

Anti-Bacterial Microgel Synthesis: Sonochemical Modification of Carbopol for Hygienic Applications

Aghil Asadi¹, Mohsen Najafi^{1*}, Hossien Bouhnedi², and Mehdi Haji Bagherian¹

1. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box: 37195-1519, Qom, Iran
2. Department of Adhesive and Resin, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 16 August 2020, accepted: 18 December 2020

ABSTRACT

Hypothesis: The volume of studies conducted on biopolymeric materials emphasizes the high-consumption of polymers in biomaterial fields, especially in cosmetics industry which must be resistant to different kinds of microorganisms and bacteria. Polymers in this category include acrylate polymers, which are generally made by precipitation polymerization. Carbopol is a brand of acrylic polymer, based on poly(acrylic acid). This polymer is highly used as thickening and gelling agents for its rheological features. By chemically induced antimicrobial agents into the carbopol structure, microgels of inherently antimicrobial properties are obtained with effective applications in personal and public health applications, including combating and controlling corona epidemics (Covid 19).

Methods: In this study, it has been tried to improve the antibacterial nature of Carbopol by its bonding and surface modification with different amounts of cationic monomer acryloyl oxyethyl trimethyl ammonium chloride (A.Etac). In this work, for the first time, we attempted to modify the surface of carbopol by ultrasound. We also studied the swelling rate of the sample before and after surface modification in aqueous, alcoholic and salt solutions. Infrared spectroscopy (IR), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive X-Ray analysis (SEM-EDX), antibacterial, rheometry and swelling tests were used to evaluate the chemical surface modification of Carbopol microparticles to achieve the stated goals. Antibacterial properties of the samples were evaluated by gram-negative bacteria (*E. coli*) and gram-positive bacteria (*S. aureus*) by plate count agar method.

Findings: Experimental results showed that the modified carbopol was significantly resistant to the bacteria. It should be noted that the samples showed more resistance to gram-positive bacteria than gram-negative bacteria. The results of rheological analysis also showed that the gel strength significantly increased after surface chemical modification. In addition, modified samples showed higher swelling in water and biological media (0.9% brine)

Keywords:

carbopol,
trimethyl ammonium chloride
(methacryloyloxyethyl),
surface modification,
antibacterial properties,
ultrasonic waves

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: najafi.m@qut.ac.ir

Please cite this article using:

Asadi A., Najafi M., Bouhnedi H., and Haji Bagherian M., Anti-Bacterial Microgel Synthesis: Sonochemical Modification of Carbopol for Hygienic Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 525-535, 2020.

سنتر میکروژل ضدباکتریایی: اصلاح صوت شیمیایی کربوپل برای کاربردهای بهداشتی

قابل دسترس در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و سوم، شماره ۶

صفحه ۵۳۵-۵۲۵، ۱۳۹۹

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2020.1779

عقیل اسدی^۱، محسن نجفی^{۱*}، حسین بوهندی^۲، مهدی حاجی باقریان^۱

۱- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه چسب و رزین، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

دریافت: ۱۳۹۹/۵/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۹/۹/۲۸

چکیده

فرضیه: پلیمرهای پرکاربرد در حوزه زیست پزشکی و به ویژه صنعت آرایشی و بهداشتی باید در برابر انواع مختلف میکروارگانیسم‌ها و باکتری‌ها مقاوم باشند. پلیمرها در این دسته بندی شامل پلیمرهای آکریلاتی هستند که به طور کلی از پلیمر شدن رسوبی تهیه می‌شوند. کربوپل نام تجاری پلیمری آکریلاتی بر پایه پلی (آکریلیک اسید) است. این پلیمر کاربرد گسترده‌ای به عنوان عامل غلظت دهنده و ژل کننده در خواص رئولوژیکی دارد. با القای شیمیایی عامل ضد میکروبی به ساختار کربوپل، میکروژلهایی با خواص ذاتی ضد میکروبی به دست می‌آیند که در مصارف بهداشت فردی و عمومی از جمله مبارزه و کنترل بیماری همه گیر کرونا (کوید ۱۹) کاربردهای مؤثری دارند.

روش‌ها: در این پژوهش سعی شده است تا با پیوند زنی و اصلاح سطحی کربوپل با مقادیر مختلف مونومر کاتیونی آکریلوئیل اکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلرید (A.Etac)، ماهیت ضدباکتریایی آن به مقدار زیادی بهبود یابد. در این مطالعه، اصلاح سطحی کربوپل برای اولین بار با امواج فراصوت انجام شد. همچنین، مقدار تورم نمونه پیش و پس از اصلاح نیز در محلول‌های آبی، الکلی و نمکی بررسی شد. برای ارزیابی موفقیت در اصلاح شیمیایی میکروذرات کربوپل از طیف‌نمایی زیرقرمز (IR)، میکروسکوپی الکترون پویشی با پاشنده انرژی پرتو X (SEM-EDX) و نیز آزمون‌های باکتریایی، رئومتري و تورمی استفاده شد. ماهیت ضدباکتریایی نمونه‌ها در برابر باکتری‌های گرم منفی (*E. coli*) و گرم مثبت (*S. aureu*) با روش ارزیابی خواص ضدباکتریایی بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج تجربی نشان داد، کربوپل اصلاح شده به مقدار بسیار شایان توجهی در برابر باکتری مقاوم شده است. گفتنی است، نمونه‌ها در برابر باکتری‌های گرم مثبت نسبت به باکتری‌های گرم منفی مقاومت بیشتری نشان دادند. نتایج آزمون رئولوژیکی نیز نشان داد، پس از اصلاح شیمیایی سطحی، استحکام ژل حاصل به مقدار شایان توجهی افزایش یافته است. همچنین نمونه‌های اصلاح شده، مقدار تورم بیشتری را در محیط آبی و زیستی (محلول آب نمک ۰/۰۹٪) نشان دادند.

