بررسی بازدارندگی تخریب زیستی نوعی پیوند دهنده پلی یورتان با بکارگیری برخی عوامل شیمیایی

Archive of SID

Study on Inhibition of Biological Deterioration of a Type of Polyurethane Binder by Using Some Chemical Agents

روحا کسری کرمانشاهی[1]، زهره صهبائی[2]، مجید میرمحمد صادقی[1]

۱ـ دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم، صندوق پستی ۸۱۷۴۶/۷۳۴۴۱ ۲ـ گروه تحقیقات و بهبود بهره‌وری شرکت آب و فاضلاب استان اصفهان، صندوق پستی ۹۰

دریافت: ۸۰/۵/۱۴ پذیرش: ۸۱/۴/۱۰

چکیده

در این پژوهش، هدف جلوگیری از تخریب زیستی (باکتریایی)، یک نوع پیوند دهنده پلی یورتان پلی‌اتری (مورد استفاده در صنایع نظامی) به وسیله ۸ گونه باکتریایی به نامهای: سودوموناس آئروژینوزا، سودوموناس پوتیدا، نوکاردیا بروی کاتنا، کورینه باکتریوم فلاوی‌سنس، کورینه باکتریوم پرمتابولوم، بروی باکتریوم دیواریکاتوم، میکروکوکوس رزئوس و میکروکوکوس‌لئوس، با بکارگیری چند روش است.

روش اول شامل پوشاندن سطح پلیمر به وسیله عوامل شیمیایی ضد میکروبی یا به‌عبارت دیگر بازدارنده‌های غیر رقابتی برای به تأخیر انداختن چسبندگی باکتریایی یا جلوگیری کامل از چسبندگی به سطح پلیمربا استفاده از محلولهای آهن (III) کلرید، سدیم هیپوکلریت و سدیم بی کربنات و روش دوم ایجاد خاصیت ضد میکروبی در پلیمر، به وسیله ترکیب کردن مواد اصلی تشکیل دهنده پلیمر با عامل ضد میکروبی (با غلظت کشنده باکتری عامل) در طی فرایند تولید پلیمر است. دراین روش از محلول آهن (II) سولفات استفاده شده است. بررسی تخریب باکتریایی پلی یورتان موردنظر به کمک باکتریهای مورد آزمایش و عدم تخریب آن در مجاورت عوامل پایدار کننده در برابر حمله میکروبی با روش طیف سنجی ATR-FTIR انجام گرفت. در این پژوهش به منظور ارزیابی بهتر نتایج، پلی یورتان به عنوان تنها منبع کربن و انرژی تحت تاثیر تعلیق باکتریایی قرار گرفت،زیرا در غیر این صورت تولید آنزیمهای تخریب کننده در سطح بالایی تحریک می شود و سرعت تخریب افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: تخریب زیستی، پلی یورتان، بازدارندگی، عوامل شیمیایی، باکتری

Key Words:biological deterioration, polyurethane, inhibition, chemical agents, bacterium

مقدمه

تخریب پلی‌یورتانها به‌عنوان گروه مهمی از پلیمرها که امروزه تولید و مصرف آنها بسرعت درحال افزایش است، توجه پژوهشگران پلیمر را به خود جلب کرده است. معمولترین نوع تخریب پلی‌یورتانها به وسیله واکنشهای آبکافت (هیدرولیز)، گرماکافت (ترمولیز)، اکسایش، نورکافت (فوتولیز) و میکروبی انجام می‌گیرد [۱] . با توجه به کاربردهای بسیار وسیع و متنوع پلی‌یورتانها در صنایع مختلف، دامنه نتایج نامطلوب حاصل از تخریب میکروبی این نوع پلیمر نیز بسیار

*مسئول مکاتبات، پیام نگار: rkasra@yahoo.com

www.SID.ir

گسترده است و از استهلاک تجهیزات نظامی تا عفونتهای حاصل از استفاده سوندهای پلی‌یورتانی در پزشکی را که به نام عفونتها یا آلودگیهای سطحی‌پلاستیکی معروف است، در بر می‌گیرد. بنابراین، پایدار سازی این نوع پلیمر در برابر تخریب میکروبی از اهمیت زیادی برخوردار است.

برای پایدارسازی هر نوع پلیمر در برابر عوامل تخریب کننده و از آن جمله عوامل میکروبی، شناخت مکانیسم عوامل میکروبی آن پلیمر، ارتباط تخریب میکروبی آن با سایر عوامل تخریب کننده زیستی و غیر زیستی، عوامل مؤثر در تعیین سرعت تخریب، روشهای بررسی تخریب و خصوصا ارتباط ساختار پلیمر با تخریب میکروبی ضروری است.

از آنجا که رشد و بقای میکروارگانیسم در محیط تا حد زیادی تحت تاثیر عوامل محیطی قرار می گیرد، در تخریب زیستی پلیمر به وسیله میکروارگانیسم نیز این عوامل نقش مهمی را ایفا می‌کنند. در بسیاری از حالات، تشخیص اینکه مکانیسم تخریب موادی که در معرض محیط خارج از آزمایشگاه اند، زیستی است یا محیطی مشکل است. مثلا، پلی یورتانهای استری نسبت به حمله قارچی حساسیت زیادی دارند. با این حال،آب نیز به عنوان عامل مهم هیدرولیز کننده پیوندهای استری شناخته شده است. بنابراین، تشخیص این دو نوع عامل تخریب کننده از یکدیگر مشکل است [۲].

روشهای آزمایشگاهی بررسی قابلیت تخریب پلیمرها بر توانایی باکتریها و قارچها در استفاده از پلیمر به عنوان تنها منبع کربن استوار است. درجه تخریب به وسیله مشاهده افزایش تعداد سلولهای رشد یافته روی پلیمر، تولید کربن دیوکسید، جذب اکسیژن، تشکیل محصولات تخریب و تغییرات در ساختار پلیمر اندازه‌گیری می شود [۳].

درباره پایدارسازی پلیمر در برابر تخریب میکروبی باید گفت که این کار به دو صورت قابل اجراست [۲]:

تغییر و اصلاح ساختار شیمیایی پلیمر

در انجام این روش، توجه به دو نکته ضروری و حائز اهمیت است: (الف) ارتباط بین نوع گروههای شیمیایی و مقاومت آنها نسبت به حمله میکروبی و (ب) اختصاص داشتن ترکیب آنزیم با فعالیت آن. به‌عنوان نتیجه منطقی می‌توان گفت که مقاومت میکروبی یک پلیمر، درنتیجه ساختار شیمیایی آن بیش از مقاومت آن درنتیجه استفاده از عوامل ضد میکروبی است. هدف اصلی تغییر ساختار شیمیایی باید در جهت ساخت یک نوع پلیمر یا فرمولبندی یا تغییر فرمولبندی باشد که تضمین کننده یک یا هر دو عامل یادشده است. با استفاده از این روش، افزایش مقاومت تا زمانی برقرار خواهد بود، که میکروارگانیسم قادر به تحمل تغییرات ایجاد شده و ستز آنزیمهای جدید نباشد.

استفاده از بازدارنده

یک بازدارنده مناسب باید در غلظتهای کم علیه انواع زیادی از میکروارگانیسمها مؤثر بوده، ولی نباید برای انسان سمی باشد. درضمن، باید دسترسی و استفاده از آن مقرون به صرفه باشد. فعالیت شیمیایی یک بازدارنده به قدرت تأثیر آن روی واکنشهای حیاتی‌سلول وابسته است. غیر از عوامل شیمیایی فعال در سطح، که روی نفوذپذیری غشای سلول موثرند، اکثر بازدارنده ها به عنوان بازدارنده‌های آنزیمی عمل می‌کنند، این بازدارنده ها به دو گروه تقسیم می شوند:

- بازدارنده‌های رقابتی(competitive inhibitor) که از نظر ساختار، مشابه سوبسترای آنزیم‌اند و بنابراین برای جایگاه فعال آنزیم با سوبسترای آنزیم رقابت می کنند.
- بازدارنده‌های غیر رقابتی(non competitive inhibitor) که لزوما با سوبسترا برای جایگاه فعال رقابت ندارند، ولی از عمل کاتالیزوری آنزیم جلوگیری‌می کنند.

