

# بهبود زیست سازگاری و قدرت آبدوستی لاستیک EPDM توسط پرتو پیوندزنی مونومرهای HEMA، NVP و AAm

Improvement in Bio and Water Compatibility by  $\gamma$  - Radiation Induced Surface Graft

Copolymerization of NVP, HEMA and AAm onto EPDM Rubber

علی اصغر کتباب

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

یک یا چند مونومر و ایجاد خواص سطحی مناسب در آن یکی از بهترین روشهای شناخته شده است. پیوند زنی را می توان با روشهای گوناگون انجام داد که امروزه پرتو پیوندزنی با استفاده از پرتو گاما، پرتو الکترونی و پرتو لیزر از اهمیت بیشتری برخوردار است.

بهبود قدرت رطوبت پذیری و زیست سازگاری مواد پلیمری با به کارگیری این روش متداول شده است. وقتی پلیمری که سازگاری کمی با آب و محلولهای دارای آب دارد در یک محیط زیست شناختی در تماس با خون قرار گیرد، موجب بروز ترمبوز (thrombosis) یا لخته شدن خون در آن ناحیه می گردد. از این رو دارا بودن درصدی رطوبت پذیری سطح ماده پلیمر به عنوان زیست پلیمر باید به اندازه کافی آبدوست باشد تا احتمال وقوع ترمبوز کاهش یابد.

از جمله مونومرهایی که از زیست سازگاری و قدرت رطوبت پذیری قابل توجهی برخوردارند و هموپلیمر آنها به عنوان پلیمر هیدروژل و زیست پلیمر کاربرد بسیار فراوانی دارد می توان N - وینیل پیرولیدین (NVP)، ۲ - هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و آکریل آمید (AAm) نام برد. طی چندین سال گذشته با کوپلیمر کردن پیوندی (graft-copolymerization) این سه مونومر رطوبت پذیر به سطح پلیمرها، طیف وسیعی از پلیمرهای زیست پزشکی با زیست سازگاری مطلوب تهیه شده است [1-5]. از مهمترین انواع پلیمرهای مصرفی برای این منظور می توان لاستیک سیلیکون (SR)، پلی پروپیلن، پلی اتیلن و پلی اتیلن تترافلوئورید (تفلون) را نام برد [6]. اصلاح سطح سلولز استات از راه پرتو پیوندزنی مونومر HEMA به سطح آن نیز از موارد دیگری در این زمینه است [7]. مقاومت لاستیک طبیعی (NR) در برابر حلال و روغنهای مختلف نیز توسط پرتو پیوندزنی مونومر آکریل و نیتریل به سطح آن بهبود یافته است [8]. همچنین با پیوند زدن مونومرهای قطبی به

واژه های کلیدی:

پرتو گاما، پرتو پیوندزنی، EPDM، زیست سازگاری، اصلاح سطحی

چکیده

برای اصلاح خواص سطحی الاستومر پلی (اتیلن - پروپیلن) به ویژه کشش سطحی، آب سازگاری و زیست سازگاری آن سه نوع مونومر N - وینیل پیرولیدین (NVP)، ۲ - هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و آکریل آمید (AAm) در غلظتهای متفاوت به سطح این الاستومر پیوند خورده شد. عمل پیوند زنی سطحی این سه نوع مونومر توسط پرتوهای گامای کبالت  $^{60}\text{Co}$  انجام گرفت. میزان افزایش کشش سطحی نمونه های اصلاح شده از راه اندازه گیری زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه ها و میزان زیست سازگاری آنها با استفاده از روش کشت سلول مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. نمونه هایی که سطح آنها با سه مونومر یاد شده پیوند داشت از زیست سازگاری و قدرت آبدوستی بیشتری نسبت به نمونه های اصلاح نشده برخوردار بود. نتایج حاصل نشان می دهد که یک رابطه خطی بین درصد پیوندهای این سه مونومر به سطح نمونه ها و میزان آبدوستی و زیست سازگاری وجود ندارد.

مقدمه

طی چند سال گذشته اصلاح سطح مواد پلیمری به ویژه با استفاده از روش پرتو پیوندزنی (radiografting) مورد توجه بسیار زیاد قرار گرفته است، زیرا در بسیاری از کاربردها خواص سطحی پلیمر در مقایسه با خواص توده آن نقش مهم و تعیین کننده تری دارد. رنگ پذیری، رطوبت پذیری (hydrophilic)، چسبندگی سطحی، مقاومت شیمیایی، نفوذ پذیری و سرانجام زیست سازگاری (biocompatibility) مواد از جمله این خواص اند. یک ماده پلیمری ممکن است از خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوبی برخوردار باشد، ولی از نقطه نظر خواص یاد شده برای کاربرد مورد نظر مناسب نباشد. به این دلیل اصلاح سطح آن از راه پیوند زنی با

Key Words:  $\gamma$ -ray, radio grafting, EPDM, biocompatibility, surface modification

سطح الاستومرهای مشتق از پلی (اتیلن - پروپیلن) میزان مقاومت آنها در برابر روغن و حلالهای ناقطبی بهبود یافته است [9].