واژه‌های کلیدی

کربوپل،

آکریلوئیل اکسی اتیل تری متیل

آمونیم کلرید،

اصلاح سطح،

خواص ضدباکتریایی،

امواج فراصوت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

najafi.m@qut.ac.ir

مقدمه

پلیمرهای آب دوست شبکه‌ای شده در آب حل ناپذیر هستند و تا مرز حل شدن پیش می‌روند، اما حل نمی‌شوند. دلیل حل ناپذیری این پلیمرها وجود اتصال‌های عرضی در ساختار آنهاست. در این پلیمرها قابلیت جذب آب تا چند برابر وزن آنها وجود دارد [۱]. مولکول‌های پلیمر بسیار بزرگ‌تر از مولکول‌های آب هستند، بنابراین نفوذ به آهستگی انجام می‌شود [۲]. روند جذب آب تا رسیدن به تورم نهایی ادامه می‌یابد. در این شرایط با از بین رفتن اختلاف پتانسیل شیمیایی میان دو فاز که نیروی محرکه برای فرایند تورم است، جذب آب به بیشترین مقدار ممکن می‌رسد [۳]. ژل‌های آلی، شبکه‌های درشت مولکول با قابلیت جذب حلال‌های آلی قطبی و غیرقطبی هستند که به دلیل وجود اتصال‌های عرضی، در این نوع حلال‌ها حل نمی‌شوند [۴]. برهم‌کنش‌های کشسان، عامل تشکیل شبکه پلیمری ژل‌های آلی هستند [۵]. عوامل شبکه‌ساز شیمیایی به‌طور عمده در ساختار ژل‌های آلی پلیمری استفاده می‌شوند که موجب حفظ شکل جامد ژل هنگام گرمادهی می‌شود [۶]. میکروژل‌ها، میکروذرات پلیمرهای شبکه‌ای شده درون مولکولی و بین مولکولی هستند که در حلال‌های مناسب متورم می‌شوند. میکروژل‌ها بر اساس سازوکارهای شبکه‌ای کردن به دو دسته میکروژل‌های شبکه‌ای شده فیزیکی و شیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. میکروژل‌های شبکه‌ای شده فیزیکی از راه برهم‌کنش‌های غیرکوالانسی میان زنجیرهای پلیمری به‌وجود می‌آیند (مانند پیوندهای هیدروژنی، درهم‌گیری‌های زنجیر و برهم‌کنش‌های یونی)، در حالی که میکروژل‌های شبکه‌ای شده شیمیایی، از اتصال‌های عرضی به‌وسیله پیوندهای کوالانسی ایجاد می‌شوند [۷]. همچنین، ژل‌های پلیمری بر اساس ماهیت مولکولی به دو گروه با وزن مولکولی کم و زیاد مانند پلیمرها دسته‌بندی می‌شوند [۸]. کربوپل‌ها ذرات بسیار ریز و سفیدرنگ با وزن مولکولی بسیار زیاد و قابلیت تورم در آب و حلال‌های آلی هستند. کربوپل به‌عنوان غلظت‌دهنده، عامل ژل‌کننده و کنترل‌کننده رهایش دارو کاربرد فراوان دارد. از کاربردهای این ماده می‌توان در تولید محصولات بهداشتی مانند شامپو و مایعات ضد عفونی‌کننده و استفاده در مواد خام آرایشی، خمیردندان و ژل‌های الکلی اشاره کرد [۹]. غلظت‌دهنده‌ها نقش مهمی را در رفتار رئولوژیکی سیال‌ها ایفا می‌کنند. غلظت‌دهنده‌ها، موادی هستند که مقادیر کم آن‌ها در یک محلول، گرانیوی را به‌مقدار زیادی افزایش می‌دهد [۱۰]. قدرت غلظت‌دهندگی پلیمرهای مختلف، متفاوت است. به‌عنوان مثال، پلی(وینیل الکل) نسبت به پلی(اتیلن اکسید) با وزن مولکولی یکسان، گرانیوی کمتری در حل‌پذیری ایجاد می‌کند [۱۱]. کربوپل‌ها خاصیت غلظت‌دهندگی زیاد دارند که با دو سازوکار

به‌وقوع می‌پیوندد. عمومی‌ترین حالت، پخش شدن این پلیمر در حلالی آبی و خشتی شدن آن است. در این حالت پلیمر به‌سرعت متورم‌شده و محلول حالت ژلاتینی پیدا می‌کند. دومین حالت زمانی است که کربوپل در حلالی غیرآبی و قطبی پخش شود. در این حالت، گروه دهنده هیدروکسیل موجود در سامانه با ایجاد پیوند هیدروژنی سبب تورم پلیمر می‌شود [۱۲].

گروه‌های کاتیونی مانند ترکیبات آمونیوم چهارتایی و فسفونیوم‌ها عوامل ضد میکروبی به‌شمار می‌آیند. جاذبه الکتروستاتیک میان بار مثبت کاتیون‌ها و بار منفی دیواره سلولی باکتری‌ها موجب جذب و برهم‌کنش باکتری‌ها با ترکیبات کاتیونی می‌شود [۱۳]. اثر میکروبی‌کشی آمونیوم‌های چهارتایی به جرم مولکولی، گروه آنیونی متصل به زنجیر آلکیلی و نیز طول زنجیر آلکیلی وابسته است. این عوامل مقدار نفوذپذیری به دیواره سلولی و غشای سیتوپلاسمی را کنترل می‌کنند. آنیون همراه آمونیوم معمولاً هالوژن‌ها هستند [۱۴]. اصولاً از ویژگی‌های برجسته‌ای که استفاده از ترکیبات چهارتایی را روز به روز بیشتر می‌کند، قابلیت قرارگرفتن این گروه‌ها به‌صورت پایدار روی بسترهای مختلف از جمله زنجیرهای پلیمری و جلوگیری از آزاد شدن آن‌ها به محیط است [۱۵]. Blank و همکاران [۱۶] با اتصال کوالانسی سیلان دارای گروه چهارتایی آمونیوم که ماهیت ضدباکتریایی دارد، به ابرجاذب پلیمری آماده، ابرجاذبی با خواص ضدباکتریایی تهیه کردند. Mohamed و همکاران [۱۷] ابرجاذب‌هایی بر پایه کربوکسی‌متیل کیتوسان ساختند و مشخص شد، هیدروژل سنتزی فعالیت ضدباکتریایی بیشتری نسبت به کربوکسی‌متیل کیتوسان نشان می‌دهد. Kokkarachedu و همکاران [۱۸] هیدروژل‌های بر پایه کربوپل و آکریل آمید تهیه کردند و با بارگذاری نانوذرات معدنی در ساختار شبکه‌ای هیدروژل و کاهش نانوذرات طی فرایند دوست‌دار محیط‌زیست، ماهیت ضدباکتریایی به آن بخشیدند. در مقاله دیگری Gownolla و همکاران [۱۹] هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی با شکل‌شناسی هسته-پوسته ضدباکتریایی بر پایه کربوپل را برای کاربردهای زیست‌پزشکی سنتز کردند. در مطالعات اخیر به خواص بالقوه کربوپل و کربوپل اصلاح‌شده برای کاربردهای زیست‌پزشکی اشاره شده است.

در این پژوهش، برای اولین بار با استفاده از مونومر کاتیونی، اصلاح سطحی روی کربوپل انجام شده است. با استفاده از کوپلیمر شدن و پیوندزنی مونومر بر سطح کربوپل، مقاومت ضدباکتریایی آن، برای نخستین بار، به‌مقدار شایان توجهی افزایش داده شد. همچنین با بررسی آزمون رتومتری بهبود در استحکام ژل‌های اصلاح‌شده مشاهده شد. در نهایت، رفتار تورمی نمونه‌ها در محلول‌های آبی و زیستی بررسی شد.

تجربی

مجاورت آغازگر آمونیوم پرسولفات، محلول اصلاحی در نبود کربوپل تحت پلیمرشدن محلولی قرار داده شد، رسوب خاصی مشاهده نشد که تأییدی بر تشکیل نشدن محصولات جانبی بود.

مواد

کربومر-کربوپل ۹۴۰ (carbopol 940) از شرکت Lubrizol آمریکا خریداری شد. عامل اصلاح سطح کربوپل، مونومر کاتیونی ۲-آکریلوئیل اکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلرید از چین تهیه و خالص سازی شد. آغازگر ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه و پس از خالص سازی با روش بلورن دو باره در اتانول به کار گرفته شد. از استون صنعتی برای ساخت محلول اصلاحی و از اتانول تهیه شده از شرکت Merck برای بررسی های تورمی استفاده شد.

دستگاه ها

برای اصلاح سطح میکروذرات کربوپل از دستگاه همگن ساز فراصوتی مدل UHP-400 با توان ۴۰۰ W ساخت شرکت توسعه فناوری فراصوت ایران استفاده شد. طیف سنج FTIR مدل Vortex 95 ساخت شرکت BRUKER آلمان به کار گرفته شد. برای بررسی تغییرات ساختار شیمیایی در سطح ذرات کربوپل از ATR (Miracle, Diamond, 10°) استفاده شد. سطح ذرات سوپر جاذب به کمک میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل VEGA-TESCAN:BRNO ساخت جمهوری چک بررسی شد. نگاشت عنصری موجود در سطح (EDX) به کمک پاشنده انرژی پرتو X با دستگاه INCA Penta، ساخت شرکت Oxford انگلستان انجام شد. آزمون رئومتری با رئومتر مدل Physica MCR 301 ساخت شرکت Anton Paar اتریش انجام شد.