نکته حائز اهمیت این است که قبل از حمله آنزیمی میکروارگانیسم به پلیمر، چسبندگی و به دنبال آن تشکیل کلنی میکروبی بر سطح پلیمر اولین مرحله در مکانیسم تخریب میکروبی پلیمر است. بنابراین، اولین و در واقع اصلی‌ترین اقدام در جهت کنترل و پایدار سازی پلیمر در برابر تخریب میکروبی آن، جلوگیری از چسبندگی‌وتشکیل کلنی‌میکروبی‌برسطح‌پلیمراست.به‌منظور جلوگیری از تشکیل کلنی برسطح پلیمر، ابتدا باید چسبندگی باکتریایی را حذف کرد و برای حذف چسبندگی باکتریایی و به‌دنبال آن تشکیل فیلم زیستی بر سطح پلیمر می‌توان یکی از روشهای زیر را بکار برد[٤] :

- ایجادخواص ذاتی ضد چسبندگی در پلیمر در طی فرایند تولید پلیمر
- پوشاندن سطح پلیمر به‌وسیله عوامل شیمیایی ضد میکروبی برای به تأخیر انداختن چسبندگی باکتریایی یا انهدام کامل میکروارگانیسم در هنگام تماس با پلیمر.

آندرسون‌وهمکاران[۵] زیست‌پایداری و زیست تخریب پلی‌یورتان زیست پزشکی (biomedical) را بررسی‌کردند و نشان دادند که قطعات نرم پلی‌یورتان پلی‌اتر به وسیله رادیکالهای اکسیژن شکسته می‌شوند و اظهار داشتند که وجود اکسیژن در تشدید زیست تخریب بسیار مؤثر است. همچنین، این پژوهشگران بیان داشتند که زیست تخریب پلی‌یورتان ممکن است به وسیله جایگزین کردن مواد شیمیایی مختلفی مانند پلی‌دی‌متیل سیلوکسانها ، پلی‌کربناتها و قطعات نرم هیدروکربن برای قطعات نرم پلی‌اتر متوقف گردد. نکته

Archive of SID

www.SID.ir

حائزاهمیت درنتایج پژوهش آنهااین است که نهایتابرای استفاده دراز مدت از پلی‌یورتان شناخت کامل مکانیسمهای زیست تخریب الاستومرهای پلی‌یورتان وبه‌دنبال آن جلوگیری از وقوع این مکانیسمها ضروری است.

هدف از انجام این پژوهش، جلوگیری از تخریب باکتریایی (bacterial deterioration) یک نوع پیوند دهنده پلی‌یورتان به وسیله هشت گونه باکتریایی بود، که قبلا در مقاله دیگری [٦] به‌عنوان مؤثرترین باکتریهای تخریب کننده پلی یورتان معرفی شده‌اند.

برای بررسی و ارزیابی تخریب باکتریایی (زیستی) پلی‌یورتان و همچنین عدم تخریب آن در مجاورت عوامل پایدارکننده، روشهای مختلفی وجود دارد، اما آنچه در اکثر منابع علمی در این خصوص دیده می‌شود استفاده از روشهای طیف‌سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه با بازتابندگی کلی تضعیف شده (attenuated total reflectance-fourier tranform infrared, ATR-FTIR) و میکروسکوپ الکترون‌پویشی (SEM) است. از آن جمله می‌توان به پژوهشهای ماتور وهمکاران [٧] درخصوص زیست پایداری پلی‌یورتانهای تغییر یافته اشاره کرد که در آن برای تشخیص کیفیت زیست تخریب پلی‌یورتان از روش طیف سنجی ATR-FTIR و برای تشخیص کمیت تخریب از روش SEM استفاده شده است.

وبگیتز و همکاران[٨] نیز که زیست تخریب پلی‌اتر پلی‌یورتان (PEU) پوشش داخلی دستگاه تنظیم‌کننده مکعب را بررسی کردند از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترون پویشی به منظور تعیین شکستهای سطحی پلیمر و از طیف‌سنجی ATR-FTIR جهت تجزیه پلی‌یورتان برای بررسی تخریب شیمیایی استفاده کردند. این پژوهشگران بیان داشتند که روش تجزیه ای ATR-FTIR نشان می‌دهد که تخریب شیمیایی PEU از طریق اکسایش قطعه نرم اتر انجام می‌گیرد. آنها این فرضیه را ارائه دادند که هیدروژن پروکسید از طریق پوشش خارجی به داخل پلیمر نفوذ می‌کند و سپس به رادیکالهای هیدروکسیل تجزیه می‌شود که این رادیکالها عامل اصلی تخریب ساختارشیمیایی پلی‌اترپلی‌یورتان اند.

در این پژوهش نیز، روش مورد استفاده برای ارزیابی میزان و کیفیت زیست تخریب پلی‌یورتان مورد آزمایش، روش طیف‌سنجی ATR-FTIRودربعضی موارد میکروسکوپ الکترون پویشی‌است.

تجربی

مواد

موادمصرفی‌دراین‌پژوهش‌شامل باکتریها،محیطهای کشت، محلولهای شیمیایی و پلی یورتان است که به ترتیب معرفی می شوند.

باکتریهای مورد آزمایش: از بین میکروارگانیسمهای جدا شده از پلیمر تخریب یافته، ٨ گونه باکتریایی که از سایر گونه‌ها مؤثرتر بودند، انتخاب گردید و تخریب و پایدارسازی پلیمر در ارتباط با این ٨ گونه بررسی شد. پلیمرتخریب یافته از شرکت پلیمر سازی مرکز تحقیقات مهندسی جهاد سازندگی کرج تهیه شد. این ٨ گونه باکتریایی در جدول ١ ارائه شده است.

Archive of SID

محیطهای کشت: محیط کشت مینیمم آگار (MA) دارای آمونیوم نیترات (٢g/L)، دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات (١/٥g/L)، منیزیم سولفات (٠/٥g/L) وآگارآگار (١٥g/L و pH=٧) و محیطهای کشت ماده مغذی آگار (nutrient agre, NA) و برات (nutrient brath, NB) است.

محلولهای‌شیمیایی: محلول بافر فسفات، محلول سرم فیزیولوژی، محلولهای٢٠،٤٠،٦٠ و ٢٤٠mmol/L آهن(III) کلرید ($FeCl_3.6H_2O$,MW=٢٧٠/٥)، محلولهای ٨ ، ١٠ و١٥ mmol/Lآهن (II) سولفات($FeSO_4.7H_2O$, MW=٢٧٨) ، محلولهای ٨٠ ، ٩٦ و ١٢٠g/Lسدیم‌بی کربنات ومحلولهای‌سدیم‌هیپوکلریت‌دارای٥٨٧١/٢٥، ٦٧٨١/٣و١١٧٤٢/٥ ppmکلر فعال که همگی‌محصول شرکت‌مرک‌اند.

فرمولبندی پلی‌یورتان مورد آزمایش: پلی‌یورتان مصرفی در این پژوهش در صنایع نظامی کاربرد دارد و از نوع سوخت جامد مرکب پلی‌یورتان- آمونیوم پرکلرات است که در آن پلی‌یورتان به‌عنوان پیونددهنده و بافت اصلی بلورهای اکسیدکننده آمونیوم پرکلرات را در برمی‌گیرد. سیستم پلی‌یورتانی از سه جزء، پلی‌اکسی پروپیلن گلیکول (PPG) به‌عنوان افزایش دهنده طول زنجیر(دی‌ال)، گلیسرول مونوریسینولئات(GMRO) به‌عنوان عامل شبکه‌ای کننده (تری ال) و تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) به‌عنوان عامل پخت تشکیل یافته است. کاتالیزور مورد استفاده،آهن (III) استیل استونات (FAA) است. مخلوط کردن مستقیم این سه جزء در کنار کاتالیزور FAA موجب تولید یک شبکه سه بعدی یورتانی می‌شود.

