



ایجاد خاصیت آنتی‌باکتریال در الیاف پلی‌استر با دمای ذوب پایین بر مبنای سیستم اکستروژن

واکنشی

روح اله احمدی^۱، حسین فشندی^{۱*}، وجیهه اکبری^۲

^۱ دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران کد پستی: ۸۴۱۵۶۸۳۱۱۱

^۲ گروه بیوتکنولوژی دارویی، دانشکده داروسازی دانشگاه علوم پزشکی اصفهان، اصفهان، ایران

* h.fashandi@cc.iut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق اصلاح پلی‌استر با دمای ذوب پایین (LMP Polyester) گرید الیاف با استفاده از روش پیوند زنی در فاز مذاب با استفاده از منومرهای پیش‌ساز N-هالامین و در سیستم اکستروژن دو مارپیچه انجام پذیرفت. درصدهای مختلف از منومر اکریل آمید و متاکریل آمید به همراه آغازگر ۵۰۲-دی‌متیل-۵۰۲-دی‌تری‌پروکسی (هگزان بر روی زنجیره پلیمری پلی‌استر با دمای ذوب پایین پیوند داده شد. نتایج آزمون‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) و تجزیه عنصری (CHNS) بیانگر ایجاد پیوند مابین منومرهای وینیلی مورد استفاده و زنجیره پلی-استر می‌باشد. نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) حاکی از تغییر وزن مولکولی پلی‌استر پیوند داده شده در سیستم اکستروژن واکنشی است. در مرحله بعد، ذوب‌ریسی پلی‌استر پیوند داده شده به منظور تولید الیاف فیلامنتی با ظرافت ۳ دسی‌تکس بر فیلامنت انجام پذیرفته و خواص حرارتی الیاف تولید شده با استفاده از روش گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج، نشان‌دهنده تاثیر بالای منومر پیوند داده شده بر کاهش میزان بلورینگی الیاف تولیدی می‌باشد. پس از کلریناسیون الیاف با استفاده از محلول رقیق کلرین و ایجاد ساختار N-هالامین، خواص آنتی‌باکتریال الیاف در برابر باکتری‌های استافیلوکوکوس آرنئوس و اشرشیاکولی مورد ارزیابی قرار گرفت. بر طبق نتایج حاصل، امکان ایجاد خاصیت آنتی‌باکتریال بسیار موثر و دارای قابلیت شارژ مجدد با استفاده از فرآیند انجام گرفته در این تحقیق، وجود دارد.

کلید واژگان: پلی‌استر با دمای ذوب پایین، N-هالامین، آنتی‌باکتریال، ذوب‌ریسی، اکستروژن واکنشی.

۱- مقدمه

روش‌های مختلفی برای ایجاد خواص آنتی‌باکتریال بر روی الیاف مصنوعی و بویژه الیاف با پایه پلی‌استر و منسوجات تولید شده از این نوع الیاف برای کاربردهایی نظیر مصارف پزشکی، فیلتراسیون، پوشاک و منسوجات خانگی به کار گرفته شده است. این روش‌ها شامل فرآیندهای اصلاحی در مرحله تولید الیاف به کمک اضافه کردن افزودنی‌های آنتی‌باکتریال به محلول یا مذاب پلیمری و نیز استفاده از ترکیبات آنتی‌باکتریال در فرآیندهای تکمیلی و پوشش دهی منسوجات می‌باشد. به هر حال خواص بیوسیدی منسوجاتی که ترکیبات آنتی‌باکتریال به صورت فیزیکی به آنها متصل شده است، عمدتاً با خارج شدن این ترکیبات حین مصرف مداوم و گذشت زمان، کاهش می‌یابد. لذا جهت ایجاد خاصیت آنتی‌باکتریال پایدار شامل ایجاد اتصال کووالانسی مابین ترکیبات موثر، تلاش‌هایی بر روی الیاف و منسوجات مختلف صورت گرفته است. یکی از روش‌های مذکور، پیوند زنی منومرهای پیش‌ساز N-هالامین با زنجیره پلیمری الیاف می‌باشد. این مواد پس از اتصال با زنجیره پلیمری و طی واکنش کلریناسیون دارای خواص بیوسیدی بسیار قوی در برابر باکتری‌ها خواهند بود [۱، ۲]. همان‌طور که می‌دانیم اکستروژن واکنشی به عنوان یک روش مقرون به صرفه جهت دستیابی به خواص مورد انتظار برای پلیمرها از طریق انجام واکنش‌های شیمیایی در فاز مذاب و به صورت پیوسته،