روش ها

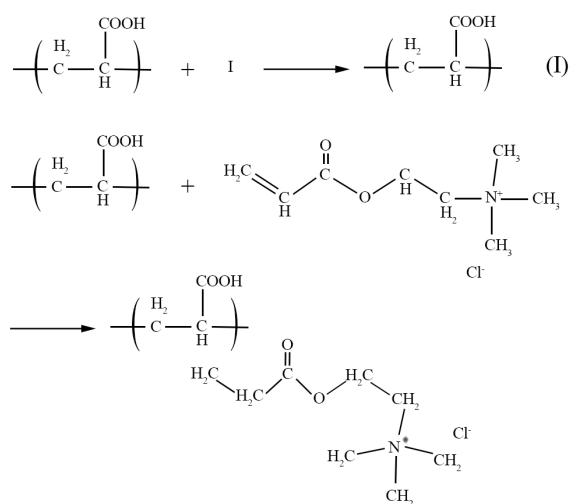
اصلاح سطحی میکروذرات کربوپل در محیط پلیمرشدن پراکنشی- محلولی (کربوپل در محیط واکنش پراکنده شده ولی مونومر و آغازگر در محیط واکنش حل می شوند) با دستگاه فراصوت انجام شد. بدین ترتیب که محلول واکنش دو مرتبه و هر بار به مدت ۲ min با فاصله زمانی اندک، تحت همگن ساز فراصوتی قرار داده شد. عامل متغیر در فرایند اصلاح سطحی، مقادیر متفاوت مونومر کاتیونی در محلول اصلاح کننده بود. بدین منظور، ابتدا کربوپل در استون با نسبت جرمی ۱ به ۴ پراکنده شد. سپس، مقادیر متفاوتی از مونومر به همراه AIBN (به مقدار ۱% کربوپل) به محلول آن ها اضافه شد. در ادامه، محلول حاصل همگن سازی و سپس به مدت ۱ h در دمای ۱۰۰°C خشک شد. برای بررسی وقوع واکنش های جانبی و تولید ناخالصی ها در

سازوکار انجام واکنش

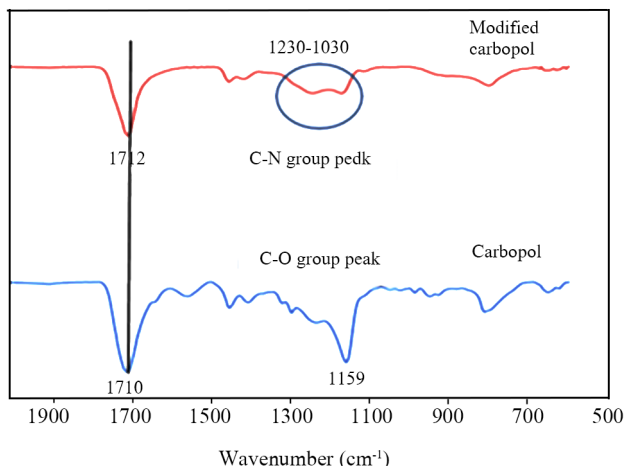
اصلاح سطحی شیمیایی و پیوندزنی مونومر پلی آمفولیتی ۲-آکریلوئیل اکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلرید بر سطح کربوپل، از پلیمرشدن رادیکالی با روش فراصوتی انجام شد. طرح ۱ ساختار شیمیایی مونومر و میکروژل های اصلاح شده را نشان می دهد. آغازگر AIBN در اثر انرژی ایجاد شده با فراصوت فعال و رادیکال تولید شد. واکنش تجزیه آغازگر در دمای محیط (۲۵°C) و با پدیده حفره زایی به وقوع می پیوندد. رادیکال های ایجاد شده سبب جدا شدن هیدروژن های گروه کربوکسیلیک اسید موجود در کربوپل می شوند و آن را رادیکالی می کنند. از این راه مونومر A.Etac به موقعیت فعال در سطح کربوپل حمله می کند و پیوندزده می شود.

اندازه گیری تورمی

روش مرکزگریزی برای سنجش ظرفیت تورم تعادلی (آزاد) نمونه های تهیه شده به کار گرفته شد. بدین منظور، مقدار ۰/۲ g نمونه های مختلف در معرض ۴۰ g حلال های متفاوت نظیر آب مقطر، اتانول و آب نمک قرار داده شدند. برای به دست آوردن مقدار تورم تعادلی، به نمونه ها ۲ h زمان داده شد تا متورم شوند. پس از آن، نمونه ها درون دستگاه مرکزگریز با سرعت ۵۰۰۰ rpm به مدت ۵ min قرار گرفتند.



طرح ۱- ساختار شیمیایی مونومرها و میکروژل های اصلاح شده.
Scheme 1. Chemical structure of monomers and modified microgels.



شکل ۱- طیف‌های ATR-FTIR کربوپل و کربوپل اصلاح شده با مونومر کاتیونی.

Fig. 1. ATR-FTIR Spectra of carbopol and modified carbopol with cationic monomer.

میکروسکوپی الکترونی پویشی با پاشنده انرژی پرتو X (SEM-EDX)

آزمون پاشنده انرژی پرتو X (EDX) روشی برای تشخیص عناصر شیمیایی یک نمونه به کار گرفته می‌شود. این روش بر اساس مطالعه پرتو X تولیدی بر اثر برهم‌کنش میان پرتو الکترونی و نمونه آزمونی است. به‌طور کلی، این آزمون بر این اصل بوده که هر عنصر دارای ساختار اتمی منحصر به فرد است و این ساختار مجموعه منحصر به فردی از پیک‌ها را در طیف پرتو X آن ایجاد می‌کند. با این آزمون وجود عنصرهای اکسیژن، کربن، نیتروژن و کلر در نمونه اصلاح سطحی شده و نشده کربوپل بررسی شد. همچنین با آزمون SEM شکل‌شناسی سطح و اندازه ذرات کربوپل پیش و پس از اصلاح سطحی بررسی شد. نتایج این آزمون‌ها در **جدول ۱** و **شکل ۲** آمده است.

مطابق نتایج تجزیه عنصری سطحی (EDX) در جدول ۱ و بررسی ترکیب درصد اجزا، عنصرهای کلر و نیتروژن در کربوپل وجود ندارد، در حالی که در ساختار کربوپل اصلاح شده با مقادیر ۲۵ و ۷۵٪ وزنی A.Etac عناصر کلر و نیتروژن وجود دارند که تأییدکننده پیوند خوردگی مونومر کاتیونی بر سطح ذرات کربوپل است. بررسی شکل‌شناسی میکروذرات کربوپل پیش و پس از اصلاح نیز نشان می‌دهد، با افزایش غلظت مونومر در محلول اصلاحی، اندازه ذرات کربوپل افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر غلظت مونومر کاتیونی در محلول اصلاحی نشان داد، افزایش اندازه ذرات نمونه سنتزی تا حدودی از طبقه‌بندی میکروژل خارج می‌شود که مطلوب نیست. با نگاهی به عکس‌های SEM دیده می‌شود، در مقادیر ۲۵٪ وزنی

مقدار تورم نمونه‌ها (Q) از معادله (۱) به دست آمد:

$$Q(\text{g/g}) = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad (1)$$

در این معادله، M_1 و M_2 به ترتیب وزن حالت خشک و متورم نمونه‌ها هستند.