جدول ١- باکتریهای مورد آزمایش.

سودوموناس آئروژینوزا	Pseudomonas aeruginosa
سودوموناس پوتیدا	Pseudomonas putida
نوکاردیا بروی کاتنا	Nocardia brevicatena
کورینه‌باکتریوم پرمتابولوم	Corynebacterium pourometabolum
کورینه‌باکتریوم فلاوی‌سنس	Corynebacterium flaviscense
بروی باکتریوم دیواریکاتوم	Brevibacterium divaricatum
میکروکوکوس رزئوس	Micrococcus roseus
میکروکوکوس لئوس	Micrococcus leutus

www.SID.ir

دستگاهها

برای بررسی ساختار محصولات تخریب از طیف سنج ATR-FTIR مدل IFA-۸۸ ساخت آلمان استفاده شده است. عکسهای SEM به وسیله‌میکروسکوپ‌الکترونی‌ساخت‌کمبریج‌مدل S ۳۶۰ تهیه شد. ابعاد قطعات اولیه نمونه حدود ۳cm×۲۰×۲۵ بود که این قطعات به وسیله دستگاه برش به دو صورت ۱۰cm×۲×۲ و ۳۰cm×۱×۲ بریده شد.

روشها

بررسی اثر عوامل شیمیایی بر رشد باکتریهای مورد آزمایش: به منظور تعیین غلظت مؤثر عوامل شیمیایی ضد میکروبی مورد استفاده در این پژوهش، از روش رقت لوله‌ای (tube dilution) استفاده شد [۹]. این روش یکی از دقیقترین روشهای تعیین حساسیت باکتریها نسبت به مواد ضد میکروبی‌بشمار می‌رود. به‌کمک این روش حداقل غلظت ماده بازدارنده که قابلیت مهار رشد باکتریها را دارد (minimum inhibitor concentration, MIC) و حداقل غلظت ماده ضد میکروبی که توانایی کشتن ۹۹/۹ درصد از یک ارگانیسم را دارد(minimum bacteriocide concentration, MBC) معین می‌گردد. درمورد سدیم هیپوکلریت لازم بود قبل از تعیین MIC و MBC، غلظت سدیم هیپوکلریت موجود در آب ژاول آزمایشگاهی به روش یدومتری معین شود[۱۰].

بررسی اثر تغییرات pH بر رشد باکتریهای مورد آزمایش: ازآنجاکه pH،عامل‌بسیارمهمی‌درفعالیت عوامل‌شیمیایی ضد میکروبی است، رشد باکتری در pH های مختلف بررسی شد. برای این منظور، ۱۰ لوله آزمایش تهیه شد. محدوده pH از ۲/۸ تا ۱۰بود. مواد لازم برای ایجاد pH از ۲/۸ تا ۷/۶ماده مغذی برات، سیتریک اسید (۰/۱M) و پتاسیم ارتوفسفات (۰/۲ M) و مواد لازم برای ایجادpH از ۸/٤ تا ۱۰ ماده مغذی برات، سود (۰/۲ M) و بوریک اسید (۰/۲ M) بود. پس ازتهیه مجموعه ۱۰ تایی محلول pH، ۰/۱mL از محیط کشت باکتریایی ۲٤ساعته (برحسب سرعت رشد باکتریایی این زمان متفاوت است) به هرکدام از لوله‌ها تلقیح و با محتویات لوله بطور کامل مخلوط‌شد. پس از قراردادن لوله‌ها در گرمخانه ۳۰-۲۵°C به‌مدت ۲٤، ٤۸ و ۷۲ ساعت (برحسب سرعت رشد باکتری) کدورت لوله‌ها نشان دهنده رشد باکتری در pH مربوط و نبود کدورت، نشان دهنده عدم رشد در آن pH بود. درضمن، برای دستیابی به نتیجه دقیقتر، ۰/۱ mL از لوله‌های فاقد کدورت روی محیط کشت مغذی آگاردار پخش گردید که درصورت عدم تشکیل کلنی، عدم رشد باکتری در pH مزبور تأیید شد.

سنتز پلیمر: ابتدا کاتالیزور پخت (آهن (III) استیل استونات) به‌میزان مناسب در تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) حل شده و محلول ۲/۵ درصد کاتالیزور در TDI حاصل می‌شود. TDI به مدت ۱/۵ ساعت در مجاورت کاتالیزور قرار می‌گیرد و در دمای ۳۵°C به کمک همزن مخلوط می‌شود و سپس، محلول در مجاورت هوای محیط سرد شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد.

Archive of SID

نمونه‌های سوخت الاستومریورتان در مخلوط‌کن یک کیلویی مجهز به سیستم خلاء تهیه می‌شود. ابتدا، مواد مایع بجز محلول کاتالیزور در TDI درون مخلوط‌کن ریخته شده و مخلوط‌می‌شود،سپس، مقادیر مناسب آمونیوم پرکلرات به مخلوط‌کن افزوده‌می شودوتحت شرایط خلاء،همزدن ادامه می‌یابد،سپس، محلول کاتالیزور در TDI اضافه می شود و همزدن حدود ۱۰ دقیقه دیگر ادامه پیدا می‌کند. آنگاه، خمیر بدست آمده داخل ورق آلومینیمی به ابعاد تقریبی ۱۵×۲۰cm ریخته شده و در داخل گرمخانه به‌مدت ٤۸ ساعت قرار می‌گیرد و پس از این مدت در مجاورت هوای محیط سرد می‌گردد. اشاره می‌شود که سنتز پلی‌یورتان مورد آزمایش در این پژوهش درمرکزتحقیقات مهندسی جهادسازندگی انجام گرفت.

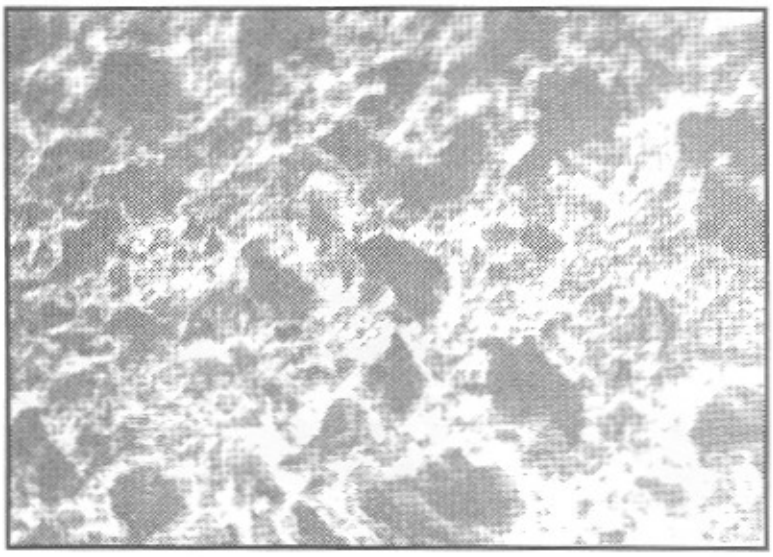
سترون سازی اولیه قطعات بریده شده پلیمر: در این پژوهش برای سترون‌سازی قطعات پلیمر، ازدو روش سترون‌سازی با بخار فرمالدهید [۱۱] و سترون‌سازی به وسیله‌گرما [۱۲] استفاده شد. قطعات پس از سترون‌سازی، به‌عنوان تنها منبع کربن در محیط کشت مینیمم آگار مورد استفاده قرار گرفت.

تعداد قطعات پلیمر موجود در هر محیط: به ازای هر پلیت (ظرف مخصوص کشت باکتری) مینیمم آگار که دارای ۲۵ mL محیط کشت است، 2g پلیمر در آن قرارگرفت که این نسبت درواقع ۸ درصد وزنی- حجمی است.

