# ایجاد خاصیت آنتی­باکتریال در الیاف پلی­استر با دمای ذوب پایین برمبنای سیستم اکستروژن واکنشی

# روح اله احمدی1، حسین فشندی1\*، وجیهه اکبری2

# 1 دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران کد پستی: 8415683111

# 2 گروهبیوتکنولوژی 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 اکسترودر دو مارپیچه انجام پذیرفت. درصدهای مختلف از منومر اکریل­ آمید و متاکریل آمید به همراه آغازگر 2و5-دی­متیل-2و5­-دی(ترت-بوتیل­پروکسی)هگزان بر روی زنجیره پلیمری پلی­استر با دمای ذوب پایین پیوند داده شد. نتایج آزمون­های طیف­سنجی مادون قرمز (FTIR) و تجزبه عنصری (CHNS) بیانگر ایجاد پیوند مابین منومرهای وینیلی مورد استفاده و زنجیره پلی­استر می­باشد. نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) حاکی از تغییر وزن مولکولی پلی­استر پیوند داه شده در سیستم اکستروژن واکنشی است. در مرحله بعد، ذوب­ریسی پلی­استر پیوند داده شده به منظور تولید الیاف فیلامنتی با ظرافت 3 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 آرئوس و اشرشیاکولی مورد ارزیابی قرارگرفت. 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.

1. **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 کارگرفته 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 هرحال خواص بیوسیدی منسوجاتی که ترکیبات آنتی­باکتریال به صورت فیزیکی به آنها متصل شده است، عمدتا 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 [1, 2]. 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 [3]. 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 [4-6]. 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 قرارگرفته است.

**2- بخش تجربی**

گرانول پلی استر مورد استفاده در این تحقیق دارای ویسکوزیته ذاتی 015/ 675/0 دسی لیتر برگرم، دمای ذوب 160 درجه سانتیگراد و محتوی دی اتیلن گلایکول به میزان تقریبی 5/2 درصد می­باشد. از مونومرهای اکریل­آمید، متاکریل­امید تولید شرکت مرک آلمان به عنوان مونومرهای پیش­ساز N-­هالامین برای شاخه­دار نمودن پلی­استر استفاده شد. آغازگر 2و5-دی­متیل-2و5­-دی(ترت-بوتیل­پروکسی)هگزان با نام تجاری تریگانوکس101 تولیدی شرکت آکزونوبل و بدون خالص­سازی مورد استفاده قرارگرفت. 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 اکستروژن20 دور بر دقیقه انجام پذیرفت. مقدار مصرفی مونومرهای پیش­ساز N-هالامین و آغازگر برای هریک از نمونه­ها در جدول 1 مشخص شده است. پروفایل دمایی نواحی حرارتی اکسترودر از 145 تا 185 درجه سانتیگراد و با نرخ افزایشی دما تنظیم گردید.

جدول1- ترکیب درصد مواد مربوط به اصلاح نمونه­های پلی استر با استفاده از سیستم اکستروژن واکنشی

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| غلظت آغازگر (mpm) | غلظت مونومر (mpm) | نوع آغازگر | نوع مونومر | کد نمونه |
| 0 | 0 | - | - | Pure LM Polyester |
| 3 | 100 | تریگانوکس  101 | اکریل ­آمید | AAm100 |
| 150 | AAm150 |
| 200 | AAm200 |
| 300 | AAm300 |
| 450 | AAm450 |
| 100 | متاکریل­ آمید | MAm100 |

ذوب­ریسی مستربچ­های تولید شده در سیستم اکستروژن واکنشی با استفاده از دستگاه ذوب­ریسی آزمایشگاهی Fourne کشور آلمان تحت شرایط عملیاتی شامل دمای اکستروژن 175 تا 230 درجه سانتیگراد و با نرخ افزایشی، سرعت اکسترودر 30 دور بر دقیقه، سرعت پمپ ریسندگی 4 دور بر دقیقه و با سرعت برداشت 350 دور بر دقیقه انجام پذیرفت. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و گروه­های عاملی الیاف پلی­استر اصلاح شده از دستگاه طیف­سنجی­مادون قرمز بومم مدل MB100 ساخت کشور کانادا استفاده شد.