الاستومرهای بر پایه پلی (اتیلن - پروپیلن) از جمله لاستیک اتیلن - پروپیلن (EPR) و اتیلن - پروپیلن تر پلیمر (EPDM) از خواص مهندسی بسیار خوبی برخوردارند، ولی در کاربردهای زیست شناختی، به علت کم بودن قدرت رطوبت پذیری و زیست سازگاری چندان موفق نبوده‌اند. بدین دلیل، استفاده از الاستومرهای اتیلن - پروپیلن در کاربردهای زیست شناختی و ساخت پروتزا مستلزم اصلاح سطحی آنهاست.

در پژوهش حاضر سه نوع مونومر HEMA، NVP و AAm به سطح نمونه‌های وولکانیده شده الاستومر EPDM با استفاده از روش تابش دهی آبی در حضور پرتوگامای کبالت - ۶۰ (Co<sup>60</sup>-γ-ray) کوپلیمر پیوندی شده‌اند. روش پیوندزنی و شرایط آن در قسمت اول این طرح شرح داده شده است [8].

نمونه‌هایی که در شرایط از قبل تعیین شده توسط هر کدام از سه مونومر فوق اصلاح سطحی شده بودند [8]، مورد ارزیابی آب سازگاری (water compatibility) و زیست سازگاری قرار گرفته‌اند. اثر درصد پیوندزنی هر مونومر بر این دو خاصیت نیز بررسی شده است. همچنین تأثیر اضافه کردن ۱٪ فعالساز آکریلیک چند عاملی به سیستم پیوندزنی هر مونومر بر درجه کوپلیمر شدن آنها به سطح این لاستیک و همچنین چگونگی تغییر میزان سازگاری نمونه‌ها با آب نیز مورد مطالعه قرار گرفته است.

## تجربی مواد

خصوصیات لاستیکهای مختلف EPDM مصرف شده در این طرح در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - ویژگیهای لاستیکهای EPDM مصرفی

| نوع لاستیک EPDM          | گرانروی مونی        | درصد اتیلن | درصد پیوندهای سیر نشده |
|--------------------------|---------------------|------------|------------------------|
| پلی سار ۸۲۶ (polysar)    | ML(۱.۸)۱۰۰<br>°C=۵۰ | ۶۵         | ۳                      |
| ویستالون ۶۵۰۵ (vistalon) | ML(۱.۴)۱۰۰<br>°C=۵۴ | ۵۰         | ۸-۹                    |

## تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های مناسب جهت تابش دهی، ابتدا لاستیک خام به مدت معینی در دمای ۱۰۰°C در مخلوط کن مدل هاگک (Haak) در فرایند

مکانیکی قرار گرفت و بعد از خروج از آن مقدار ۳ درصد وزنی نسبت به لاستیک دی کیومیل پروکسید به آن اضافه شد که این عمل روی غلتک در ۷۰°C انجام گرفت. آن گاه، مقدار معینی لاستیک دارای پروکسید به قالب منتقل شد و توسط پرس فشاری در دمای ۱۵۰°C و مدت هفت دقیقه وولکانیده گردید. در پایان ورقهای به ضخامت ۱/۹ تا ۲mm به دست آمدند. ورقهای حاصل در ابعاد ۶/۰ × ۱/۵ سانتی متر بریده شدند که در مرحله بعد توسط دستگاه سوکسله دارای مخلوط تولوئن - متانول (۵۰:۵۰) استخراج شدند و در پایان درون آن خلاء خشک شدند.

برای انجام عمل پرتو پیوندزنی، نمونه‌های مربوط به هر نوع لاستیک EPDM به طور جداگانه درون لوله‌های آزمایشگاهی پیرکس دارای مخلوط مونومر و حلال - بازدارنده قرار گرفتند. سپس درب لوله‌ها بسته شد و به درون چشمه گاه (source) منتقل شدند. برای مونومرهای NVP و HEMA از محلول مس (II) نیترات در آب با غلظتهای به ترتیب ۰/۰۵M و ۱/۰M به عنوان حلال - بازدارنده استفاده شد. برای AAm محلول آمونیم فرسولفات در آب با غلظت ۰/۰۵M نیز به کار برده شد.

نمونه‌ها به مدت ۱۵ ساعت با شدت ۰/۰۵Mrds بر ساعت تابش دیدند (۰/۷۵Mrds). در مرحله بعد نمونه‌ها از هوموپلیمر تشکیل شد و در سطح آنها پاک شدند، سپس برای مدت ۳ روز توسط آب مقطر استخراج شدند. بعد از خشک کردن نمونه‌ها در آن خلاء، درصد پیوندزنی هر مونومر به سطح نمونه‌ها بر اساس فرمول زیر محاسبه گردید:

$$\text{درجه پیوندزنی} = \frac{W_d - W_s}{S}$$

که در آن  $W_s$  وزن نمونه‌های خشک پیش از تابش دهی،  $W_d$  وزن نمونه‌های پیوند شده بعد از استخراج هوموپلیمر و خشک شدن و  $S$  سطح اولیه نمونه پیش از تابش دهی است. همچنین میزان جذب آب نمونه‌های اصلاح شده بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$\%H_2O = \frac{W_w - W_d}{W_w - W_s} \times 100$$

که در آن  $W_w$  وزن نمونه اصلاح شده بعد از استخراج هوموپلیمر از آن و خشک شدن می‌باشد.