حجم و رقت تعلیق باکتریایی اضافه شده در هر محیط: رقت تعلیق باکتریایی موجود در هر پلیت، 10^7 باکتری در هر میلی‌لیتر بود. برای تهیه چنین رقتی، طبق بررسیهای انجام شده در این پژوهش مشخص گردید که کشت ۱۸ ساعته باکتریهای سودوموناس آئروژینوزا، سودوموناس پوتیدا، کورینه‌باکتریوم پرمئابولوم، کورینه باکتریوم فلاوی سنس و بروی باکتریوم دیواریکاتوم و کشت ٤۸ ساعته نوکاردیا بروی کانتا و کشت ۷۲ ساعته باکتریهای میکروکوکوس رزئوس و میکروکوکوس لئوس دارای غلظتی بود، که تلقیح ۲درصد آن در محیط مینیمم آگار می‌توانست رقت 10^7 باکتری در هر میلی‌لیتر را فراهم کند. طبق آزمایشهای

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۱- عکس‌میکروسکوپی سطح نمونه پلیمر با باکتری سودوموناس آئروژینوزا بابزرگنمایی ۱۰۰، مدت‌قرارگرفتن در گرمخانه ۳ ماه، دمای ۲۵°C.

انجام شده، تعداد باکتری موجود در این کشتهای ۱۸، ٤٨ و ۷۲ ساعته برابر ۵×۱۰^{۷} در میلی لیتر بود.

پس از قرار گرفتن باکتریهای یاد شده در مدت زمان مشخص در گرمخانه،محیطهای NB واجد باکتری (با دور۲/۵×۱۰۰۰rpm به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای۲۵°C) سانتریفوژ شدو پس از سه بار شستشوبا بافر فسفات‌و سرانجام تهیه تعلیق در همان بافر، برای‌تلقیح۲درصد،۰/۵mL ازآن‌به محیط کشت مینیمم‌آگار واجدپلیمرتلقیح شد. اشاره می‌شود کلیه مراحل یاد شده در شرایط کاملا گندزدا (aseptic) انجام گرفت.

سترون سازی سطحی قطعات پلیمر: پس از قراردادن کلیه پلیتها به‌مدت ۱، ۳ و٤ ماه در دمای۲۵ °C در گرمخانه، قطعات پلیمر در شرایط سترون برداشت شد. پس از سترون سازی سطحی [۱۳] کلیه قطعات، بسته‌های دارای قطعات به‌مدت ۲٤ ساعت در گرمخانه۵۰ °C خشک شدند.

بررسی شیمیایی ساختار مولکولی پلیمر: دراین‌پژوهش، برای بررسی شیمیایی ساختار مولکولی پلی‌یورتان، قبل و بعد از انجام کلیه مراحل انجام شده، از روش طیف‌سنجی ATR-FTIR [١٤] استفاده شد. دستگاه به کار برده شده، دستگاه طیف‌سنج FTIR بود [۱۰].

بررسی‌فیزیکی ساختارسطحی پلیمر: در این پژوهش، برای بررسی فیزیکی ساختار سطحی پلیمر از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد. مراحل آماده‌سازی نمونه برای مشاهده با میکروسکوپ الکترونی در زیر خلاصه شده است [۱۵]:

- خشک کردن نمونه در دستگاه خشک‌کن در نقطه بحرانی CO_2 (Crytical Point Drying) .
- چسباندن نمونه روی عامل نگهدارنده (Stub) آلومینیمی.
- پوشاندن نمونه ابتدا به‌وسیله لایه‌ای از کربن و سپس لایه‌ای از طلا و پالادیم در دستگاه پوشش دهنده.
- قرار دادن عامل نگهدارنده دارای نمونه در جایگاه خاص خود در میکروسکوپ الکترون پویشی و سپس مشاهده سطح نمونه.

بررسی چسبندگی یا عدم چسبندگی باکتری به سطح پلیمر: برای بررسی چسبندگی یا عدم چسبندگی باکتریهای مورد آزمایش به سطح پلی‌یورتان نیز از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی استفاده شد[۱۷ ، ۱٦].

نتایج و بحث

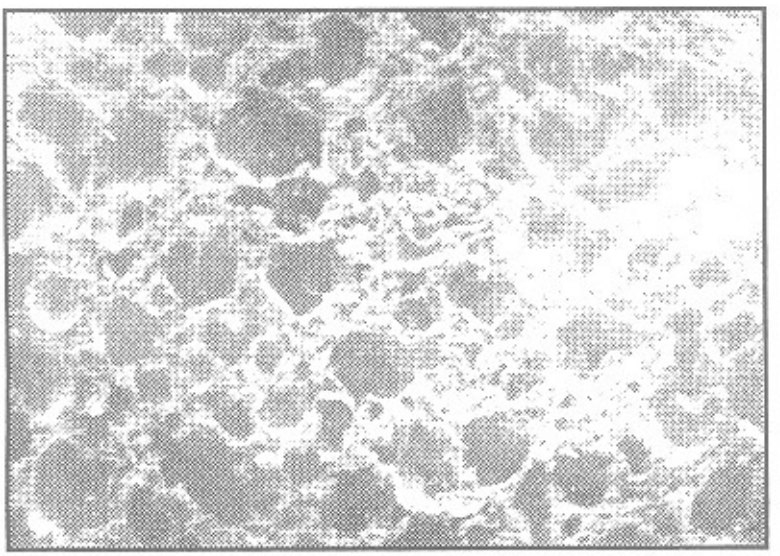
بررسی تخریب باکتریایی پلی‌یورتان

بطورکلی، باکتریهای مورد آزمایش از نظر تأثیر روی ساختار مولکولی پلی‌یورتان به ٤ دسته تقسیم می‌شوند:

دسته اول باکتریهایی که پس ازیک‌ماه قرارگرفتن‌در گرمخانه در دمای ۲۵ °C بر نواحی مختلف ساختار مولکولی پلیمر موثرند. به عبارت دیگر، رشد این باکتریها روی پلی‌یورتان‌موجب کاهش پیک‌جذبی

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲- عکس میکروسکوپی سطح نمونه پلیمر شاهد پس از سترون سازی سطحی با بزرگنمایی ۱۰۰، مدت قرار گرفتن در گرمخانه ۳ ماه، دما ۲۵° C.

طیف IR در تمام نواحی به میزان کم و بیش یکسان می‌شود. این باکتریها عبارتند از: سودوموناس آئروژینوزا و بروی باکتریوم دیواریکاتوم با اثر تخریب کنندگی نسبتا شدید در کلیه نواحی پلیمر و کورینه باکتریوم پرمتابولوم و میکروکوکوس لتوس با اثر تخریب‌کنندگی کمتر، اما در کلیه نواحی پلیمر تقریبا یکسان است.

هرچند عکس میکروسکوپ الکترون پویشی مربوط به اثر باکتری‌سودوموناس‌آئروژینوزا (پس از۳ ماه قرارگرفتن درگرمخانه) بر ساختار سطحی پلیمر (شکل ۱)، که نشان دهنده افزایش قطر منافذ پلیمر نسبت به پلیمر شاهد (شکل۲) است تا حدودی تأییدکننده نتایج بررسی طیف‌IR باکتری یادشده (تخریب در کلیه نواحی ساختار مولکولی پلیمر) است، اما تایید قطعی مسئله به پژوهشهای بیشتری در این زمینه نیاز دارد.

دسته دوم باکتریهایی که پس از یک ماه قرارگرفتن در دمای ۲۵°C در گرمخانه در ناحیه C-O پلی‌یورتان، بیش از ناحیه C-H مؤثر است. به‌عبارت دیگر، در طیف IR مربوط به رشد باکتریهای یاد شده روی پلی‌یورتان، درصد کاهش پیک در ناحیه C-O بیش از ناحیه C-H است.