وزن مولکولی متوسط عددی، وزنی وZ و توزیع وزن مولکولی گرانول پلی­استر با دمای ذوب پایین و گرانول­های پیوند داده شده در سیستم اکستروژن واکنشی، با روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) با استفاده از دستگاه اجیلنت 1100 ساخت آمریکا در دمای 30 درجه سانتیگراد بر روی محلول 1 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 50- درجه سانتیگراد تا 250 درجه سانتیگراد با نرخ گرمایش 10 درجه سانتیگراد بر ­دقیقه حرارت داده شدند. سپس فرآیند سرمایش تا دمای50- و با نرخ 10 درجه سانتیگراد بر دقیقه انجام پذیرفت. مرحله دوم گرمایش، مجددا از دمای 50- درجه سانتیگراد تا دمای 250 درجه سانتیگراد و با نرخ گرمایش 10 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 [7].

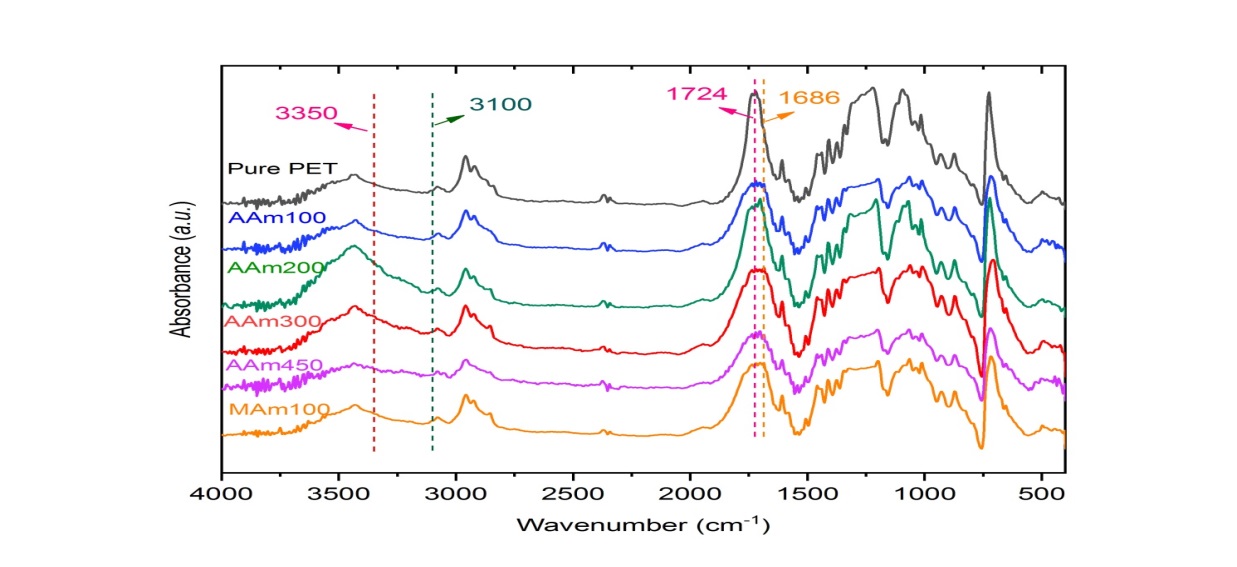
(1)

(2)

ویژگی­های آنتی­باکتریال نمونه­های اصلاح شده بر طبق استاندارد AATCC 100 در برابر باکتری­ گرم منفی اشرشیا­کولیATCC10536 و باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس آرئوسATCC29737 مورد ارزیابی قرار­گرفت.