مورد توجه قرار گرفته است [۳]. طی دهه‌های اخیر فعالیت‌های بسیاری جهت ایجاد خواص آنتی‌باکتریال با استفاده از منومرهای پیش‌ساز N-هالامین در سیستم اکستروژن واکنشی بر روی پلیمرهای مختلف انجام پذیرفته است [۴-۶]. در این تحقیق بررسی امکان ایجاد خواص بیوسیدی با کمک منومرهای اکریل آمید و متاکریل آمید و تولید الیاف آنتی‌باکتریال با استفاده از روش اکستروژن واکنشی و پیوند زنی رادیکالی در حالت مذاب مورد توجه قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

گرانول پلی استر مورد استفاده در این تحقیق دارای ویسکوزیته ذاتی 0.15 ± 0.0675 دسی لیتر بر گرم، دمای ذوب 160°C درجه سانتیگراد و محتوی دی اتیلن گلیکول به میزان تقریبی $2/5$ درصد می‌باشد. از مونومرهای اکریل آمید، متاکریل آمید تولید شرکت مرک آلمان به عنوان مونومرهای پیش‌ساز N-هالامین برای شاخه‌دار نمودن پلی‌استر استفاده شد. آغازگر ۵و۲-دی‌متیل-۵و۲-دی‌(ت-بوتیل پروکسی) هگزان با نام تجاری تریگانوکس ۱۰۱ تولیدی شرکت آکزونوبل و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. تولید نمونه‌های گرانول پلی‌استر پیوند داده شده با پیش‌سازهای N-هالامین با استفاده از سیستم اکستروژن دو مارپیچه آزمایشگاهی ساخت شرکت برابندر آلمان با سرعت اکستروژن ۲۰ دور بر دقیقه انجام پذیرفت. مقدار مصرفی مونومرهای پیش‌ساز N-هالامین و آغازگر برای هریک از نمونه‌ها در جدول ۱ مشخص شده است. پروفایل دمایی نواحی حرارتی اکستروژن از 145°C تا 185°C درجه سانتیگراد و با نرخ افزایشی دما تنظیم گردید.

جدول ۱- ترکیب درصد مواد مربوط به اصلاح نمونه‌های پلی استر با استفاده از سیستم اکستروژن واکنشی

کد نمونه	نوع مونومر	نوع آغازگر	غلظت مونومر (mpm)	غلظت آغازگر (mpm)
Pure LM Polyester	-	-	.	.
AAm100			۱۰۰	
AAm150			۱۵۰	
AAm200	اکریل آمید	تریگانوکس	۲۰۰	۳
AAm300		۱۰۱	۳۰۰	
AAm450			۴۵۰	
MAAm100	متاکریل آمید		۱۰۰	

ذوب‌ریسی مستریج‌های تولید شده در سیستم اکستروژن واکنشی با استفاده از دستگاه ذوب‌ریسی آزمایشگاهی Fourne کشور آلمان تحت شرایط عملیاتی شامل دمای اکستروژن 175°C تا 230°C درجه سانتیگراد و با نرخ افزایشی، سرعت اکستروژن ۳۰ دور بر دقیقه، سرعت پمپ ریسندگی ۴ دور بر دقیقه و با سرعت برداشت 350°C دور بر دقیقه انجام پذیرفت. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی الیاف پلی‌استر اصلاح شده از دستگاه طیف‌سنجی مادون قرمز بوم مدل MB100 ساخت کشور کانادا استفاده شد.

وزن مولکولی متوسط عددی، وزنی و Z و توزیع وزن مولکولی گرانول پلی‌استر با دمای ذوب پایین و گرانول‌های پیوند داده شده در سیستم اکستروژن واکنشی، با روش کروماتوگرافی ژل تراویی (GPC) با استفاده از دستگاه اجیلنت ۱۱۰۰ ساخت آمریکا در دمای 30°C درجه سانتیگراد بر روی محلول ۱ گرم در لیتر پلیمر در حلال تتراهیدروفوران انجام پذیرفت.



به منظور بررسی ساختار الیاف ذوب‌ریسی شده، آزمون کالریمتری روبشی تفاضلی (DSC) با استفاده از دستگاه متلر تولدو ساخت کشور سوئیس تحت محیط نیتروژن انجام پذیرفت. ابتدا نمونه‌های الیاف از دمای ۵۰- درجه سانتیگراد تا ۲۵۰ درجه سانتیگراد با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه حرارت داده شدند. سپس فرآیند سرمایش تا دمای ۵۰- و با نرخ ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام پذیرفت. مرحله دوم گرمایش، مجدداً از دمای ۵۰- درجه سانتیگراد تا دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه بر دقیقه به منظور حذف تاریخچه حرارتی الیاف تولیدی انجام پذیرفت.

عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن موجود در نمونه‌های الیاف تولید شده، با استفاده از دستگاه تجزیه عنصری varioEL ساخت کشور آلمان مشخص شده و درصد مونومرهای پیوند زده شده بر روی زنجیر پلی‌استر با استفاده از روابط ۱ و ۲ تعیین گردید [۷].

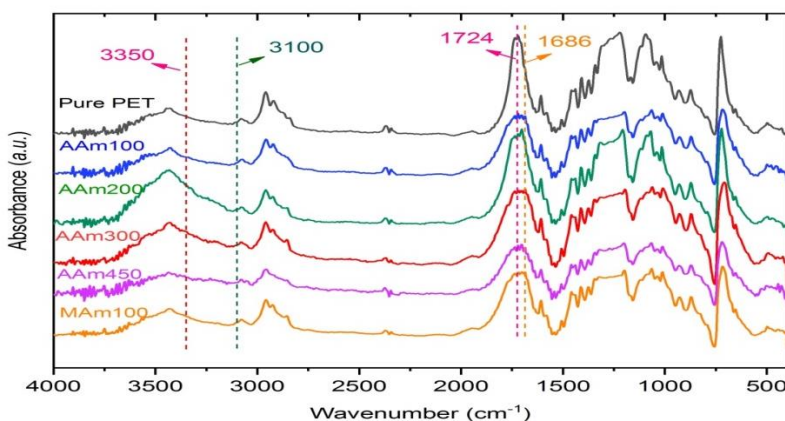
$$AAM \text{ content } (\%) = \frac{N(\%) \times M_{AAM}}{14} \quad (1)$$

$$MAM \text{ content } (\%) = \frac{N(\%) \times M_{MAM}}{14} \quad (2)$$

ویژگی‌های آنتی‌باکتریال نمونه‌های اصلاح شده بر طبق استاندارد AATCC 100 در برابر باکتری گرم منفی اشرشیا-کولی ATCC10536 و باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس آئروس ATCC29737 مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

منحنی‌های طیف سنجی مادون قرمز در شکل ۱ نشان داده شده است. وجود پیک‌های مشخصه ارتعاش کششی گروه کربونیل آمیدی در ناحیه 1686 cm^{-1} برای نمونه‌های پیوند داده شده با مونومرهای اکریل مید و متاکریل آمید، مشخص می‌باشد که وجود پیوند مابین مونومرهای وینیلی اکریل آمید و متاکریل آمید با زنجیر پلی‌استر را تایید می‌نماید.



شکل ۱. منحنی‌های حاصل از طیف‌سنجی مادون قرمز الیاف تولید شده

نتایج مربوط به اندازه‌گیری عناصر موجود در نمونه‌های پیوند زده شده در جدول ۲ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش درصد مونومرهای پیش‌ساز N-هالامین در الیاف، درصد عنصر نیتروژن نیز در نمونه‌های پیوند زده شده افزایش یافته است. میزان مونومر پیوند زده شده و محاسبه شده بر اساس نتایج تجزیه عنصری و روابط ۱ و ۲ در جدول ۳ آمده است.



جدول ۲- ترکیب درصد عناصر تشکیل دهنده نمونه‌های الیاف تولیدی از پلی استر پیوند داده شده در سیستم اکستروژن واکنشی

درصد عناصر در الیاف تولیدشده از گرانولهای اکستروژن واکنشی					Pure LM Polyester	عنصر
MAm100	AAm450	AAm300	AAm200	AAm100		
۷۰/۳۷	۷۱/۷۱	۶۹/۶۳	۷۲/۷۳	۷۱/۶۴	۷۸/۳۱	C
۴/۳۹۹	۴/۴۳۶	۴/۳۶۰	۴/۳۴۷	۴/۵۲۲	۴/۹۸۹	H
۰/۱۱۸	۰/۳۱۰	۰/۲۶۸	۰/۱۳۷	۰/۰۷۵	۰/۰۱۱	N

جدول ۳. درصد منومر پیوند زده شده به زنجیر پلی استر محاسبه شده با استفاده از نتایج آزمون تجزیه عنصری