تعیین درجه آب سازگاری و زیست سازگاری نمونه‌های اصلاح شده میزان رطوبت پذیری و آب سازگاری سطح نمونه‌های اصلاح شده با استفاده از روش آب - قطره (water-droplet) اندازه گیری شد. در این روش زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه از روی عکسی که از نمونه - قطره گرفته شده محاسبه گردید و به عنوان پارامتر متناسب با میزان رطوبت پذیری نمونه‌های مختلف مورد مقایسه قرار گرفت.

جدول ۴- میزان پرتو پیوندی AAm روی لاستیک EPDM وولکانش شده در غلظتهای مختلف AAm

|                                  |                                    |
|----------------------------------|------------------------------------|
| درصد وزنی AAm در سیستم پیوندزنی* |                                    |
| نوع EPDM                         | ۲۰/۰ ۴۰/۰ ۸۰/۰<br>AAM: آب<br>۸۰:۲۰ |
| میزان پیوند، mg/sq.cm            |                                    |
| پلی سار                          | ۸۲۶X ۰/۰۴ ۴/۷ ۰/۰                  |
| ویستالون                         | ۶۵۰۵ ۱/۷ ۲۳/۵ ۰/۰                  |

\* محلول آبی ۰/۰۵M نیک مور

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش درصد وزنی مونومر درجه کوپلیمر شدن پیوندی آن به سطح نمونه افزایش می یابد. نکته قابل توجه یکسان نبودن تأثیر درصد پیوندهای سیر نشده موجود در لاستیک EPDM بر درجه قابلیت کوپلیمر شدن پیوندی این سه مونومر می باشد. همان طور که جدول ۲ نشان می دهد، با افزایش درصد پیوندهای سیر نشده لاستیک، قابلیت پیوند شدن مونومر NVP کاهش می یابد که این مطلب را می توان به دلیل ممانعت فضایی شاخه های پیوند سیر نشده برای نزدیک شدن مونومر حجم NVP به زنجیر لاستیک دانست. این موضوع با توجه به اینکه درجه پرتو پیوندزنی این مونومر به سطح الاستومر EPR (فاقد پیوند سیر نشده) نسبت به هر کدام از انواع لاستیک EPDM (دارای پیوند دوگانه به صورت شاخه فرعی) بیشتر است، اثبات می شود. اثر پارامترهای ساختاری لاستیک EPDM بر درجه پرتو پیوندزنی این سه مونومر و مقایسه الاستومر EPDM با EPR در مقاله جداگانه ای که زیر چاپ (در مجله R.Chem.Tech) است، مورد بحث کامل قرار گرفته است.

جدول ۵ نشان دهنده میزان جذب آب نمونه های اصلاح شده با هر کدام از این سه مونومر است.

جدول ۵- درصد آب جذب شده توسط EPDM وولکانیده که با NVP، HEMA، AAm در میزانهای مختلف پیوند شده است.

|   |   |
|---|---|
| درصد وزنی مونومر در سیستم پیوندی          | ترکیب پرتو پیوندی                                   |
| ۲۰/۰ ۴۰/۰ ۸۰/۰                            |   |
| درصد آب جذب شده توسط نمونه پرتو پیوند شده | EPDM(AA)X/NVP:<br>Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>۲</sub> |
| ۳۵/۰ ۵۱/۰ ۸۰/۰                            | EPDM/HEMA:<br>Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>۲</sub>     |
| ۱۸/۵ ۲۳/۰ ۲۹/۰                            | EPDM/AAm:<br>نیک مور                                |
| ۳۶/۰ ۴۲/۰ -                               |   |

(الف) محلول آبی ۰/۰۵M (ب) محلول آبی ۱/۰M (ج) محلول آبی ۰/۰۵M

میزان زیست سازگاری سطح نمونه ها از روش کشت سلولی فیروبلاست مورین (murine fibroblastic cell culturing) مورد مطالعه و ارزیابی قرار گرفت. در این روش تعدادی سلول فیروبلاست روی نقطه یا نقاطی از سطح نمونه کشت می شود و بعد از اینکه نمونه ها به مدت ۲۴ تا ۴۸ ساعت در شرایط معینی قرار گرفتند چگونگی رشد، توزیع و چسبندگی سلولها مطالعه می گردد.