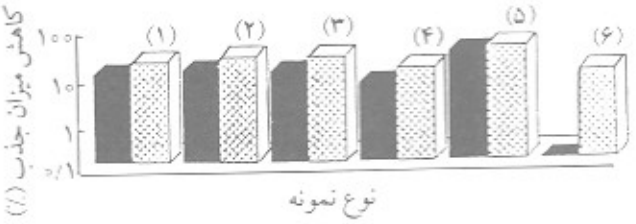
باکتری میکروکوکوس رزنوس در این گروه قرار می‌گیرد. باکتری سودوموناس‌آئروژینوزا علاوه بر گروه اول، در این گروه نیز می‌تواند جای گیرد. البته، اختلاف درصد کاهش‌جذب مربوط به پیوندهای C-O و C-H درمورد این باکتری کمتر از اختلاف درصد کاهش‌جذب این دو پیوند مربوط به اثر رشد باکتری میکروکوکوس رزنوس است.

دسته سوم باکتریهایی که در ناحیه C-H پلی‌یورتان بیش از ناحیه C-O مؤثرند، درصد کاهش پیک‌جذب در ناحیه C-H، در اثر رشد باکتریهای یادشده، بیش از درصد کاهش در ناحیه C-O است. درمورد باکتریهای مورد آزمایش، تنها باکتری سودوموناس پوتیدا پس از قرار گرفتن در گرمخانه در دمای ۲۵ °C به مدت یک ماه این حالت را نشان می‌دهد. البته، رشد باکتری سودوموناس‌آئروژینوزا روی پلی‌یورتان که در دمای ٤°C به‌مدت ٤ ماه در یخچال قرارگرفته بود نیز روی ناحیه C-H بیش از ناحیهC-O مؤثر بود. با توجه به بالا بودن انرژی‌پیوند C-H نسبت به C-O این نتیجه بسیار جالب توجه است، ولی به هرحال به منظور تأیید قطعی نیاز به پژوهشهای بیشتر و استفاده از امکانات دستگاهی مجهزتر است.

دسته چهارم باکتریهایی که همانند گروه اول بر کلیه نواحی ساختار مولکولی پلیمر مؤثرند، اما درصد اثر آنها برپلی‌یورتان نسبتا کم است. باکتریهای نوکاردیابروی کاتنا و کورینه باکتریوم فلاوی سنس (پس از قرارگرفتن در گرمخانه در دمای ۲۵ °C به‌مدت یک ماه) در این گروه قرار می‌گیرند.

نتایج بررسیهای مختلف روی خواص فیزیکی و شیمیایی الاستومرهای پلی‌یورتان خصوصا نوع پلی‌استر آن، در طی فرایندهای تخریب میکروبی نشان می‌دهد که تجزیه زیستی

www.SID.ir



درصد کاهش C-O	۸	۹/۸	۹	۵	۲۱/۸	۰
درصد کاهش C-H	۱۵	۱۸/۷	۱۹	۱۰/۲	۲۸/۲	۷/۶

شکل ۳- اثر عوامل شیمیایی مختلف بر پلیمر شاهد و بررسی میزان درصد کاهش جذب پیوند: (■) C-O و (□) CH برای نمونه های : (۱) پلیمر + باکتری، (۲) پلیمر+ ۴۰ °C، (۳) پلیمر +سدیم هیپوکلریت، (٤) پلیمر + آهن (III) کلرید، (۵) پلیمر + آهن (II) سولفات و (٦) پلیمر + سدیم بی کربنات.

پلی‌یورتانها اصولا موجب ایجاد تغییرات شیمیایی در ساختار پلیمر می‌شود[۱۱]. فیلیپ در سال ۱۹۷۸ تخریب میکروبی اسفنجهای انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان به‌وسیله میکروارگانیسمهای خاک را به‌وسیله طیف‌سنجی زیر قرمزمورد بررسی قرار داد [۱۸]. او نشان داد که در مورد اسفنج پلی‌استرپلی‌یورتان با مخلوطی از میکروارگانیسمهای خاک پس از ۳۰ روز قرارگرفتن در گرمخانه، دو پیک ایزوسیانات در نواحی۲۳۱۵ و cm^{-1} ۲۱۲۰تقریبا بطور کامل ناپدید می شود و از نوار جذبی قوی ناحیه کربونیل استر و گروههای یورتان در ناحیه cm^{-1} ۱۷۱۵تنها یک پیک ضعیف باقی می‌ماند. او پیشنهاد کرد که نواحی اوره، آمید، یورتان و ایزوسیانات بعد از نواحی استری یا اتری مورد حمله میکروبی قرار می گیرند.

مارتنز و همکاران در سال۱۹۸۱ تجزیه وآزادشدن آمینهای آروماتیک‌سمی‌راازاسفنجهای پلی‌یورتان‌دارای^{14}Cدرشرایط تخریب میکروبی مورد بررسی قرار دادند [۱۹]. آنها برای نشان دادن‌آمینهای آروماتیک آزاد شده درنتیجه آبکافت پلی‌یورتان از روش کروماتوگرافی لایه نازک تابشی(radio-thin-layer) استفاده کردند. در دمای محیط، مقدار آمین آزاد شده ناچیز و جزئی بود، اما در دماهای‌بالاتر(۵۰ °C) آمینهای آروماتیک در غلظتهای کم تشخیص داده شد. آنهاپیشنهادکردندکه دردماهای محیط، آمینهای تولید شده به‌وسیله میکروارگانیسمها مورد استفاده قرار می‌گیرند، اما در دماهای بالاتر شرایط برای رشد میکروارگانیسم مساعد نیست و بنابراین امکان تجمع آمین وجود دارد.

پاتیرانا و سیل در سال ۱۹۸۵ در طی پژوهشهایشان روی تغییرات خواص شیمیایی پلی‌یورتان در نتیجه تخریب میکروبی که به‌وسیله طیف‌سنجی IR و کروماتوگرافی‌لایه نازک انجام گرفت[۲۰]، پیشنهاد کردند که آبکافت پلی‌یورتان موجب تولید دی‌اسیدها، دی‌آمینها و دیولها می‌شود. دی‌اسیدها و دیولها درنتیجه آبکافت پلی‌استرودی‌آمینهادرنتیجه‌آبکافت واحدهای یورتان حاصل می‌شوند. ظاهرشدن یک پیک کربونیل در ناحیه cm^{-1} ۱۶۸۵، در طی تخریب، نشان دهنده تشکیل گروههای کربوکسیل و پیک جذبی C-H، کاهش گروههای CH_2 پلی‌یورتان را نشان می‌دهد.

Archive of SID

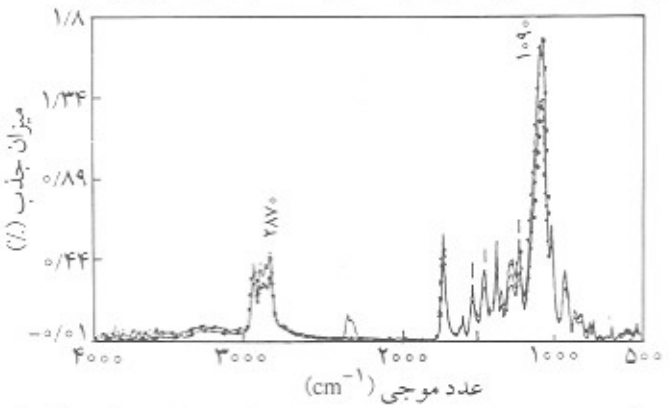
دی‌اسیدها و احتمالا الکلها بخش اصلی گروههای CH_2 پلی‌یورتان را تشکیل می‌دهند. بنابراین، کاهش نسبی‌جذب پیوندC-H درطی‌تخریب‌میکروبی نشان دهنده کاهش گروههای‌دی‌اسیدودیول از پلیمراست که‌این‌خودبرآبکافت‌ناحیه پلی‌استرپلی‌یورتان‌دلالت می‌کند.