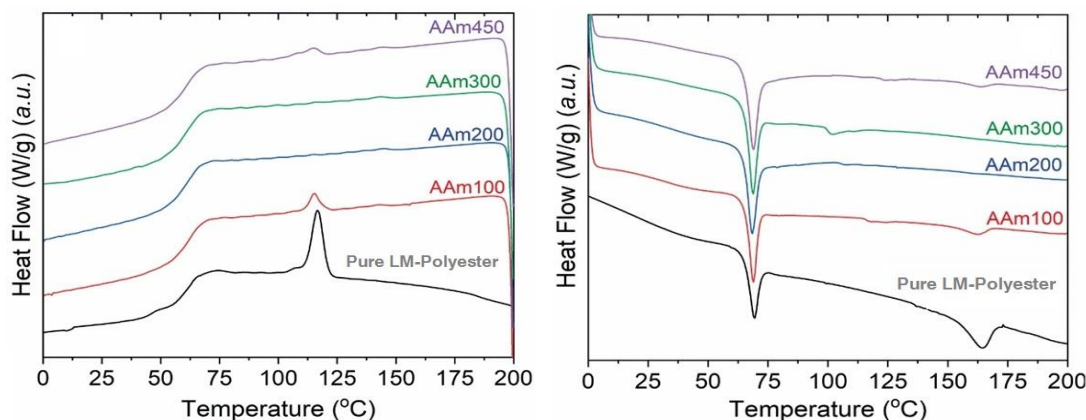
درصد منومر پیوند خورده					کد نمونه
MAm100	AAm450	AAm300	AAm200	AAm100	
-	۱/۵۱	۱/۳	۰/۶۴	۰/۳۲	منومر اکریل آمید
۰/۶۵	-	-	-	-	منومر متاکریل آمید

نتایج حاصل از اندازه‌گیری متوسط‌های وزن مولکولی ($\overline{M}_z, \overline{M}_w, \overline{M}_n$) نمونه‌های مسترچ پلی استر تولید شده در سیستم اکستروژن واکنشی، در جدول ۴ مشاهده می‌شود. ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار منومر اکریل آمید در نمونه‌های Pure LM Polyester، AAm100 و AAm300، مقدار متوسط وزن مولکولی ابتدا اندکی کاهش یافته و سپس در نمونه AAm300 افزایش می‌یابد. علت کاهش اندک وزن مولکولی در نمونه AAm100 با توجه به بالاتر بودن شاخص پراکندگی (PDI) می‌تواند ناشی از واکنش‌های جانبی انجام پذیرفته در اکستروژن واکنشی و کوتاه‌شدن طول زنجیره پلیمری باشد.

جدول ۴- نتایج حاصل از اندازه‌گیری متوسط‌های وزن مولکولی ($\overline{M}_z, \overline{M}_w, \overline{M}_n$) نمونه‌های پلی استر با استفاده از آزمون GPC

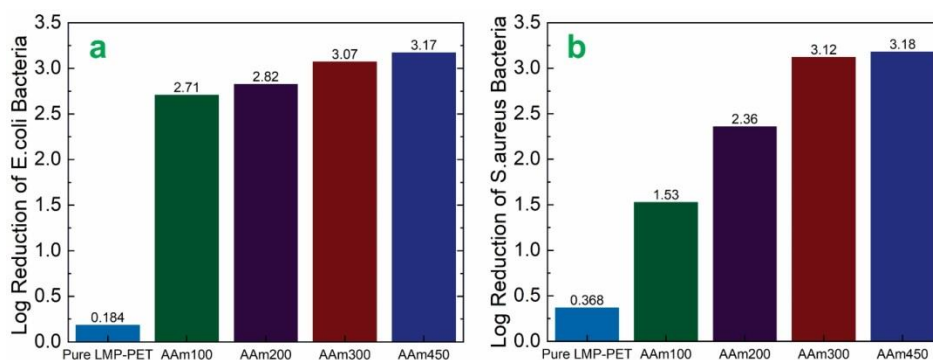
PDI	\overline{M}_z (g/mol)	\overline{M}_w (g/mol)	\overline{M}_n (g/mol)	کد نمونه
۱/۷۷۳	$1.04 \times 10^4 \times 344$	$1.04 \times 10^4 \times 215$	$1.04 \times 10^4 \times 378$	Pure LM Polyester
۱/۸۲۲	$1.04 \times 10^4 \times 165$	$1.04 \times 10^4 \times 95$	$1.04 \times 10^4 \times 248$	AAm100
۱/۶۲۵	$1.04 \times 10^4 \times 238$	$1.04 \times 10^4 \times 241$	$1.04 \times 10^4 \times 609$	AAm300
۱/۸۰۶	$1.04 \times 10^4 \times 167$	$1.04 \times 10^4 \times 103$	$1.04 \times 10^4 \times 272$	Mam100