ارزیابی ضدباکتریایی

از دو باکتری گرم منفی *E. coli* و گرم مثبت *S. aureus* غلظت نیم‌مک فارلند ($10^8 \times 1/5$ CFU/ml) تهیه و سپس رقیق‌سازی شد. $100 \mu\text{L}$ از مایع پیش از تلقیح با نمونه، به مدت ۲۴ h در محیط کشت آبگوشت مغذی (nutrient broth) تماس داده شدند. سپس، از محیط کشت مایع دارای باکتری که به مدت یک روز در مجاورت نمونه قرار داشت، 1 mL برداشته و در 9 mL آب دوبار تقطیرشده، رقیق شد. رقیق‌سازی بار دیگر با نسبت ۱:۱۰ انجام شد. در نهایت، $100 \mu\text{L}$ محلول رقیق شده نهایی در محیط کشت آگار مغذی (nutrient agar) کشت جامد داده شد. پس از ۲۴ h تعداد کلونی‌های رشد کرده بررسی شدند.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (ATR-FTIR)

بررسی پیوند خوردگی مونومر بر سطح کربوپل به کمک طیف‌سنجی ATR-FTIR انجام شد. طیف ATR-FTIR در گستره عددهای موجی $4000-600 \text{ cm}^{-1}$ تهیه شد. برای ارزیابی نمونه‌ها، نوارهای جذبی کربوپل و کربوپل اصلاح شده با مونومر A.ETAC بررسی شدند. در **شکل ۱** طیف مربوط به نمونه‌های کربوپل و کربوپل اصلاح شده با مونومر کاتیونی آمده است. بررسی نوارهای جذبی ATR کربوپل و کربوپل اصلاح شده حاکی از ظهور، تضعیف یا مضاعف شدن برخی پیک‌هاست. طیف کربوپل پیک‌های بارزی را در 1715 ، 1159 و 813 cm^{-1} نشان داد که با ارتعاش‌های کربوپل در مقالات پیشین مطابقت داشت و مهم‌ترین آن‌ها مربوط به گروه کربوکسیلیک اسید بود که در 1710 cm^{-1} ظاهر شد. کربوپل اصلاح شده نیز پیک‌های مشابهی را نشان داد با این تفاوت که در حد فاصل عددهای موجی $1300-1100 \text{ cm}^{-1}$ پیک‌ها پهن و از شدت آن‌ها کم شده بود که به گروه RICOOR_2 گروه استری موجود در ساختار پلی (A.Etac) مربوط بوده و تأییدی بر وقوع انجام واکنش است [۱۸].

جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری نمونه‌های کربوپل اصلاح شده و نشده.

Table 1. Elemental analysis results of modified and unmodified carbopol samples.

Samples	Carbon (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)	Chlorine (%)
Carbopol	57.28	42.72	-	-
Carbopol with 25wt% A.Etac	60.35	27.06	8.98	3.61
Carbopol with 75wt% A.Etac	67.8	19.83	10.28	2.11

کاتیونی در محلول اصلاحی بهبود چشمگیری دارد. این داده از این نظر مهم است که کربوپل در حلال‌های زیستی جذب کمی دارد. این شاخص، ضعف عمده مواد نام‌برده بوده و سبب محدودیت کاربرد آن‌ها شده است.

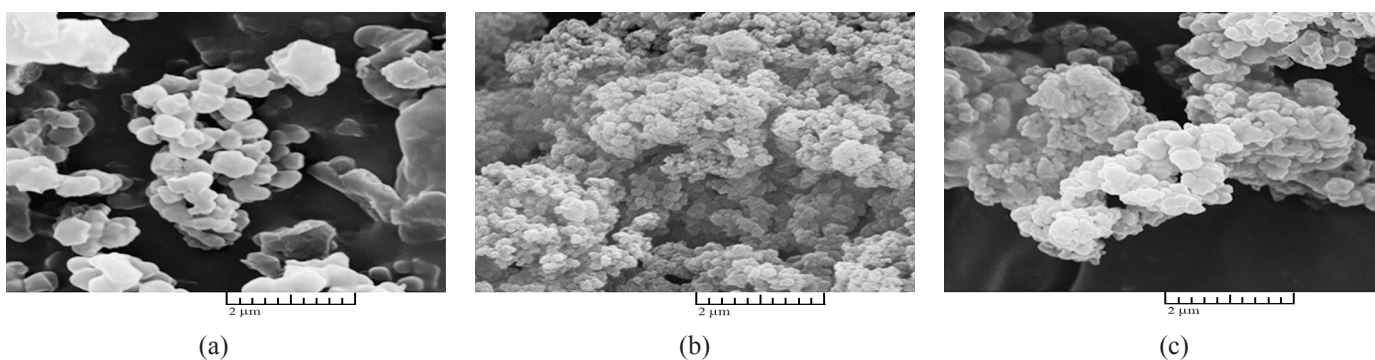
کربومر-کربوپل ۹۸۰ میکروژل‌های تجاری وینیلی هستند که قابلیت تورم در حلال‌هایی نظیر آب و اتانول را دارند. قابلیت تورم به ماهیت و ویژگی‌های شیمی فیزیکی و ترمودینامیکی حلال و کربوپل بستگی دارد و از سازوکارهای ساده‌ای پیروی می‌کند و آن‌ها را جزو غلظت‌دهنده‌ها و بهبوددهنده‌های رئولوژیکی بهداشتی پرکاربرد قرار می‌دهد. این ماهیت میکروژل‌ها از طریق سازوکارهایی مانند پخش شدن کربوپل در حلال بسیار قطبی نظیر آب و خنثی‌سازی آن با باز قوی نظیر NaOH اتفاق می‌افتد و محلولی کاملاً ژلاتینی و شفاف به دست می‌دهد.

سازوکار دیگر تورم کربوپل زمانی است که این پلیمر در معرض حلال‌هایی قرار می‌گیرد که گروه‌هایی مانند هیدروکسیل داشته و قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی با گروه کربوکسیل کربوپل را دارند. از لحاظ ترمودینامیکی، برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه‌های کربوکسیلی کربوپل و گروه‌هایی که قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی با حلال دارند، سبب کاهش انرژی و افزایش آنتروپی سامانه می‌شود و در نهایت با کاهش انرژی آزاد گیبس در جهت حلال‌پذیری کربوپل

مونومر A.Etac در محلول اصلاحی، اندازه ذرات کربوپل حفظ شده اما به دلیل افزایش گروه‌های فعال سطحی پدیده کلوخگی رخ داده است. در عکس‌های SEM نمونه اصلاح شده با ۷۵٪ وزنی مونومر کاتیونی هیچ‌گونه کلوخگی دیده نمی‌شود. زیرا، اندازه ذرات کربوپل تا حدودی افزایش یافته و اثر برهم‌کنش‌ها کمتر شده است. این موضوع نشان می‌دهد، مقدار بهینه مونومر در محلول اصلاح سطحی ۷۵٪ وزنی است [۱۸].