### نتایج و بحث

جدولهای ۲ تا ۴ درجه کوپلیمر شدن پیوندی هر کدام از سه مونومر HEMA، NVP و AAm را به سطح الاستومر EPDM نشان می دهد. اثر غلظت هر مونومر بر درصد کوپلیمر شدن پیوندی آن نیز در این جدولها به ترتیب منعکس شده است. در مورد مونومر AAm، غلظت تنها تا ۴۰٪ وزنی افزایش داده شد زیرا در غلظتهای بیشتر گرانیروی محلول بسیار زیاد می شود و انحلال کامل این مونومر در آب امکان پذیر نیست.

جدول ۲- میزان پرتو پیوندی NVP روی لاستیک EPDM وولکانش شده در غلظتهای مختلف NVP

|                                  |                                       |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| درصد وزنی NVP در سیستم پیوندزنی* |                                       |
| نوع EPDM                         | ۲۰/۰- ۴۰/۰- ۸۰/۰-<br>NVP: آب<br>۸۰:۲۰ |
| میزان پیوند، mg/sq.cm            |                                       |
| پلی سار                          | ۸۲۶X ۴/۲ ۱۴/۲ ۲۴/۱ ۰/۱۹               |
| ویستالون                         | ۶۵۰۵ ۱/۵۵ ۲/۸ ۸/۱۵ ۰/۱۳               |

\* محلول آبی ۰/۰۵M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>۲</sub>

جدول ۳- میزان پرتو پیوندی HEMA روی لاستیک EPDM وولکانش شده در غلظتهای مختلف HEMA

|                                   |                               |
|-----------------------------------|-------------------------------|
| درصد وزنی HEMA در سیستم پیوندزنی* |                               |
| نوع EPDM                          | ۲۰/۰- ۴۰/۰- ۸۰/۰-<br>HEMA: آب |
| میزان پیوند، mg/sq.cm             |                               |
| پلی سار                           | ۸۲۶X ۲/۷ ۶/۷ ۲۹/۰ ۰/۴۵        |
| ویستالون                          | ۶۵۰۵ ۴/۴ ۱۲/۲ ۷۰/۰ ۱/۴        |

\* محلول آبی ۱/۰M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>۲</sub>

جدول ۸- زاویه تماس قطره آب با فیلمهای EPDM\* وولکانیده شده و پیوند خورده با AAm در غلظتهای مختلف با نرخ پرتودهی ساعت/۰.۵Mrd و دز کل = ۰.۷۵Mrds.

| ترکیب سیستم پیوند    | زاویه تماس $\theta$ (درجه) | میزان پیوند (mg/sq.cm) |
|----------------------|----------------------------|------------------------|
| فيلم اصلاح نشده      | ۸۹/۰                       | ۰/۰                    |
| نمک مور** AAm: ۲۰:۸۰ | ۷۳/۰                       | ۱/۷                    |
| نمک مور: AAm: ۴۰:۸۰  | ۸۴/۵                       | ۲۳/۵                   |

\* نوع ویستالون ۶۵۰۵، \*\* محلول آبی ۰.۵M

نتایج ارائه شده در این جدولها گویای افزایش میزان رطوبت پذیری سطح نمونههای پیوند شده نسبت به نمونههای شاهد است. اضافه کردن یک درصد وزنی فعالساز چند عاملی از جمله TMPTA، به سیستم پیوندزنی هر کدام از این سه مونومر موجب کاهش قابل توجه زاویه تماس قطره آب با سطح و در نتیجه افزایش آب سازگاری نمونه‌ها می‌شود. همان طور که از جدول ۹ پیداست، در غلظتهای بیش از ۴۰٪ وزنی مونومر در حضور TMPTA زاویه تماس قطره آب با سطح افزایش می‌یابد که بیانگر کاهش رطوبت پذیری سطح نمونه است. علت این موضوع، افزایش

جدول ۹- تأثیر افزودن ۱/۰٪ فعال کننده چند عاملی به سیستم پرتو پیوندزنی بر زاویه تماس قطره آب با سطح فیلمهای EPDM\* پیوند خورده با NVP

| ترکیب سیستم پیوند  | زاویه تماس $\theta$ (درجه) | میزان پیوند (mg/sq.cm) |
|--|----------------------------|------------------------|
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :TMPTA<br>۲۰:۸۰:۱/۰  | ۶۵/۰                       | ۱۳/۰                   |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :TMPTA<br>۴۰:۶۰:۱/۰  | ۷۳/۰                       | ۲۱/۰                   |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :PEGDMA<br>۲۰:۸۰:۱/۰ | ۷۷/۰                       | ۴/۵                    |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :PEGDMA<br>۴۰:۶۰:۱/۰ | ۶۸/۰                       | ۱۲/۵                   |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :ALTA<br>۲۰:۸۰:۱/۰   | ۸۱/۰                       | ۳/۵                    |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :ALTA                | ۷۸/۸                       | ۱۰/۵                   |

\* EPDM نوع پلی سار ۸۲۶X به عنوان جزء مورد عمل

TMPTA = تری متیلول پروپان تری آکریلات

PEGDMA = پلی اتیلن گلیکول دی متا کریلات ALTA = تری آکریلات الکوکی دار

همان طور که از این جدول پیداست، میزان جذب آب تمام نمونه‌های اصلاح شده با این سه مونومر نسبت به نمونه‌های اصلاح نشده به مقدار چشمگیری بیشتر است و با افزایش درجه پیوندزنی نیز افزایش می‌یابد. این موضوع افزایش قدرت رطوبت پذیری نمونه‌های اصلاح شده را نشان می‌دهد. با توجه به این جدول همچنین مشاهده می‌شود که درصد جذب آب نمونه‌های اصلاح شده با NVP نسبت به نمونه‌های پیوند شده با HEMA و AAm بیشتر است. این نتیجه با کمتر بودن زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه‌های پیوند شده با NVP نسبت به سایر نمونه‌ها، که در بخش بعدی مورد بحث قرار گرفته، نیز مطابقت کامل دارد.