در شکل ۲ نمودارهای به دست آمده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نشان داده شده است. در نمونه حاوی منومر اکریل آمید پیک‌های مربوط به دمای کریستالیزاسیون و نقطه ذوب پلیمر با افزایش میزان اکریل آمید به تدریج حذف شده است که به معنای تغییر ساختار پلیمر پیوند داده شده و کاهش قابل توجه مناطق بلورین در پلی استر با دمای ذوب پایین می‌باشد.



شکل ۲. منحنی های بدست آمده از آزمون DSC سمت راست: گرمایش سمت چپ: سرمایش

نتایج مربوط به اندازه گیری خواص آنتی باکتریال نمونه الیاف تولید شده از گرانول های پلیمری اصلاح شده توسط سیستم اکستروژن واکنشی در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود پس از انجام کلریناسیون در محلول رقیق کلرین، خاصیت آنتی باکتریال در برابر باکتری های گرم مثبت استافیلوکوکوس آرنئوس و گرم منفی اشرشیاکولی در الیاف ایجاد شده که این خاصیت با افزایش میزان منومرهای پیوندی روند افزایشی نشان می دهد. با توجه به جایگزینی یون کلر با هیدروژن متصل به نیتروژن در گروه آمین زنجیره پلیمری و نقش موثر آن در از بین بردن باکتری ها با توجه به ماهیت ترکیبات N-هالامین، این موضوع حاکی از دستیابی به خواص بیوسیدی مناسب برای پلی استر مورد استفاده می باشد.



شکل ۳. خاصیت آنتی باکتریال الیاف تهیه شده با استفاده از پلی استر اصلاح شده در سیستم اکستروژن واکنشی (a) کاهش لگاریتمی باکتری اشرشیا کولی، (b) کاهش لگاریتمی باکتری استافیلوکوکوس آرنئوس

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق ایجاد خاصیت آنتی باکتریال بر مبنای اصلاح پلی استر با دمای ذوب پایین در سیستم اکستروژن واکنشی با استفاده از منومرهای پیش ساز N-هالامین توسط اکستروژر دو مارپیچه مورد توجه قرار گرفت. برای این منظور تولید الیاف از پلیمرهای اصلاح شده و سپس کلریناسیون الیاف در محلول کلرین رقیق بررسی گردید. دستیابی به این ویژگی به عنوان یک نوآوری برای تولید الیاف مصنوعی مورد استفاده در تولید منسوجات پزشکی و بیمارستانی غیر یکبار مصرف حائز اهمیت می باشد. لذا با توجه به دستاوردهای این تحقیق امکان می توان گفت ایجاد خاصیت آنتی باکتریال بسیار کارآمد با استفاده از پلیمر اصلاح شده در سیستم اکستروژن واکنشی در صنایع تولید الیاف مصنوعی و منسوجات بی بافت وجود دارد.



۵- مراجع

- [1] Hui, F. and C. Debiemme-Chouvy, *Antimicrobial N-halamine polymers and coatings: A review of their synthesis, characterization, and applications*. Biomacromolecules, 2013. **14**(3): p. 585-601.
- [2] Dong, A., et al., *Chemical Insights into Antibacterial N-Halamines*. Chemical Reviews, 2017. **117**(6): p. 4806-4862.
- [3] Sadik, T., et al., *Radical grafting of polar monomers onto polypropylene by reactive extrusion*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **129**(4): p. 2177-2188.
- [4] Badrossamay, M.R. and G. Sun, *A study of radical graft copolymerization on polypropylene during extrusion using two peroxide initiators*. Polymer International, 2010. **59**(2): p. 155-161.
- [5] Si, Y., et al., *Biocidal and Rechargeable N-Halamine Nanofibrous Membranes for Highly Efficient Water Disinfection*. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2017. **3**(5): p. 854-862.
- [6] Si, Y., et al., *Mechanically Robust and Transparent N-Halamine Grafted PVA-co-PE Films with Renewable Antimicrobial Activity*. Macromolecular Bioscience, 2017. **17**(3): p. 16003.
- [7] Arslan, M., *Kinetics of graft copolymerization of acrylamide and 2-hydroxyethylmethacrylate monomer mixture onto poly (ethylene terephthalate) fibers*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2010. **27**(3): p. 991-998.