اندازه‌گیری‌های تورمی

در جدول ۲ نتایج بررسی‌های تورمی نمونه‌ها در حلال آمده است. بر اساس داده‌ها مشخص شد، مقدار تورم نمونه‌ها در اتانول به‌عنوان نماینده حلال‌های آلی، در میکروژل اصلاح شده به‌طور کلی کاهش یافته است. این کاهش با افزایش غلظت مونومر شدت بیشتری نشان می‌دهد تا جایی که در ۵ g مونومر در محلول اصلاحی، تقریباً هیچ جذبی نشان نمی‌دهد. بررسی تورم نمونه در محیط آب مقطر و آب نمک نیز حاکی از مقدار بهینه‌ای از غلظت مونومر در فرایند اصلاح سطحی است که در آن بهبود شایان توجهی در مقدار جذب دیده می‌شود و پس از آن جذب روندی کاهشی نشان می‌دهد. نکته شایان توجه در این نمودار مقدار جذب کربوپل در آب نمک به‌عنوان نماینده سیال‌های زیستی است که در غلظت ۷۵٪ وزنی مونومر



شکل ۲- ریزنگارهای SEM: (a) کربوپل، (b) کربوپل اصلاح شده با ۲۵٪ وزنی A.Etac و (c) کربوپل اصلاح شده با ۷۵٪ وزنی A.Etac.
Fig. 2. SEM micrographs of: (a) carbopol (b) modified carbopol with 25 wt% A.Etac, and (c) modified carbopol with 75% A.Etac

جدول ۲- مقدار جذب کربوپول و نمونه‌های اصلاح شده آن در حلال‌های مختلف.

Table 2. The rate of absorption of carbopol and its modified samples in different solvents.

Samples	Distilled water (g/g)	Brine (g/g)	Ethanol (g/g)
Carbopol	63 ± 1.5	17 ± 0.5	30 ± 1
Carbopol with %25 wt A.Etac	133 ± 3	23 ± 0.5	7 ± 0.25
Carbopol with %75 wt A.Etac	82 ± 2	37 ± 0.75	3 ± 0.01
Carbopol with %100 wt A.Etac	70 ± 1.75	10 ± 0.2	1.5 ± 0.05

۳۰ g/g در اتانول دیده می‌شود. اصلاح سطحی کربوپول با مقدارهای مختلف مونومر کاتیونی و بررسی مقدار جذب الکل مطابق جدول ۲ حاکی از کاهش شدید مقدار جذب کربوپول اصلاح شده با مقدارهای مختلف مونومر کاتیونی است، به‌طور که در نمونه‌های اصلاحی دارای ۴۰، ۶۰ و ۱۰۰٪ وزنی مونومر تقریباً صفر درصد جذب نشان دادند. این موضوع احتمالاً منشأ فیزیکی دارد و ناشی از کاهش سطح تماس و اندازه ذرات میکروژل‌های اصلاح شده با مقادیر بیشتر مونومر کاتیونی است. همچنین، ثابت دی‌الکتریک اتانول در مقایسه با حلالی مانند آب که ثابت دی‌الکتریک ۸۰ دارد، بسیار کم است. با پیوندزدن poly(A.Etac) بر سطح کربوپول تعداد گروه‌های کربوکسیلی در دسترس برای برقراری پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسیل اتانول کاهش می‌یابد و حتی در اثر ایجاد درهم‌گیری‌های فیزیکی زنجیرهای بلند هوموپلیمر کاتیونی پوشیده می‌شوند. از سایر دلایل می‌توان به افزایش شدید غلظت یون‌های NR^{+4} اشاره کرد که موجب دفعه شدید میان زنجیرهای شبکه پلیمری شده و از این راه موجب جمع‌شدگی توده پلیمری می‌شوند و از نفوذ حلال به درون شبکه جلوگیری می‌کنند [۲۰، ۲۱].

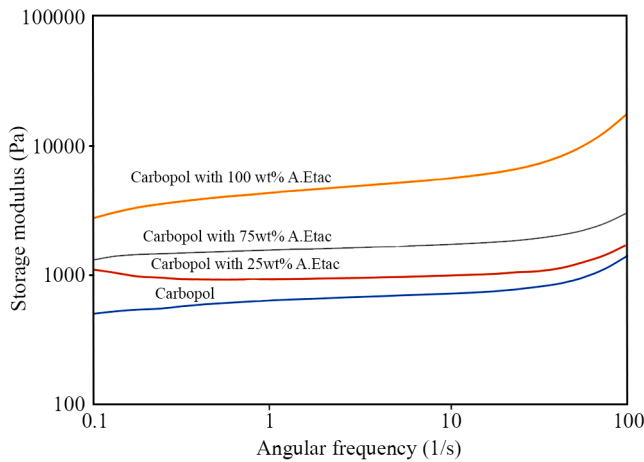
با بررسی رفتار تورمی کربوپول در معرض آب مقطر (۶۳ g/g) و محلول آب نمک (۱۷/۵ g/g) اختلاف فاحشی دیده می‌شود که با مقالات پیشین کاملاً سازگاری دارد. دلیل این موضوع آن است که کاتیون‌های موجود در محلول بیرونی باعث خنثی شدن بار منفی آنیون کربوکسیلات می‌شوند که به پدیده اثر حفاظتی الکترون (shielding effect) مشهور است. در نتیجه کاهش اختلاف فشار اسمزی و کاهش دفعه الکتروستاتیک و تورم کربوپول در محلول آب نمک دیده می‌شود [۲۰، ۲۱].

با نگاهی دوباره به جدول ۲، بهبودهای جالب توجهی در مقدار جذب نمونه‌های اصلاح شده کربوپول در معرض آب مقطر و به‌ویژه محلول آب نمک رخ داده است. افزایش کلی مقدار تورم نمونه‌های اصلاح سطحی شده کربوپول در آب مقطر با توجه به توضیحات پیشین کاملاً مشخص است. وقوع مقدار بهینه و حداکثر تورم در غلظت ۲۵٪ وزنی مونومر کاتیونی در محلول اصلاح سطحی و سپس روند

(که دارای ساختار شبکه‌ای است) در حلال پیش می‌روند. در این حالت زنجیر، از حالت کلاف باز شده، حداکثر مقدار حلال را در ساختار شبکه‌ای خود جای داده و متورم شده است، اما حل نمی‌شود [۱۲].

با توجه به اینکه میکروژل حاصل از کربوپول و کربوپول اصلاح شده با A.Etac دارای موقعیت‌های یونی و یونش‌پذیر هستند (پلی‌الکترولیت هستند)، وقتی در معرض حلال‌هایی با ثابت دی‌الکتریک زیاد قرار می‌گیرند، یون می‌شوند و چگالی بار الکتریکی کل به وجود آمده در طول زنجیر سبب ایجاد غلظت زیادی از یون‌های متحرک در ژل می‌شود. با توجه به وجود چنین ماهیتی در میکروژل‌های بحث شده، بررسی دو نیروی بسیار مهم و مؤثر فشار اسمزی (در نتیجه اختلاف غلظت یون‌ها در داخل ساختار شبکه‌ای میکروژل و محلول بیرونی) و دفعه الکتروستاتیک میان قطعات زنجیر، در تورم کربوپول و نمونه‌های اصلاح شده آن ضروری است. با توجه به مطالب گفته شده به راحتی می‌توان رفتار تورمی میکروژل‌ها را در حلال‌های مختلف بررسی کرد.

به‌طور کلی عوامل مختلفی شامل ثابت دی‌الکتریک حلال (اثر مثبت)، نسبت گروه‌های هیدروکسیل به کربن در الکل (هرچقدر بیشتر بهتر) و موقعیت ایزومری گروه هیدروکسیل در ساختار شیمیایی الکل‌ها (گروه هیدروکسیل متصل به کربن نوع ۱ نسبت به کربن‌های نوع ۲ و ۳ به دلیل نبود ممانعت فضایی، اثر مؤثرتری بر تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه کربوکسیلی کربوپول دارد) بر مقدار جذب و تورم ژل‌های جاذب الکل مؤثرند. با بررسی چند نمونه الکل نظیر بوتانول، ایزوپروپانول و اتیلن گلیکول با ثابت دی‌الکتریک به ترتیب ۱۷/۱، ۲۰/۲ و ۴۱/۴ و ارزیابی سایر مشخصه‌های مؤثر در تورم میکروژل‌های پلی‌الکترولیت در الکل‌ها، اتانول به‌عنوان حلالی آلی با ثابت دی‌الکتریک ۲۵/۳ به‌عنوان عضوی از خانواده الکل‌ها برای بررسی خواص تورمی کربوپول و کربوپول اصلاح شده استفاده شد. کربوپول با تشکیل پیوند هیدروژنی و جداسازی گروه کربوکسیلیک اسید، یون‌های متحرک در حلال تولید می‌کند و با جذبی معادل



شکل ۳- مدول ذخیره برحسب بسامد زاویه‌ای برای کربوپل اصلاح نشده و اصلاح شده با ۲۵، ۷۵ و ۱۰۰٪ وزنی A.Etac.