**3- نتايج و بحث**

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



شکل1. منحنی های حاصل از طیف­سنجی مادون قرمز الیاف تولید شده

نتایج مربوط به اندازه­گیری عناصر موجود در نمونه­های پیوند زده شده در جدول 2 ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد منومرهای پیش­ساز N-هالامین در الیاف، درصد عنصر نیتروژن نیز در نمونه­های پیوند زده شده افزایش یافته است. میزان منومر پیوند زده شده و محاسبه شده بر اساس نتایج تجزیه عنصری و روابط 1 و 2 در جدول 3 آمده است.

جدول2- ترکیب درصد عناصر تشکیل دهنده نمونه­های الیاف تولیدی از پلی استر پیوند داده شده درسیستم اکستروژن واکنشی

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| عنصر | Pure LM Polyester | درصد عناصر در الیاف تولیدشده از گرانولهای اکسترودر واکنشی | | | | |
| AAm100 | AAm200 | AAm300 | AAm450 | MAm100 |
| C | 31/78 | 64/71 | 73/72 | 63/69 | 71/71 | 37/70 |
| H | 989/4 | 522/4 | 347/4 | 360/4 | 436/4 | 399/4 |
| N | 011/0 | 075/0 | 137/0 | 268/0 | 310/0 | 118/0 |

جدول 3. درصد منومر پیوند زده شده به زنجیر پلی­استر محاسبه شده با استفاده از نتایج آزمون تجزیه عنصری

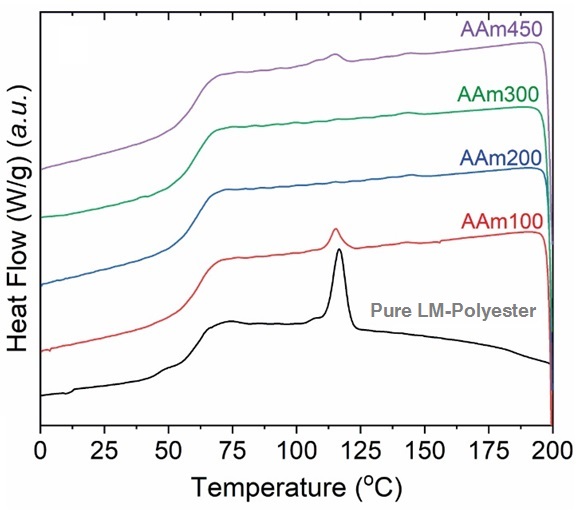
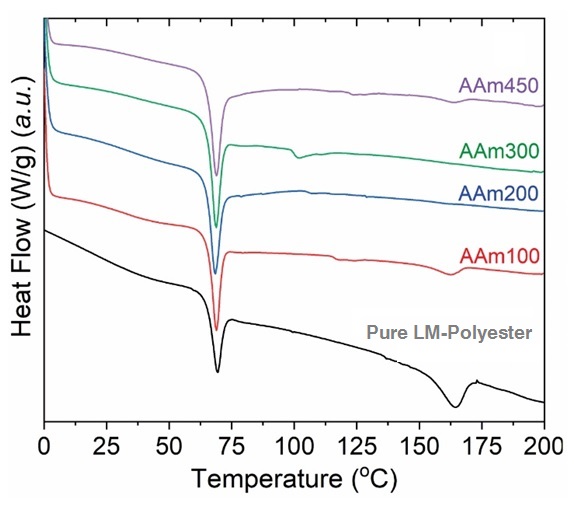
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| کد نمونه | درصد منومر پیوند خورده | | | | |
| AAm100 | AAm200 | AAm300 | AAm450 | MAm100 |
| منومر اکریل آمید | 32/0 | 64/0 | 3/1 | 51/1 | - |
| منومر متاکریل آمید | - | - | - | - | 65/0 |

نتایج حاصل از اندازه­گیری متوسط­های وزن مولکولی (،،) نمونه­های مسترچ پلی­استر تولید شده در سیستم اکستروژن واکنشی، در جدول 4 مشاهده می­شود. ملاحظه می­شود که با افزایش مقدار مونومر 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.

