکتریایی کاربردهای زیادی در ساخت پوشش‌های ضدباکتریایی یافته‌اند. در مقالات، مطالعات زیادی در مورد آماده‌سازی پوشش پلی‌یورتان ضدباکتریایی دارای نانوذرات نقره وجود دارد که قادر به انتشار یون‌های نقره در تماس با باکتری‌ها و قارچ‌ها هستند. به طوری که، به دلیل انتشار زیاد نانوذرات نقره و تمایل به تجمع آن‌ها، این پوشش‌ها معمولاً فقط برای کاربردهای کوتاه مدت مؤثر هستند. تثبیت نانوذرات نقره در ماتریس‌های پلیمری تأثیر معنی داری در بهبود فعالیت ضد میکروبی و زیست‌سازگاری و کاهش تجمع آن‌ها در مقایسه با نمونه مشابه تثبیت نشده نانوذرات نقره در ماتریس پلیمر دارد [۴]. در این راستا، به عنوان یک روش امیدوارکننده، استفاده مستقیم از یون‌های  $\text{Ag}$  به جای نانوذرات نقره در پلی‌یورتان مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این مقاله تهیه لیگاند باز شیف سازگار با محیط زیست و استفاده آن در زنجیر اصلی پلی‌یورتان‌های پایه آبی است. در حقیقت، با توجه به کوردینیشن انتخابی یون‌های  $\text{Ag}$ ، با لیگاند SBL قرار گرفته شده در زنجیره‌های پلی‌یورتان به عنوان زنجیرافزاینده، نه تنها به جلوگیری از مشکل ژل‌شدگی پلی‌یورتان پایه آبی با افزودن یون‌های  $\text{Ag}$  کمک می‌کند بلکه باعث بهبود کیفیت تثبیت پراکنه می‌شود. پراکنه پایه آبی دارای لیگاند SBL (WPUL) و پراکنه دارای نانوذره  $\text{Ag}$  آن (WPUL/Ag) با تجزیه و تحلیل DLS، طیف-سنجی UV-Vis ارزیابی گردید. فیلم‌های پراکنه‌های پایه آبی نیز در شرایط محیطی تهیه و متعاقباً از نظر ساختار شیمیایی، تبلور، مورفولوژی، حرارتی و آنالیز مکانیکی حرارتی پویا بررسی شدند. علاوه بر این، فعالیت ضدباکتریایی و ارزیابی سمیت سلولی آزمایشگاهی فیلم‌های آماده شده نیز بررسی شد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- روش تهیه لیگاند باز شیف

۱ میلی‌لیتر بیس (۳-آمینوپروپیل) آمین به آرامی به ۲ میلی‌لیتر محلول ۲،۴-دی‌هیدروکسی‌بنزآلدئید در ۳۰ میلی‌لیتر کلروفرم اضافه شد. سپس رسوب زرد به سرعت تشکیل شد و مخلوط به مدت ۴ ساعت در دمای محیط همزده شد. در نهایت محصول سه بار با ۲۵ میلی‌لیتر کلروفرم سرد فیلتر و شسته شد و در دمای اتاق خشک گردید.

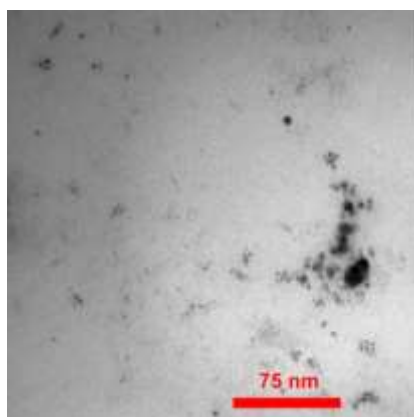
### ۲-۲- روش تهیه پلی‌یورتان‌های پایه آبی