Fig. 3. Storage modulus versus angular frequency for unmodified and modified carbopol with 25, 75 and 100 wt% A.Etac monomer.

با خاصیت ضدباکتریایی در سنتز مانند ۴-وینیل بنزیل فسفونیوم کلرید [۲۰]،
 ۲- استفاده از نانوذرات با خاصیت ضدباکتریایی در ساختار هیدروژل
 مانند طلا و نقره و مس [۱۸]، ۳- استفاده از مونومرهای طبیعی دارای
 ماهیت ضدباکتریایی در سنتز ابرجاذب مانند کیتوسان [۱۷] و ۴-
 اتصال شیمیایی (کووالانسی) عامل ضدباکتریایی به ساختار یا سطح
 ابرجاذب از پیش تهیه شده [۱۶]. ترکیبات دارای آمونیوم چهارتایی در
 عمل قابلیت بسیار زیاد ضدباکتریایی و قارچی و نیز قابلیت خوبی
 برای کویلیم شدن با ترکیبات بر پایه مونومرهای آکریلی نشان داده‌اند.
 به عنوان مثال، Blank و همکاران [۱۶] با اتصال شیمیایی سیلان دارای
 گروه آمونیوم چهارتایی که ماهیت ضدباکتریایی دارد، به ابرجاذب
 پلیمری آماده، ابرجاذبی با خواص ضدباکتریایی خیلی خوب تهیه
 کردند. آن‌ها از این راه موفق شدند، جذب و تورم ابرجاذب را بهبود
 بخشند و نیز ماهیت ضدباکتریایی آن را به مراتب افزایش دهند.
 همچنان که در مقدمه گفته شد، تاکنون تلاش‌هایی برای افزایش
 مقاومت ضدباکتریایی میکروژل‌های بر پایه کربوپل انجام نشده
 است و در محدود تلاش‌هایی پژوهشگران توانسته‌اند هیدروژل‌های
 نانوکامپوزیت ضدباکتریایی بر پایه کربوپل را سنتز کنند [۱۸، ۱۹].

بدین دلیل در پژوهش حاضر سعی شده است، با روشی بسیار
 ساده‌تر، کم‌هزینه‌تر، دائمی‌تر و پایدارتر، اصلاح سطحی کربوپل
 انجام شود تا میکروژل‌ها در برابر گستره وسیعی از باکتری‌ها مقاوم
 شوند. این کار با پیوندزدن و هوموپلیمر شدن ترکیب دارای آمونیوم
 چهارتایی آکریلوئیل اکسی‌اتیل تری‌متیل آمونیوم کلرید انجام می‌شود
 که مهارکننده بسیار خوبی در برابر باکتری‌ها و قارچ‌ها به شمار می‌آیند.

کاهش آن، به دلیل کاهش تماس میکروذرات کربوپل با افزایش
 مونومر است. همچنین، به عنوان دستاوردی شاخص، افزایش شایان
 توجه جذب میکروژل‌های اصلاح شده با محتوی ۷۵٪ وزنی A.Etac
 در محلول آب نمک است. دلیل این موضوع احتمالاً به غلظت زیاد
 یون‌های NR^{+4} ، COO^{-} و CL^{-} در محیط محلول بازمی‌گردد که به
 پدیده اثر حفاظتی الکترون غلبه می‌کند [۲۲].

آزمون رئومتری

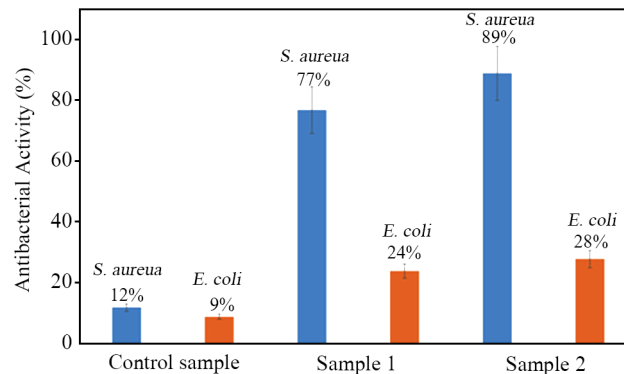
آزمون رئومتری با شیوه‌های متفاوتی انجام می‌شود. در این پژوهش
 از رئومتر با صفحه‌های موازی استفاده شد. در اندازه‌گیری‌های
 رئولوژیکی، مدول ذخیره و اتلاف، رفتار ساختاری مواد را نشان
 می‌دهند. بدین ترتیب که مدول ذخیره ماهیت کشسانی شبکه‌های
 پلیمری و مدول اتلاف ماهیت گرانشی شبکه‌های پلیمری را
 نشان می‌دهد. در این پژوهش استحکام ژل میکروژل‌های سنتزی
 بررسی و بهبود بسیار خوبی دیده شد. شکل ۳ نمودار رئومتری
 نمونه‌های مختلف میکروژل‌ها را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج این
 آزمون می‌توان گفت، با افزایش غلظت مونومر A.Etac در محلول
 اصلاحی، میکروژل‌های سنتزی مقادیر مدول ذخیره بیشتری نشان
 دادند. این بدان معنی است که استحکام ژل میکروژل‌های اصلاح شده
 به مراتب بیشتر از کربوپل است. علت افزایش شایان توجه استحکام
 میکروژل‌های حاصل به دلیل افزایش گروه‌های فعال سطحی و
 برهم‌کنش میان آن‌ها و نیز درهم‌گیری‌های فیزیکی هوموپلیمرهای
 پیوندخورده بر سطح کربوپل است که مانند اتصال‌های شیمیایی
 عرضی عمل می‌کنند و قوام بیشتری به ژل می‌دهند. افزایش شدید
 مقدار مدول ذخیره در غلظت ۱۰۰٪ وزنی مونومر کاتیونی در محلول
 اصلاحی به بلندتر شدن زنجیر و درهم‌گیری‌های هر چه بیشتر
 هوموپلیمر A.Etac در سطح کربوپل و نیز افزایش اندازه کربوپل‌های
 اصلاح شده مربوط است [۲۳].