میزان آب سازگاری

در جدولهای ۶ تا ۸ نتایج حاصل از اندازه گیری زاویه تماس بین قطره آب و سطح نمونه‌های اصلاح شده ارائه شده است. همچنین اثر اضافه کردن ۱٪ فعالساز چند عاملی به سیستم پیوندزنی این سه مونومر بر میزان آب سازگاری نمونه‌های مربوط در جدولهای ۹ تا ۱۱ نشان داده شده است.

جدول ۶- زاویه تماس قطره آب ( $\theta$ ) ویستالون (۶۵۰۵) EPDM، فیلمهای وولکانیده و پیوند خورده با HEMA در غلظتهای مختلف، با نرخ پرتودهی = ۰.۵Mrd/hr، دز کل = ۰.۷۵Mrds

| ترکیب سیستم پیوندی                               | زاویه تماس $\theta$ (درجه) | میزان پیوند (mg/sq.cm) |
|--|----------------------------|------------------------|
| فيلم اصلاح نشده                                  | ۸۹/۰                       | ۰/۰                    |
| HEMA:H <sub>2</sub> O و ۲۰:۸۰ (W/W)              | ۸۰/۰                       | ۰/۵                    |
| HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * و ۲۰:۸۰ | ۷۶/۵                       | ۴/۴                    |
| HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> و ۴۰:۶۰   | ۷۷/۰                       | ۱۲/۲                   |
| HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> و ۸۰:۲۰   | ۷۷/۵                       | ۷۷/۰                   |

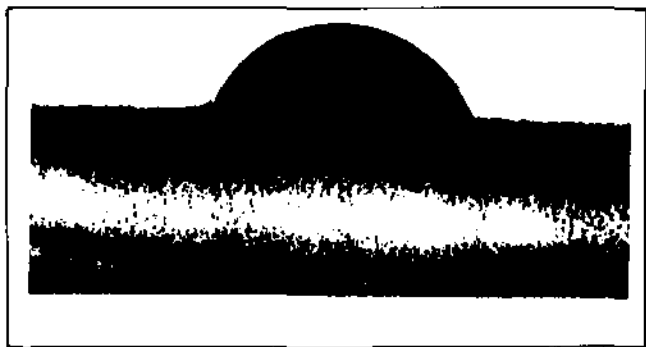
\* محلول آبی یک مولار

جدول ۷- زاویه تماس قطره آب ( $\theta$ ) EPDM نوع پلی سار ۶۲۶X، فیلمهای وولکانیده و پیوند خورده با (NVP) در غلظتهای مختلف، با نرخ پرتودهی = ساعت/۰.۵Mrd، دز کل = ساعت/۰.۷۵Mrd

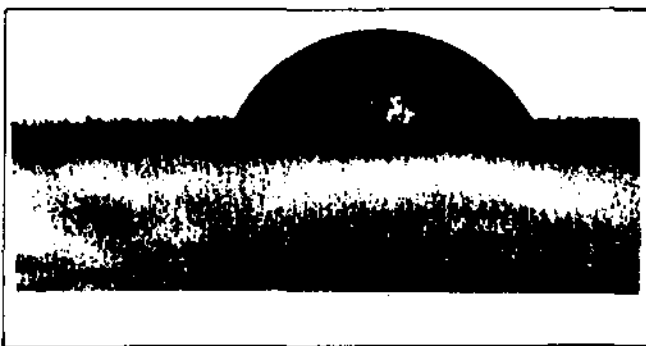
| ترکیب سیستم پیوند                                 | زاویه تماس $\theta$ (درجه)* | میزان پیوند (mg/sq.cm) |
|---|-----------------------------|------------------------|
| فيلم اصلاح نشده                                   | ۹۰/۰                        | ۰/۰                    |
| NVP:H <sub>2</sub> O و ۲۰:۸۰                      | ۸۲/۵                        | ۰/۱۶                   |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> * و ۲۰:۸۰** | ۷۵/۰                        | ۴/۲                    |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> و ۴۰:۶۰     | ۷۳/۰                        | ۱۴/۲                   |
| NVP:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> و ۸۰:۲۰     | ۶۳/۰                        | ۲۴/۱                   |

\* محلول آبی با غلظت ۰.۵M، \*\* متوسط سه آزمایش

شکل‌های ۱ و ۲ مقایسه زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه اصلاح نشده لاستیک EPDM را با سطح نمونه اصلاح شده نشان می‌دهند. کاهش زاویه تماس در شکل ۲ اشاره بر آب سازگاری بیشتر نمونه اصلاح شده دارد.