تمام نتایج پژوهش یاد شده خصوصا کاهش نسبی تعداد پیوندC-Hپلی‌یورتان‌درطی‌تخریب‌میکروبی‌بانتایج اثر باکتریهای مورد آزمایش‌روی‌خواص‌شیمیایی‌پلی‌یورتان، تا حد زیادی مطابقت‌دارد.

بررسی اثر عوامل شیمیایی بر ساختار مولکولی پلی‌یورتان

شکل ۳ براساس درصد کاهش جذب طیف IR در نواحی cm^{-1} ۲۸۷۰ (پیوندC-H)، cm^{-1} ۱۰۹۰ (پیوندC-O) ونسبت‌این دو کاهش درنتیجه تأثیرعوامل‌شیمیایی رسم‌شده است و شکل ٤ بخوبی نشان دهنده تأثیر این عوامل بر پلی‌یورتان است. آنچه در کل می‌توان نتیجه گرفت این است که اثر این عوامل بر ساختار شیمیایی پلی‌یورتان تقریبا کم است.

محلول سدیم هیپوکلریت (دارای۱۶۰۰ppmکلر فعال) با pH برابر ۷/۸ موجب افزایش جذب IR تقریبا در کلیه نواحی پلی‌یورتان پس از یک ماه قرار گرفتن در گرمخانه در دمای ۲۵°C می‌شود. اما محلول سدیم هیپوکلریت (دارای ۳۲ppm کلرفعال) با pH برابر۷/۱درهمان شرایط موجب کاهش شدت جذب در نواحی پیوندهایH- C و C-Oمی‌شود،امامیزان‌کاهش‌جذب جزئی وکم است.



شکل ٤- اثر عوامل شیمیایی مختلف بر پلی یورتان و مقایسه آن با پلیمر شاهد: (—)پلیمر شاهد، (●) پلیمر+ آهن (II) سولفات، (★) پلیمر + آهن (III) کلرید و (▲) پلیمر + سدیم بی کربنات.

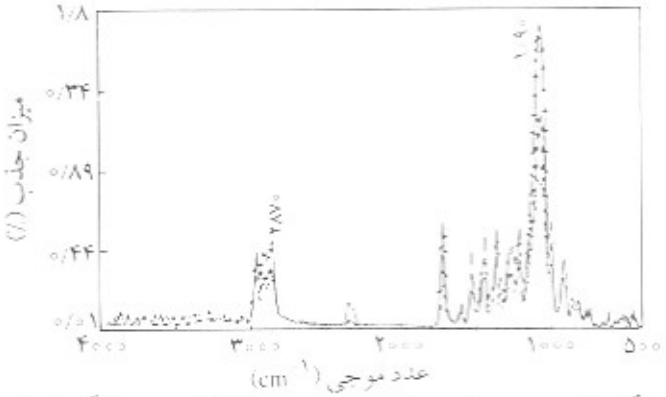
www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲- بررسی اثر عوامل شیمیایی بر مهار رشد با کتریها روی پلی یورتان.

درصد کاهش جذب باکتری	پلیمر + باکتری		پلیمر + باکتری + آمین (III) کلرید			پلیمر + باکتری + آمین (II) سولفات			پلیمر + باکتری + سدیم دی کربنات		
بیوتدونیت آن	C:H	C:O	C:O/C:H	C:H	C:O	C:O/C:H	C:H	C:O	C:O/C:H	C:H	C:O
سودوموناس آئروژینوزا	۲۲	۲۹	۱/۱۱	۱۵/۶	۱۲/۵	۰/۸	۲۰	۱۸	۰/۸۹	۲۰	۱۲	۰/۶۲	۲۰	۳۱/۶	۰/۹۹	۲۰/۷	۰/۹۹
سودوموناس پوتیدا	۳۴	۰	–	۹/۲	۰/۹	۰/۰۹۲	۱۰	۲/۶	۰/۲۵	–	–	–	–	–	–	–	–
نوکاردیا بروی کاتیا	۱۵/۲	۱۲/۵	۰/۹۴	۲۷	۲۷/۲	۱/۰۱	–	–	–	۲۵	۲۱	۱/۱۸	۲۵	۲۴	۰/۹	۲۷/۵	۰/۹
کوریبه باکتریوم فلاوی سنس	۱۲	۷/۲	۰/۶	۱۲/۵	۷	۰/۵۷	۱۲	۶/۶	۰/۵	۱۲/۵	۶/۹	۰/۵	۲۵	۲۸	۱/۲۲	۲۰	۱/۲۲
کوریبه باکتریوم برمتانولیوم	۲۵	۲۷	۱/۰۸	۱۶	۲/۶	۲۳	–	–	–	–	–	–	–	۱۷	۰/۷	۲۵	۰/۷
بروی با کتریوم دیواریکاتوم	۲۳	۲۶	۱/۰۵	۵۳	۵۲	۰/۹۸	۱۷/۹	۰	–	۲۵	۲۵/۷	۰/۶	۷/۶	۰	–	۷/۶	–
میکروکوکوس رزئوس	۲۰	۳۸	۱/۲۶	۲۸	۲۷/۶	۰/۹۸	۱۸	۱۷/۵	۰/۱۷	۳۲/۵	۲۱	۱/۲	۲۵	۲۵	۱/۲	۲۰/۵	۱/۲
میکروکوکوس لئوس	۲۸	۲۱	۰/۷۵	۱۹	۱۲/۵	۰/۷	۱۲	۵	۰/۲	۷/۵	۲	۰/۲	۱۸	۱۸	۰/۸	۷۲	۰/۸

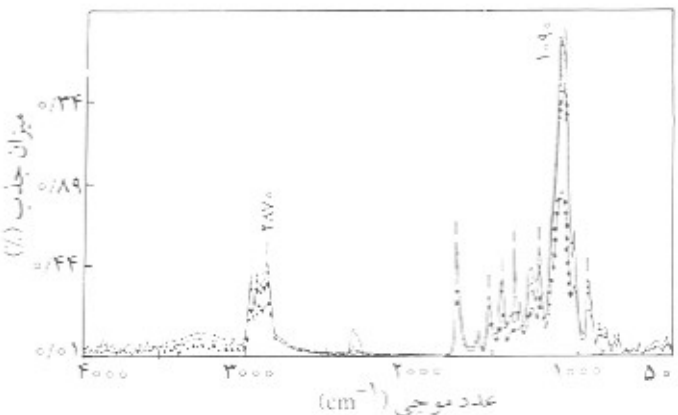
www.SID.ir



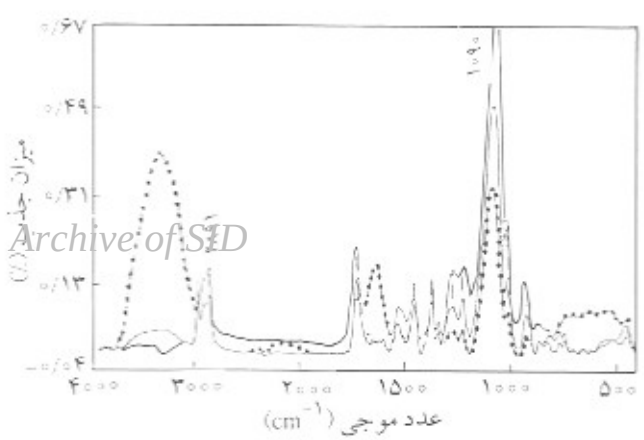
شکل ۵- بررسی اثر محلول سدیم بی کربنات در جلوگیری از تخریب میکروبی پلی یورتان به وسیله باکتری سودوموناس آنروژینوزا با مقایسه طیف IR نمونه های مختلف: (-) پلیمر شاهد، (●) پلیمر + باکتری و (▲) پلیمر + سدیم بی کربنات + باکتری.