نتایج آزمون‌های ضدباکتریایی

همچنان که پیش‌تر نیز گفته شد، محور اصلی این پژوهش تهیه
 میکروژلی با ماهیت ضدباکتریایی است. پژوهش‌های انجام شده حاکی
 از ضعف عمده رزین‌های پایه آکریلی در برابر قارچ‌ها و باکتری‌هاست.
 از این رو، پژوهشگران با علم به این موضوع در برطرف کردن ضعف
 مزبور در این مواد تلاش کرده‌اند، با توجه به اینکه این رزین‌ها به‌طور
 عمده کاربرد زیست‌پزشکی دارند. بررسی مطالعات پیشین نشان
 می‌دهد، به‌طور عمده از چهار روش عمده برای ساخت پلیمرهای
 ابرجاذب ضدباکتریایی استفاده شده است: ۱- استفاده از مونومرهای

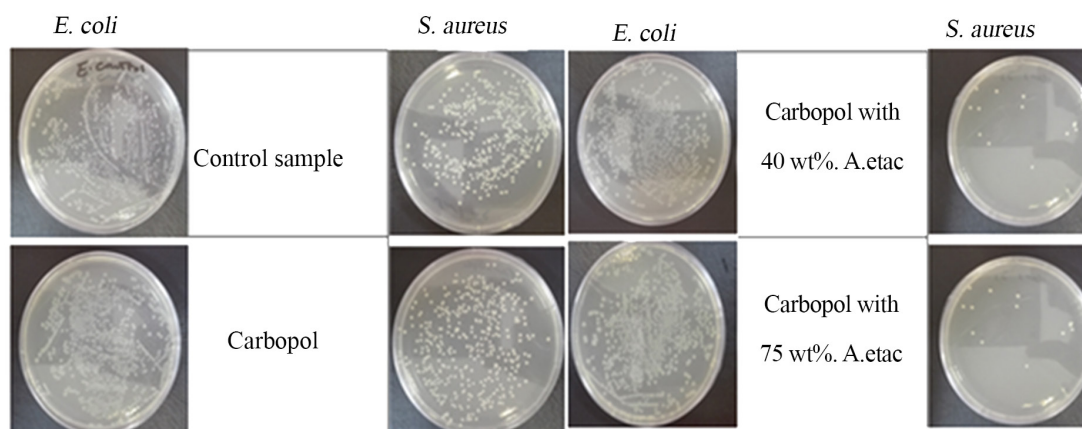
عمل می‌کند) را داشته باشند. ایجاد و افزایش اتصال‌های عرضی هر چند در راستای افزایش قوام میکروژل به‌عنوان یکی از اهداف جانبی طرح است، اما خاصیت عمومی ژل‌ها را کاهش می‌دهد که داشتن مقدار جذب زیاد است [۲۰، ۲۴].

برای بررسی تغییرات ایجادشده در مقدار ضدباکتریایی بودن نمونه‌های کربوپل و کربوپل اصلاح‌شده با مقادیر متفاوت مونومر کاتیونی، از روش ارزیابی ضدباکتریایی (plate count agar, PCA) استفاده شد. این روش برای شمارش و به‌دست‌آوردن فعالیت ضدباکتریایی آب، ژل‌ها، مواد غذایی و لبنیات در آزمایشگاه به‌کار گرفته می‌شود. روش مزبور مطابق استاندارد ISO 4833-1&2 انجمن بهداشت عمومی آمریکا و کتابچه راهنما و تحلیل باکتری‌شناختی است. این روش بر اساس بستر باکتریولوژی بوده و برای تعیین و شمارش تعداد کل باکتری‌های هوازی (باکتری‌هایی که با وجود اکسیژن امکان حیات و رشد دارند) استفاده می‌شود. بنابراین، روش PCA گزینشی عمل نمی‌کند. مقدار باکتری به‌عنوان واحد تشکیل کلونی در هر گرم (CFU/g)، برای نمونه‌های جامد و در میلی‌لیتر (CFU/mL) برای نمونه‌های مایع بیان می‌شود. این مقدار را می‌توان با تهیه مجموعه رقت ده نمونه از نمونه تعیین کرد. نتایج حاصل از آزمون ضدباکتریایی رضایت‌بخش بود. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، نمونه‌های اصلاح‌شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت بسیار کارآمدتر از باکتری‌های گرم منفی عمل کردند. این نتایج با داده‌ها و منابع علمی قبلی کاملاً منطبق است [۲۴-۲۶، ۱۷]. هوموپلیمر پلی‌آکریلوئیل‌اکسی‌اتیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید پیوندخورده بر سطح کربوپل، به‌دلیل داشتن آمونیم چهارتایی کاتیونی می‌تواند با بار منفی روی دیواره باکتری در اثر جاذبه‌های الکتروستاتیک واکنش دهد و



شکل ۴- فعالیت ضدباکتریایی کربوپل (نمونه کنترل) و کربوپل با مقادیر ۲۵٪ (نمونه ۱) و ۷۵٪ وزنی مونومر (نمونه ۲) کاتیونی A.Etac. Fig.4. Antibacterial activity of carbopol (control sample), carbopol with 25 wt% (sample 1) and 75 wt% (sample 2) A.Etac monomer.

ساختار این ترکیب و سازوکار واکنش در طرح ۱ آمده است. با بررسی اجمالی آمونیم چهارتایی کاتیونی، برای اصلاح گزینه‌هایی مثل متاکریلوئیل‌اکسی‌اتیل‌تری‌متیل‌آمونیم برمید، ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید، ۴-وینیل‌بنزیل فسفونیوم و آکریلوئیل‌اکسی‌اتیل‌تری‌متیل‌آمونیم کلرید وجود دارند. با بررسی ساختار زنجیر آلکیلی این مونومرها نتیجه‌گیری می‌شود که مناسب‌ترین مونومر برای انجام اصلاح سطحی کربوپل، مونومری کاتیونی با حداقل یا بدون استخلاف‌ها و گروه‌های جانبی است. زیرا باید هوموپلیمرهای پیوندخورده به سطح کربوپل کمترین ممانعت‌های فضایی، برهم‌کنش‌ها و درهم‌گیری‌های فیزیکی (که شبیه به اتصال‌های عرضی شیمیایی در سطح میکروذرات کربوپل



شکل ۵ - تصاویر صفحه‌های دارای کلونی‌های باکتریایی زنده.

Fig.5. Pictures of plates containing live bacterial colonies.

$1100-1300 \text{ cm}^{-1}$ پیک‌های مربوط به گروه استری وجود دارد که تأییدی بر وقوع انجام واکنش بین کربوپل و مونومر کاتیونی است. با انجام آزمون EDX مشاهده شد، در ساختار کربوپل اصلاح شده عناصر کلر و نیتروژن وجود دارد که نشانگر پیوند خوردن مونومر کاتیونی بر سطح ذرات کربوپل است. بررسی ریزنگارهای SEM کربوپل پیش و پس از اصلاح نشان داد، اندازه ذرات کربوپل با افزایش غلظت مونومر کاتیونی، افزایش می‌یابد. همچنین این آزمون نشان داد، مقدار بهینه مونومر کاتیونی در محلول اصلاحی ۷۵٪ وزنی است. روش مرکزگریزی برای سنجش ظرفیت تورم تعادلی (آزاد) نمونه‌های تهیه شده به کار گرفته شد. نتایج بررسی‌های تورمی نشان داد، مقدار تورم نمونه‌ها در اتانول به عنوان نماینده حلال‌های آلی، در میکروژل اصلاح شده به طور کلی کاهش یافته است و این کاهش با افزایش غلظت مونومر شدت بیشتری نشان داد. همچنین بررسی‌های تورمی نمونه در محیط آب مقطر و آب نمک مؤید مقدار بهینه‌ای از غلظت مونومر در فرایند اصلاح سطحی است که در آن بهبود شایان توجهی در مقدار جذب دیده می‌شود و پس از آن جذب روندی کاهشی نشان داد. با توجه به آزمون رئومتری، با افزایش غلظت مونومر A.Etac در محلول اصلاحی، مدول ذخیره افزایش یافته و در نتیجه استحکام ژل میکروژل‌های اصلاح شده به مراتب بیشتر از کربوپل شده است. نمونه‌های اصلاح شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت بسیار بهتر از باکتری‌های گرم منفی عمل کرده‌اند. همچنین، ماهیت ضدباکتریایی کربوپل پس از اصلاح افزایش داشته که این مقدار با افزایش غلظت مونومر در محلول اصلاحی افزایش یافته است.