جدول4- نتایج حاصل از اندازه گیری متوسط­های وزن مولکولی (،،) نمونه­های پلی­استر با استفاده از آزمون GPC

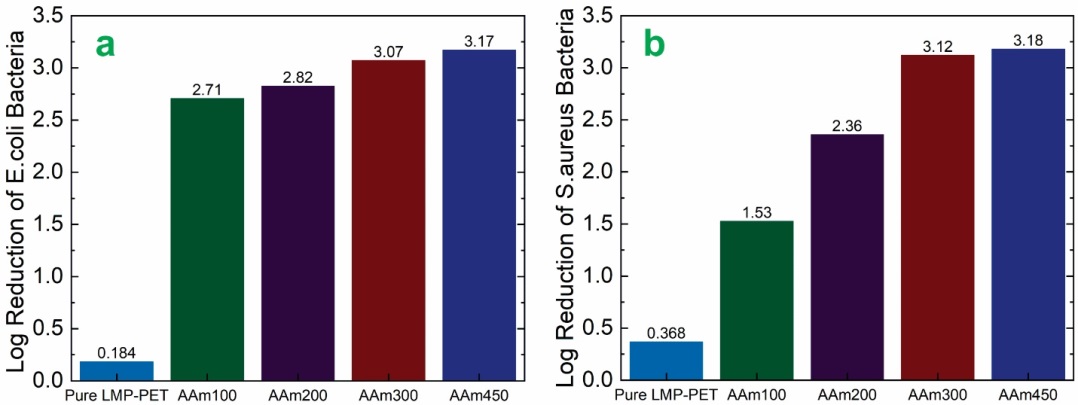
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| کد نمونه | (g/mol) | (g/mol) | (g/mol) | PDI |
| Pure LM Polyester | 378/2 104 | 215/4 104 | 344/6 104 | 773/1 |
| AAm100 | 248/2 104 | 095/4 104 | 165/6 104 | 822/1 |
| AAm300 | 609/2 104 | 241/4 104 | 238/6 104 | 625/1 |
| Mam100 | 272/2 104 | 103/4 104 | 167/6 104 | 806/1 |

در شکل 2 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.



شکل2.منحنی های بدست آمده از آزمونDSC سمت راست: گرمایش سمت چپ: سرمایش

نتایج مربوط به اندازه گیری خواص آنتی­باکتریال نمونه الیاف تولید شده از گرانول­های پلیمری اصلاح شده توسط سیستم اکستروژن واکنشی در شکل 3 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می­شود پس از انجام کلریناسیون در محلول رقیق کلرین، خاصیت آنتی­باکتریال در برابر باکتری­های گرم مثبت استافیلاکوکوس­آرئوس و گرم منفی اشرشیاکولی در الیاف ایجاد شده که این خاصیت با افزایش میزان منومرهای پیوندی روند افزایشی نشان می­دهد. با توجه به جایگزینی یون کلر با هیدروژن متصل به نیتروژن در گروه آمین زنجیره پلیمری و نقش موثر آن در از بین بردن باکتری­ها با توجه به ماهیت ترکیبات N –هالامین، این موضوع حاکی از دستیابی به خواص بیوسیدی مناسب برای پلی­استر مورد استفاده می­باشد.

****

شکل3. خاصیت آنتی­باکتریال الیاف تهیه شده با استفاده از پلی­استر اصلاح شده در سیستم اکستروزن واکنشی a) کاهش لگاریتمی باکتری اشرشیا کولی، b)کاهش لگاریتمی باکتری استافیلوکوکوس آرئوس

**4- نتيجه‌گيری**

در این تحقیق ایجاد خاصیت آنتی­باکتریال بر مبنای اصلاح پلی­استر با دمای ذوب پایین در سیستم اکستروژن واکنشی با استفاده از منومرهای پیش­ساز N-هالامین توسط اکسترودر 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 می­توان گفت ایجاد خاصیت آنتی­باکتریال بسیار کارامد با استفاده از پلیمر اصلاح شده در سیستم اکستروژن واکنشی در صنایع تولید الیاف مصنوعی و منسوجات بی­بافت وجود دارد.

**5- 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. 1600304.

[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.