به منظور تهیه WPU و WPUL، پیش‌پلیمرها جداگانه در بالن سه دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری همراه با همزن مکانیکی، گاز نیتروژن، دماسنج و کندانسور سنتز شد. در ابتدا برای آماده‌سازی پیش‌پلیمرهای با انتهای  $\text{NCO}$ ،  $\text{PTMG}$ ،  $\text{IPDI}$  و  $\text{DMPA}$  (حل شده در ۲ میلی‌لیتر NMP) درون بالن سه دهانه ریخته و مخلوط حاصل تحت همزدن با سرعت ۲۵۰ دور در دقیقه تحت اتمسفر  $\text{N}_2$  در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. سپس مخلوط پیش‌پلیمر با مقادیر مناسب از زنجیرافزاینده‌های BDO به تنهایی یا مخلوطی از لیگاند باز شیف و BDO در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه واکنش داد. سرانجام مخلوط‌های واکنش تا دمای ۳۰ درجه سانتی‌گراد سرد شدند و TEA (معادل DMPA) برای خنثی کردن گروه‌های اسیدی DMPA اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه واکنش در این دما ادامه یافت. در نهایت پراکنه‌های WPU و WPUL با اضافه کردن مقادیر مشخصی از آب دیونیزه برای به‌دست آوردن محصولی با محتوای ۳۰ درصد جامد تحت همزدن شدید (۹۰۰ دور در دقیقه) به‌دست آمد. برای تهیه پراکنه WPUL/Ag، ۷ میلی‌لیتر محلول آبی  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  با غلظت (۴/۳۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به‌طور جداگانه به ۱۰ میلی‌لیتر پراکنه WPUL در دمای اتاق اضافه شد و سپس به مخلوط حاصل اجازه داده شد به مدت ۳۰ دقیقه هم بخورد.



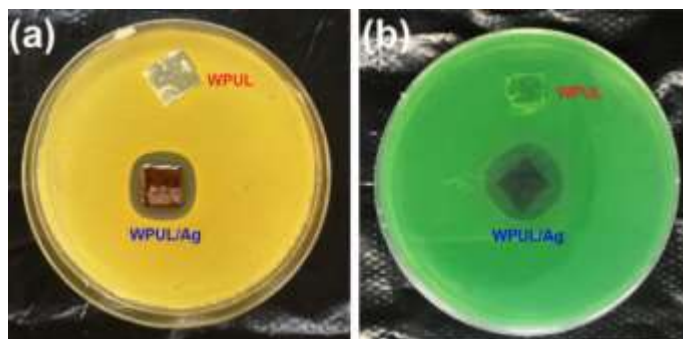
### ۳- نتایج و بحث

شناسایی لیگاند باز شیف با آنالیزهای HNMR و CHNS مورد بررسی قرار گرفت و سنتز آن تایید شد. میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات پراکنه های پایه آبی اندازه گیری شد. پتانسیل های Zeta پراکنه های WPU، WPUL و WPUL/Ag نیز در دمای اتاق و pH = 7 اندازه گیری شد. پایداری پراکنه های WPU، WPUL و WPUL/Ag نیز پس از سه ماه در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد به صورت بصری مورد بررسی قرار گرفت. عدم مشاهده هرگونه رسوب، حاکی از کیفیت بالای پایداری پراکنه ها است. طیف جذب UV-Vis از پراکنه ها نیز مورد بررسی قرار گرفت و سنتز پراکنه ها را تایید کرد. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی مورفولوژی نانوذرات نقره درجه تشکیل شده در نمونه WPUL/Ag مورد استفاده قرار گرفت که با توجه به شکل سایز حدود ۱۰ nm برای ذرات تایید شد.



شکل ۱. تصویر TEM از پراکنه WPUL/Ag

همچنین طیف (ATR)FTIR فیلم های WPU، WPUL و WPUL/Ag و طیف های H-NMR از فیلم های WPU و WPUL و آنالیزهای XRD، SEM، TGA و DMTA از نمونه ها برای شناسایی و بررسی خواص نمونه ها گرفته شد. مقدار نقره آزاد شده از فیلم WPUL/Ag با استفاده از ICPMS مورد بررسی قرار گرفت و مقدار کم آزاد شدن نقره در حدود ۵ ppm برای نمونه بعد از ۷۲ ساعت گزارش شد. بررسی فعالیت ضدباکتریایی فیلم ها بر اساس استاندارد ASTM E2149 انجام گرفت و جهت انجام این آزمون، از دو نوع باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا استفاده شد. به ترتیب تصاویر a-۲ و b-۲ نشان دهنده منطقه عاری از باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا می باشند. مطابق شکل مذکور، منطقه عاری از باکتری قابل توجهی در اطراف نمونه WPUL/Ag برای باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا مشاهده شد، درحالی که هیچ منطقه عاری از باکتری در اطراف نمونه WPUL مشاهده نشد. مطالعات زنده ماندن سلول ها، با استفاده از سنجش MTT [۴،۵-دی متیل-۲-تيازولیل)-(۲،۵-دی فنیل تترازولیوم بروماید] انجام گرفت. در این آزمون از سلول های فیبروبلاست L929 موش استفاده شد.