جذب غشای سیتوپلاسمی باکتری شده و از طریق ایجاد خلل و شکستن سیتوپلاسم سبب مرگ باکتری شود [۱۵]. باکتری‌ها به دلیل گروه‌بندی‌های مختلفی که دارند، ساختار یکسانی ندارند. به عنوان مثال در تقسیم‌بندی ساختاری، باکتری‌ها به دو گروه گرم مثبت و گرم منفی دسته‌بندی می‌شوند. اساس این دسته‌بندی بر اساس رنگ باکتری پس از رنگ‌آمیزی با روش گرم است. در این روش، باکتری‌های گرم مثبت پس از رنگ‌آمیزی به رنگ بنفش و باکتری‌های گرم منفی به رنگ قرمز دیده می‌شوند. تفاوت عمده این دو نوع باکتری به ساختار آن‌ها بازمی‌گردد. بدین ترتیب که باکتری‌های گرم منفی دیواره‌ای ضخیم‌تری نسبت به باکتری‌های گرم مثبت دارند و همین موضوع مقاومت باکتریایی باکتری‌های گرم منفی را در برابر عوامل ضدباکتری بیشتر می‌کند [۲۷]. نتایج نیز گویای این مطلب است. در شکل ۵ تصاویر صفحه‌های دارای کولنی‌های باکتری نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد، ماهیت ضدباکتریایی کربوپل پس از اصلاح افزایش کلی داشته و با افزایش غلظت مونومر در محلول اصلاحی نیز افزایش یافته است. این ناشی از افزایش طول زنجیر هوموپلیمر A.Etac پیوندخوردن بر سطح کربوپل است [۲۶-۲۴].

نتیجه‌گیری

بررسی نوارهای جذبی ATR-FTIR کربوپل و کربوپل اصلاح شده نشان داد، در کربوپل اصلاح شده در حد فاصل عددهای موجی

مراجع

- Zohuriaan-Mehr M.J., Pourjavadi A., Salimi H., and Kurdtabar M., Protein- and Homo Poly(amino acid)-Based Hydrogels with Super-swelling Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **20**, 655-671, 2009.
- Bochholz F.L. and Graham A.T., *Modern Superabsorbent Polymer Technology*, Wiley VCH, New York, 1990.
- Branon-Peppas L. and Harland R.S., *Absorbent Polymer Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Kabiri K., Azizi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Bagheri Marandi G., Bouhendi H., and Jamshidi A., Super-Alcogels Based on 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulphonic Acid and Poly(ethylene glycol) Macromer, *Iran. Polym. J.*, **20**, 175-183, 2011.
- Marandi G.B., Azizi A., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M.J., and Boohendi H., An Alcogel Based on Poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulphonic acid) and the Effect of Neutralization Degree on Its Swelling, Thermal and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 145-153, 2010.
- Kabiri K. and Roshanfekar S., Converting Water Absorbent Polymer to Alcohol Absorbent Polymer, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 28-33, 2013.
- Ashkani M., Kabiri K., Salimi A., and Bouhendi H., Modification of Rice Husk with Glycidyl Crosslinked Microgel Latex for Preparation of Hybrid Hydrogel, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 129-141, 2018.
- Kabiri K. and Hajghasem A., Cationic Highly Alcohol-

- Swellable Gels: Synthesis and Characterization, *J. Polym. Sci.*, **20**, 218, 2013.
9. Varid V., Mohammadi M., Bouhendi H., and Kabiri K., The Absorption of Alcohol and Saline Solution by Carbopol Grafted with 2-Acrylamido-2-Methylpropane Sulfonic Acid Prepared through Ultrasonic Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 255-266, 2019.
 10. Shay G.D., Thickeners and Rheology Modifiers, Paint and Coating Testing Manual, 15th Edition of the Gardner-Sward Handbook, Koleske J. (Ed.), West Conshohocken, PA: ASTM International, 341-372, 2012.
 11. NPCS Board of Consultants and Engineers, *The Complete Book on Water Soluble Polymers*, Asia Pacific Business, 2009.
 12. Pishran Sanat Engineering Tehran Mehr, Preliminary Feasibility Study of Superabsorbent Powder Production, <http://www.fardanfara.com>, Available in March 2013.
 13. Kenawy E.R., Worley S.D., and Broughton R., The Chemistry and Applications of Antimicrobial Polymers: A State of the Art Review, *Biomacromolecules*, **8**, 1359-1384, 2007.
 14. Ikeda T., Yamaguchi H., and Tazuke S., New Polymeric Biocides: Synthesis and Antibacterial Activities of Polycations with Pendant Biguanide Groups, *Antimicrob. Agents. Chemother.*, 139-144, 1984.
 15. Kenawy E.R., Abdel-Hay F.I., El-Shanshoury A.R., and El-Newehy M.H.J., Biologically Active Polymers: Synthesis and Antibacterial Activity of Modifiedglycidyl Methacrylate Polymers Having a Quaternary Ammonium and Phosphonium Groups, *Contr. Rel.*, **50**, 145-152, 1998.
 16. Blank L.M.B., White W.C., and Boyce T.D., Antibacterial Superabsorbent Articles, *US Pat. 4985023*, 1991.
 17. Mohamed N.A. and ElGhany N.A.A., Synthesis and Antibacterial Activity of Some Novel Terephthaloyl Thiourea Cross-Linked Carboxymethyl Chitosan Hydrogels, *Cellulose*, **19**, 1879-1891, 2012.
 18. Varaprasad K., Reddy G.S.M., Jayaramudu J., Sadiku R., Ramam K., and Ray S.S., Development of Microbial Resistant Carbopol Nanocomposite Hydrogels via a Green Process, *Biomater. Sci.*, **2**, 257-263, 2014.
 19. Gownolla M.R., Antibacterial Nanocomposite Hydrogels for Superior Biomedical Applications: A Facile Ecofriendly Approach, *RSC Adv.*, **1**, 14351-14358, 2015.
 20. Bao Y., Ma J., and Li N., Synthesis and Swelling Behaviors of Sodium Carboxymethylcellulose-g-Poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT Superabsorbent Hydrogel, *Carbohydr. Polym.*, 76-82, 2011.
 21. Marandi G.B. and Reza G., Effect of Hydrophobic Monomer on the Synthesis and Swelling Behaviour of a Collagen-graft-Poly[(acrylic acid)-co-(sodium acrylate)] Hydrogel, *Polym. Int.*, **58**, 227-235, 2009.
 22. Pass J., Phillips G.O., and Wedlock D.J., Interaction of Univalent and Divalent Cations with Carrageenans in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, **10**, 197-201, 1977.
 23. Cao L., Chen L., and Lai W., Precipitation Copolymerization of N-Isopropylacrylamide and Acrylic Acid in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45**, 955-962, 2007.
 24. Zhang Y., Li X., Dong Q., and He P., Synthesis and Water Absorbency of Polyampholytic Hydrogels with Antibacterial activity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 1767-1773, 2011.
 25. Kanazawa A., Ikeda T., and Endo T., Polymeric Phosphonium Salt as a Novel Class of Cationic Biocides. V. Synthesis and Antibacterial Activity of Polyesters Releasing Phosphonium Biocides, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 3003-3011, 1993.
 26. Franklin T.J. and Snow G.A., *Biochemistry of Antimicrobial Action*, Chapman and Hall, London, 58, 1981.
 27. Rogers H.J., *Bacterial Cell Structure*, American Society for Microbiology, 1983.