اثر محلولهای ۷۶۷۰ppm آهن(III) کلرید (pH=۷/٤) و ۵۰۰۰ppm سدیم بی‌کربنات (pH=۱۰/۲) برخواص شیمیایی پلی یورتان پس از گرفتن در گرمخانه در دمای ۳۵°C جزئی و کم است (شکلهای ۵ و ٦). درصد تأثیر محلول سدیم بی کربنات بر ناحیه C-O صفر و برناحیه C-H بسیار جزئی است و محلول آهن(III) کلرید نیز بر هر دو ناحیه فوق تأثیر بسیار جزئی دارد.

طیف IR پلی‌یورتان دارای ۷mmol/L (۱۹٤٦ ppm) آهن (II) سولفات نسبت به طیف پلیمر شاهد (بدون آهن (II) سولفات) پس از یک ماه قرار گرفتن در گرمخانه در دمای ۳۵°C در نواحی C-O و C-H کاهش جذب نشان می‌دهد. با وجودی که این مقدار کاهش، بیش از کاهش حاصل از سایر عوامل شیمیایی است، ولی میزان آن زیاد نیست.



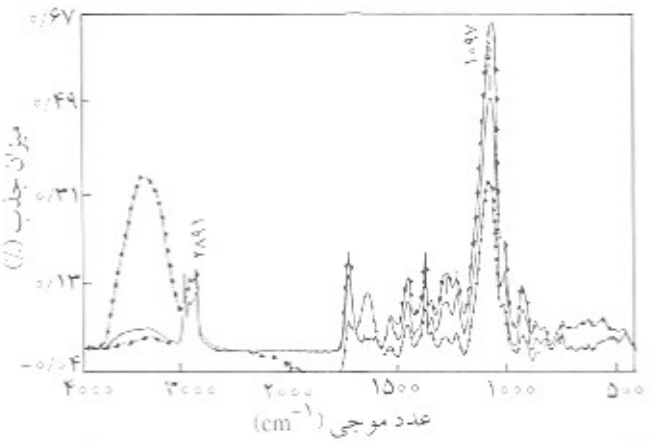
شکل ٦- بررسی اثر محلول آهن (III) کلرید در جلوگیری از تخریب میکروبی پلی یورتان به وسیله باکتری سودوموناس آنروژینوزا با مقایسه طیف IR نمونه های مختلف: (—) پلیمر شاهد، (●) پلیمر + باکتری و (▲) پلیمر - آهن (III) کلرید + باکتری.



شکل ۷- بررسی اثر محلول سدیم هیپوکلریت در جلوگیری از تخریب میکروبی پلی یورتان به وسیله باکتری نوکاردیابروی کاتا با مقایسه طیف طیف IR نمونه های مختلف: (—) پلیمر شاهد، (●) پلیمر + باکتری و (—) پلیمر + سدیم هیپو کلریت + باکتری.

ناپایداری آهن دو ظرفیتی (Fe^{+2}) و تمایل آن به ترکیب با اکسیژن یا اکسید شدن یکی از دلایل احتمالی تخریب به کمک این عامل است.

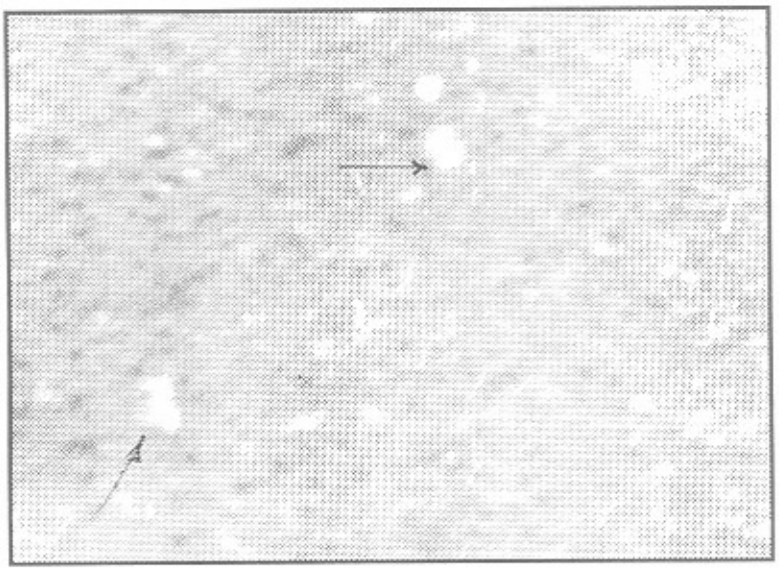
از آنجا که از اهداف اصلی این پژوهش، کاربرد عوامل شیمیایی، جلوگیری از چسبندگی و تشکیل کلنی باکتریایی بود، بنابراین می بایست تا حد امکان از نفوذ آن به داخل پلیمر، که حداقل موجب شکستگی پیوندهای بین مولکولی می‌شود، جلوگیری می شد. اما، بی شکل بودن پلیمر مورد آزمایش در این پژوهش نفوذ مواد مختلف را به داخل آن امکان پذیر می‌کرد. با وجود اینکه عوامل ضد میکروبی دامنه وسیعی دارند و شامل اسیدها، استرها، الکلها آلدهیدها، فنولها، هالوژنها، ترکیبات آلی جیوه، ترکیبات چهار تایی



شکل ۸- بررسی اثر محلول سدیم هیپوکلریت درجلوگیری از تخریب میکروبی پلی یورتان به وسیله باکتری میکروکوکوس رزئوس با مقایسه طیف IR نمونه های مختلف: (—) پلیمر شاهد، (●) پلیمر + باکتری و (▲) پلیمر + سدیم هیپوکلریت +باکتری.

Archive of SID
www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۹- عکس میکروسکوپی چسبندگی باکتری نوکاردیا بروی کاتنا به سطح پلی یورتان.

آمونیوم، هیدروژن پروکسید و بسیاری از عوامل دیگرند، ماهیت شیمیایی و بی شکل بودن پلی یورتان مورد آزمایش استفاده از این عوامل را، به عنوان عوامل مهار کننده محدود می کرد و بنابراین بیشتر از عوامل شیمیایی استفاده شد که از نظر ماهیت شیمیایی با پلیمر اختلاف داشتند.

اثر عوامل شیمیایی در مهار رشد باکتریهای مورد آزمایش روی پلی‌یورتان

درجدول۲ اثر عوامل شیمیایی مورد آزمایش در مهار رشد باکتریهای مورد نظر روی پلی‌یورتان خلاصه شده است. شکل ۱ مهار رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا روی پلی‌یورتان را، که به وسیله محلول سدیم هیپوکلریت انجام گرفته است بخوبی نشان می‌دهد. شکلهای ۷ و ۸ نیز نشان می‌دهند که در نمونه مربوط به اثر مهارکنندگی محلول سدیم هیپوکلریت(ppm ۱۶۰۰) ، افزایش جذب در کلیه نواحی ساختار مولکولی پلی‌یورتان وجود دارد. بنابراین، برای بررسی اثر مهارکنندگی این عامل به پژوهشهای بیشتر و دستگاههای مجهزتر و روشهای دیگر اعلاوه بر طیف سنجی FTIR) نیاز است.

نتایج نشان می‌دهد که اثر مهارکنندگی محلولهای۷۶۷۹ppm آهن(III) کلرید و ۵۰۰۰۰ppm سدیم بی کربنات بر رشد باکتریهای مورد آزمایش روی پلی‌یورتان تقریبا کامل است. پوشاندن پلی‌یورتان به‌وسیله محلولهای یادشده از طریق مکانیسمهای زیر از رشد باکتریها روی پلیمر جلوگیری بعمل می‌آورد:

- جلوگیری از چسبندگی باکتریها به پلی‌یورتان.
- جلوگیری از عمل آنزیمهای تجزیه‌کننده ساختار شیمیایی پلیمر از طریق غیر فعال کردن این آنزیمها و
- تخریب دیواره سلولی و غشای سیتوپلاسمی باکتری.