شکل ۱- زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه لاستیک وولکانیده EPDM قبل از تابش دهی و اصلاح سطحی



شکل ۲- زاویه تماس قطره آب با سطح نمونه لاستیک EPDM که سطح آن توسط مونومر NVP پیوند شده است.

#### زیست سازگاری

نتایج حاصل از آزمایش کشت سلولی و تعیین میزان زیست سازگاری برای نمونه‌های تابش ندیده و نمونه‌های پیوند زده و اصلاح شده در جدول ۱۲ نشان داده شده است. همان طور که اشاره شد اساس سنجش میزان زیست سازگاری، کشت سلولهای فیروپلاست است. در این روش هرچه تعداد پیوندهای این سلولها به سطح نمونه و رشد و توزیع آنها بیشتر باشد میزان زیست سازگاری نیز زیادتر است. از این رو، چنانچه هرکدام از سه مونومر HEMA، NVP و AAm به سطح نمونه پیوند شده باشند، کشش سطحی در مورد آن نمونه باید افزایش یابد.

نکته مهم در نبود یک رابطه خطی بین درجه پیوندزنی هرکدام از این سه مونومر و میزان زیست سازگاری نمونه‌هاست. این مطلب از نتایج آمده در جدولهای ۹ تا ۱۲ برداشت می‌شود.

درصد مولکولهای آنگریز TMPTA در سطح نمونه اصلاح شده می‌باشد. نتیجه مشابهی در پرتو پیوندزنی مونومرهای NVP و HEMA به سطح الاستومر سیلیکون در حضور فعالساز دو عاملی دی اتیلن گلیکول توسط سایر پژوهشگران گزارش شده است [4].

جدول ۱۰- تأثیر افزودن ۱/۰٪ فعال کننده چند عاملی به سیستم پرتو پیوندزنی بر زاویه تماس قطره آب با فیلمهای EPDM\* پیوند خورده با HEMA

| میزان پیوند (mg/sq.cm) | زاویه تماس $\theta$ (درجه) | ترکیب سیستم پیوند   |
|------------------------|----------------------------|---|
| ۵/۰                    | ۶۷/۰                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :TMPTA<br>۲۰:۸۰:۱/۰  |
| ۳۴/۰                   | ۷۰/۵                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :TMPTA<br>۴۰:۶۰:۱/۰  |
| ۵/۰                    | ۷۰/۰                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :PEGDMA<br>۲۰:۸۰:۱/۰ |
| ۲۰/۰                   | ۷۰/۵                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :PEGDMA<br>۴۰:۶۰:۱/۰ |
| ۴/۰                    | ۷۳/۰                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :ALTA<br>۲۰:۸۰:۱/۰   |
| ۱۱۴/۰                  | ۶۷/۰                       | HEMA:Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :ALTA<br>۴۰:۶۰:۱/۰   |

\* EPDM نوع ویستالون ۶۵۰۵ به عنوان جزء مورد عمل

جدول ۱۱- تأثیر افزودن ۱/۰٪ فعال کننده چند عاملی به سیستم پرتو پیوندزنی بر زاویه تماس قطره آب با سطح فیلمهای EPDM\* پیوند خورده با مونومر آکریل آمید (AAm)

| میزان پیوند (mg/sq.cm) | زاویه تماس $\theta$ (درجه) | ترکیب سیستم پیوند           |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| ۳/۰                    | ۷۲/۰                       | PEGDMA:نمک مور<br>۲۰:۸۰:۱/۰ |
| ۶/۵                    | ۸۲/۰                       | TMPTA:نمک مور<br>۴۰:۸۰:۱/۰  |
| ۳/۰                    | ۷۸/۰                       | ALTA:نمک مور<br>۲۰:۸۰:۱/۰   |
| ۵/۰                    | ۹۹/۰                       |                             |

\* EPDM نوع ویستالون ۶۵۰۵ به عنوان جزء مورد عمل

طور کلی، از نتایج حاصل چنین برداشت می‌شود که برای تمام نمونه‌های اصلاح شده توسط AAm، NVP و HEMA میزان زیست‌سازگاری و آب‌سازگاری وقتی بهینه می‌شود که درصد پیوندزنی از مقدار معینی تجاوز نکند.

### نتیجه‌گیری

میزان رطوبت‌پذیری و زیست‌سازگاری الاستومر EPDM از راه پرتو پیوندزنی مونومرهای رطوبت‌پذیر و زیست‌سازگار به سطح آن به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد.

نمونه‌های اصلاح شده با مونومر NVP از میزان رطوبت‌پذیری بیشتری نسبت به نمونه‌های اصلاح شده توسط AAm و HEMA برخوردارند. بین زیست‌سازگاری و درجه پیوندزنی این سه مونومر رابطه‌ای خطی وجود ندارد.