شکل ۲. تصویر a و b به ترتیب نشان‌دهنده فیلم‌های پلیمری در حضور باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا

#### ۴- نتیجه‌گیری

به طور کلی در این مقاله، برای اولین بار، یک لیگاند باز شیف (SBL) داخل زنجیره‌های پلی‌یورتانی پراکنده شده در آب (WPUL) با ویژگی کیلیت‌کنندگی قرار گرفته است و از آن به عنوان یک رویکرد خوب برای پراکندگی همگن نانوذرات Ag در پراکنه پایه آبی (WPUL/Ag) و به دست آوردن یک پوشش ضدباکتریایی مؤثر استفاده شد. بر اساس مطالعات پایداری نانوذره Ag، به کمک لیگاند SBL می‌تواند بر تشکیل ژل و انعقاد پراکنه WPUL/Ag بدون لیگاند SBL غلبه کند. همراه با این روش، برخی از مزایا از جمله پایداری مانایی بالا، تشکیل فیلم در دمای اتاق، کاهش یون‌های Ag به نانوذرات Ag و پراکندگی خوب نانوذرات نقره به دست آمد. تصاویر SEM گرفته شده از پوشش WPUL/Ag، پراکندگی تقریباً یکنواخت و تمایل کم به تجمع نانوذرات نقره را نشان داد. براساس نتایج DMTA، مقادیر  $T_g$  بخش‌های نرم پلی‌یورتان و  $T_g$  بخش‌های سخت پلی‌یورتان در نمونه WPUL/Ag نسبت به نمونه WPUL به سمت دمای بالاتر جابه‌جا شده است. به‌عنوان یک نتیجه امیدوارکننده، ارزیابی ضدباکتریایی پوشش آماده شده WPUL/Ag اثر ضد میکروبی شدید در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری گرم منفی سودوموناس آئروژینوزا با بازده ۹۹/۹۹ درصد را نشان داد. علاوه بر این، سنجش MTT تأیید کرد که نمونه WPUL/Ag هیچ سمیتی برای سلول‌های L929 ندارد. در مقایسه با تحقیقات مرتبط پیشین، فیلم نانوکامپوزیتی WPUL/Ag، که تنها حاوی ۰/۶۴ درصد نقره است عملکرد ضدباکتریایی چشمگیری را نشان داد که می‌تواند برای طیف گسترده‌ای از برنامه‌های تجاری مناسب باشد.

#### مراجع

- [1] E.R. Kenawy, S. Worley, R. Broughton, The chemistry and applications of antimicrobial polymers: a state-of-the-art review, *Biomacromolecules* 8 (2007) 1359–1384.
- [2] Y. Xia, Z. Zhang, M.R. Kessler, B. Brehm-Stecher, R.C. Larock, Antibacterial soya bean-Oil-based cationic polyurethane coatings prepared from different amino polyols, *Chem. Sustain. Chem.* 5 (2012) 2221–2227
- [3] D. Macocinschi, D. Filip, M.F. Zaltariov, C.D. Varganici, Thermal and hydrolytic stability of silver nanoparticle polyurethane biocomposites for medical applications, *Polym. Degrad. Stabil.* 121 (2015) 238–246.
- [4] A. Mohammadi, M.M. Lakouraj, M. Barikani, Waterborne polyurethanes based on macrocyclic thiacalix [4] arenes as novel emulsifiers: synthesis, characterization and anti-corrosion properties, *RSC Adv.* 6 (2016) 87539–87554.