غلظت بالای آهن، کاهش تولید توکسین A ، آلکالین پروتئاز، الاستاز و رنگدانه‌های غیرپروتئینی فلورسئین و پیوسیانین، را در سودوموناس آئروژینوزا سبب می‌شود[۲۱].

محلول سدیم بی کربنات به‌عنوان یک عامل باکتری کش قلیایی عمل کرده و با استفاده از یونهای OH^- ، تخریب دیواره سلولی و غشای سیتوپلاسمی باکتری را سبب می‌شود.

نتیجه گیری

نتایج بررسیهای انجام شده نشان می‌دهد که اثر مهارکنندگی پلی‌یورتان‌دارای آهن(II) سولفات بر رشد باکتریهای‌میکروکوکوس لتوس و کورینه باکتریوم فلاوی سنس تقریبا بطور کامل است. درضمن، این عامل قادر است رشد باکتری سودوموناس آئروژینوزا را نیز تا حدودی مهار کند. اما، بطورکلی اثر مهارکنندگی این عامل برروشد باکتریهای مورد آزمایش روی پلی‌یورتان کمتر از سایر عوامل است.

مکانیسم اثر باکتری کشی آهن(II) سولفات از طریق مداخله در واکنشهای آنزیمی سلول باکتری اعمال می‌شود. این عامل در ترکیب با ماتریس، تنها در نقاطی که در سطح پلیمر وجود دارد

www.SID.ir

قادر است از چسبندگی باکتری به سطح پلیمر جلوگیری کند. همچنین، به‌علت پیوند شدن با پلیمر قادر نیست وارد سلول شود، بلکه مکانیسم اثر باکتری‌کشی خود را تنها از طریق واکنش با آنزیمهای خارج سلول، آن هم در نقاطی که در سطح پلیمر وجود دارد اعمال می‌کند. دلایل احتمالی یادشده تا حدودی می‌تواند عدم مهارکنندگی این عامل را، باوجود غلظت زیاد (باکتری کشی برای کلیه باکتریهای مورد آزمایش)، درمورد بعضی از باکتریهای آزمایش‌شده توجیه کند.

با وجود اینکه در این پژوهش برای تهیه نمونه‌ای که بتوان به‌وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی چسبندگی باکتری را به پلی‌یورتان، به‌عنوان شاهدی بر عدم چسبندگی آن در مجاورت عوامل فیزیکی یا شیمیایی، مشاهده کرد آزمایشهای زیاد و مختلفی انجام گرفت، اما متأسفانه به‌علت اثر مواد تثبیت کننده و مواد دیگر مورد استفاده در مراحل مختلف فرایند، تهیه نمونه برای مشاهده با میکروسکوپ الکترون پویشی و مطالعه روی پلیمر و همچنین روی چسبندگی باکتری، این آزمایشها نتیجه بخش نبود (شکل ۹). بنابراین، درصورت استفاده از روشی که در آن ضمن آماده‌سازی نمونه برای مشاهده با میکروسکوپ الکترون پویشی چسبندگی باکتری به پلیمر حفظ شود، روش میکروسکوپ الکترون پویشی یکی از بهترین روشها برای ارزیابی اثر بازدارندگی عوامل فیزیکی یا شیمیایی مختلف بر چسبندگی باکتری به پلیمر خواهد بود.

Archive of SID

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از همکاری مرکز تحقیقات مهندسی جهاد سازندگی تهران در تهیه طیفهای زیر قرمز قدردانی می شود.

مراجع

1. Gajewski V., Uniroyal Chenucal.; *Chemical degradation of polyurethane;* 1990.
2. Hawkins. W.L; *Polymer Stabilization*; USA, Part Biological Stability of Polymers , 278-393, 1972.
3. Aminabhavi T.M. and Balundgi R.H., "A Review on Biodegradable Plastics" *Polym. Plast. Technol. Eng.;* **29,** 3, 235, 1990.
4. Peters G., "New Considerations in the Pathogenesis of Coagulase-negative Staphylococcal Forein Body Infections" *J. Antimicrob Chemother* ; **21,** 139,48, 1988.
5. Anderson M. J., Hiltener A., Wiggins M. J., Schubert M. A., Collier T. O., John Kao W. and Mathur A. B., "Recent Advances in Biomedical Polyurethane Biostability and Biodegradation" *Polym. Inter.*; **46**, 3, 163-71, 1998.
6. کسری کرمانشاهی روحا، صهبائی زهره، "پایدار نمودن نوعی پلیمر یورتان در برابر تخریب زیستی باکتریایی"، دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم، گروه زیست شناسی، بخش میکروبیولوژی، ۱۳۷۳.
7. Anshu B. M., Collier T.O., John Kao W., Wiggins M., Schubert M.A., Hiltner A. and Anderson M.J., "In Vivo Biocompatibility and Biostability of Modified Polyurethanes" *J. Biomedical Research*; **36**, 2, 246-57, 1997.
8. Wiggins M. J., wilkoff B., Anderson M. J. and Hiltner A., "Biodegradation of Polyether Polyurethane Inner Insulation in Bipolar Pacemaker Leads" *J. Biomedical Materials Research* ; **58**, 3, 302-7, 2001.
9. Bailey and scott's; *Diagnostic Microbiology;* 10th ed., Sahm D.F. and Weissfeld A.S. (Eds.), Mosby, USA, 1998.
10. Skoog D. A., West D. M. and James H. F.; *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 7th ed., Philadelphia, PA: Saunders College, 1995.
11. Pathirana R.A. and Seal K.J., "Studies on Polyurethane Deteriorating Fungi I. Part 3. Physicomechanical and Weight Changes During Fungal Deterioration" *Inter. Biodeterioration;* **21**, 1, 41-9, 1985.
12. Price D.L, Sawant A.D.and Ahearn D.G. "Activity of an Insoluble Antimicrobial Quaternary Amine Complex in Plastics" *J. Ind. Microbiol.;* **8**, 82-90, 1991.
13. Klopffer W.,"Polymers/Properties and Applications 7"; *Introduction to polymer Spectroscopy*; Springer, Verlag Berlin Heidelbery, New York, Germany, 1984.

www.SID.ir

۱۴. کسری کرمانشاهی‌روحا، نایب مهرناز ، "جداسازی و شناسایی باکتریهای مؤثر برروی پلیمرپلی‌یورتان و تأثیر آنها برروی پلیمرهای مشابه سالم" دانشگاه اصفهان، دانشکده علوم، گروه زیست‌شناسی، بخش میکروبیولوژی، ۱۳۷۰.

15. Sawyer L. C. and Grubb D. T.; *Polymer Microscopy*, USA, Chapman and Hall, Cambridgee, 1987.

16. Martinez-Martinez L., Pascual A. and Perea E. J., "Kinetics of Adherence of Mucoid and Non-mucoid Pseudomonas aeruginosa to Plastic Catheters" *J. Medical Microbiology*; **34**, 7-12, 1991.

17. Peters G., Locci R. and Pulverer G., "Adherence and Grrowth of Coagulas-negative Staphylococci on Surface of Intervenous Catheters" *J. Infection Diseases;* **196**, 4, 1982.

18. Filip Z., "Decomposition of Polyurethane in a Garbage Landfill Leakage Water and by Soil Microorganism" *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotech.* ; **5**, 225-31, 1978.

19. Martens R., Domsch K.H., "Microbial Degradation of Polyurethane Foams and Isocyanate Based Polyureas in Different Media" *Water, Air and Soil Pollution*; **15**, 503-9, 1981.

20. Pathirana R.A. and Seal K.J., "Studies on Polyurethane Deteriorating Fungi, 4. A Note on the Spectro-chemical Changes During Fungal Deterioration" *Inter. Biodeterioration*; **21**, 2, 1985

21. Pamela A. S.Charles D. C.and Barbara H. I., "Pseudomonas aeruginosa Mutants Altered in their Sensitivity to the Effect of Iron on Toxic A or Elustase Yields" *J. Bacteriology Aug;* 783-81, 1982.

Archive of SID

www.SID.ir