اصلاح سطحی این لاستیک با استفاده از روش پرتو پیوندزنی مونومرهای رطوبت‌پذیر و زیست‌سازگار به سطح آن می‌تواند کاربردهای زیست‌شناختی این لاستیک را ممکن سازد و چسبندگی سطحی آن را نیز افزایش دهد.

### مراجع

- [1] B.D. Ratner, T. Horbett, and A.S. Hoffman, J. Biomed. Mater. Res. 9, 407, 1975.
- [2] B.D. Ratner and A.S. Hoffman, 24th International Symposium on Macromolecules, Jerusalem, July 13-18, 1975.
- [3] A. Chapiro, D. Domurad, M. Foëx-Millequant and A.M. Jendrychowska-Bonamaur., Radiation. Phys. Chem. Vol. 18, No. 5-6, 1203-1206, 1981.
- [4] B.D. Ratner and A.S. Hoffman, J. Appl. Polym., Science., Vol. 18, 3183-3204, 1974.
- [5] Yasuda, H., and Refojo, M.F., "Graft-Copolymerization of NVP onto polydimethylsiloxane.", J. Polym. Sci., A2, 5093, 1964.
- [6] Horbett, T.A. and Hoffman, A.S., "Bovine Plasma Protein Adsorption to Radiation Graft Hydrogels", ACS. Adv. in Chem., No. 145, Symposium on "Applied Chem of Protein Interfaces", ACS. Wash., D.S.P. 230, 1975.
- [7] Muzykewicz, K.J., J.V. Hill, C.G., and Cooper, S.L., "Platelet Adhesion and Contact Activation Time Tests on Hema

نمونه‌های اصلاح شده توسط مونومر NVP از زیست‌سازگاری بیشتری نسبت به نمونه‌هایی که سطح آنها توسط مونومر AAm و HEMA پیوند شده است برخوردارند.

جدول ۱۲ - مقایسه زیست‌سازگاری (اتصال سلولی و رشد) EPDM و ولکانش شده و اصلاح شده با NVP، HEMP، AAm

| نوع زیست‌سازگاری  | ماده   |
|---|--|
| تک لایه طبیعی بسیار متراکم  | نمونه شاهد   |
| رشد ضعیف چسبنده   | محصول ولکانش EPDM نوع پلی‌سار (۸۲۶X) اصلاح نشده        |
| اتصال خوب و رشد با تک لایه کامل   | EPDM (پلی‌سار ۸۲۶X) اصلاح شده با NVP (۴/۲ mg/sq.cm)    |
| اتصال خوب و رشد با تک لایه کامل   | EPDM (پلی‌سار ۸۲۶X) اصلاح شده با NVP (۱۴/۲ mg/sq.cm)   |
| رشد ضعیف چسبنده اما تک لایه شکل گرفته پیوسته                            | محصول ولکانش EPDM نوع ویستالون ۶۵۰۵ اصلاح نشده         |
| باسلولهای بزرگ بسیار خوب پوشیده شده است که در چند منطقه متراکم شده‌اند. | EPDM (ویستالون ۶۵۰۵) اصلاح شده با HEMA (۴/۴ mg/sq.cm)  |
| چسبنده با سولولهای بزرگ بسیار و رشد متراکم زیاد                         | EPDM (ویستالون ۶۵۰۵) اصلاح شده با HEMA (۱۲/۲ mg/sq.cm) |
| مقداری اتصال سلولی ولی رشد کم   | EPDM (ویستالون ۶۵۰۵) اصلاح شده با AAm (۱/۷ mg/sq.cm)   |
| هیچ رشد سلولی دیده نمی‌شود  | EPDM (ویستالون ۶۵۰۵) اصلاح شده با AAm (۲۳/۵ mg/sq.cm)  |

سولولهای کشت شده بر سطح نمونه‌هایی که توسط NVP اصلاح سطحی شده‌اند به طور یکنواخت رشد می‌کنند و به صورت لایه نازکی سطح نمونه را می‌پوشانند. به طور کلی، میزان چسبندگی سولولها به سطح نمونه‌های تابش دیده در حضور مونومر نسبت به نمونه‌های اصلاح نشده از افزایش چشمگیری برخوردار است. نکته قابل توجه اینست که زیست‌سازگاری نمونه‌هایی که سطح آنها با ۰/۷ درصد (پلی) HEMA پیوند شده بیشتر از نمونه‌هایی است که درصد پیوندزنی بیشتری با این پلیمر دارند. همان‌طور که از جدول پیداست، نمونه‌های پیوند شده با ۲۳/۵ درصد مونومر AAm از میزان زیست‌سازگاری ضعیفتر برخوردارند. به

بخش سیگمای XI همان دانشگاه، جایزه اول M.A. را به دلیل بهترین پایان نامه دکترای آن سال دریافت کرد.

دکتر استارنر پس از فارغ التحصیلی از مؤسسه تکنولوژی جرجیا، پست شیمیدان پژوهشگر را در آزمایشگاههای شرکت نفت و پالایشگاه هامبل در بیتون، TX (که در حال حاضر قسمتی از شرکت اکسون است) پذیرفت که در آنجا تا سطح مشاور پژوهشی و رئیس بخش افزودنیهای پلیمر ارتقاء یافت. وی طی این دوره، به دلیل کاوش روی خود اکسایش فاز مایع و ضد اکسندوها مشهور شد و گروهی که وی سرپرستی می کرد مسئول صنعتی کردن یک سیستم ضد اکسندو فرادمای برتر برای پلی پروپیلن بودند. وی از ۱۹۷۱ تا ۱۹۷۳ مشاور تحقیقاتی و عضو گروه شیمی دانشگاه تگزاس در آستین بود.

وی در حالی که به عنوان عضو ناظر تکنیکال استاف در آزمایشگاههای بل در موری هیل، NJ، مشغول کار بود (۱۹۷۳-۱۹۸۵)، پژوهشهای بنیادی را روی PVC هدایت کرد که به درکی عمیق از مکانیسم تخریب گرمایی این پلیمر مهم منجر شد. وی نقصهای ساختاری تغییر پذیر گرمایی را در PVC شناسایی کرد و تکنیکهای پایدار سازی تازه‌ای را توسعه بخشید. مکانیسمهای اثر پایدار کننده‌های صنعتی و تخفیف دهنده‌های دود را مشخص کرد و برخی مکانیسمهای ویژه برای کوپلیمر شدن رادیکال آزاد وینیل کلرید با سایر مونومرها را آشکار ساخت. وی در ۱۹۸۵ مقام استاد شیمی و رئیس گروه شیمی و علوم زیستی در مؤسسه پلی تکنیک نیویورک (که اکنون دانشگاه پلی تکنیک نام دارد) را پذیرفت، و در آنجا پژوهشهای بنیادی روی شیمی PVC و سایر پلیمرهای سنتزی مهم را ادامه می دهد.

استاد استارنر عضو انجمن شیمی آمریکا و فرهنگستان علوم نیویورک و چند انجمن و مؤسسه علمی دیگر و عضو سابق هیئت مشاوران و منتقدان مجله "Vinyl Technology" است. وی مشاور چندین شرکت است و اخیراً نیز مدیر عامل کمیته فرعی شیمی طرح شماره AAAS ۲۰۶۱ شده است.

دکتر استارنر مؤلف بیش از ۷۵ مقاله پژوهشی و فصلهای کتاب است و ۲۴ اختراع ثبت شده در آمریکا دارد. در ۱۹۸۲ جایزه برجسته تکنیکال استاف را از آزمایشگاههای بل دریافت کرد و در ارزیابی عمومی خلاصیت علمی چمبرز در ۱۹۷۰ بین ۳٪ شیمیدانان آمریکایی ممتاز قرار گرفت.

استارنر جهانگردی شیفته است که حدود ۱۰۰ سخنرانی علمی در مناطق مختلف کرده است. او در زمینه‌های ورزش و موسیقی نیز فعالیت دارد.

Polymer News (1988)

Vol.13, No.9

"Coated Cellulose Acetate Membranes", J.Biomed.

Mater.Res., 9, 487, 1975.

[8] A.A. Katbab, R.P. Burford, J.L. Garnett., Radiation Modification of EPDM Rubber., in Press (R.Phys. Chem. 1991).

[9] A.A. Katbab, R.P. Burford, J.L. Garnett., Radiation Modification of EPDM Rubber with NVP, HEMA, AAm, Effects of EPDM Structural Factors. in Press.

[10] Schildknecht, C.E., Vinyl and Related Polymers, Wiley, New York, 1959.

[11] B.D. Ratner and A.S. Hoffman, Prepr. Div. Org. Coating and Plastics Chem., A.C.S., 33 (2), 386, 1973.

[12] Stephen D. Bruck., National Health and Lung Institute, National Institute of Health, Bethesda, Maryland, 20014, J.Biomed.Mater.Res., Vol.7, 387-404, 1973.

[13] J. Paul Fisher, Udo Becker, Sigmar Peter. Von Halasz., "The Preparation and Characterization of Surface Grafted Plastic Materials.", J. Polym. Sci., Polym. Symposium, 66, 443-463, 1979.

### ویلیام هربرت استارنر William Herbert Starnes

دکتر ویلیام هربرت استارنر، که عنوان پیشگام در علوم پلیمر گرفته است، پژوهشهای بسیاری را در زمینه ساختار، پایداری و مکانیسم پلیمر شدن و تخریب PVC انجام داده است. برداشتن کامل هالوژن از PVC و سایر هالیدهای آلی پلیمری در اثر تری - n - بوتیل قلع هیدرید، اینک کاهش استارنر نامیده می شود. همچنین، مهاجرت بی نظیر اتم کلر که علت انتقال زنجیر به مونومر در طی پلیمر شدن وینیل کلرید است، مکانیسم استارنر نام گرفته است. به کارگیری پژوهشهای پیشرفته، مانند آنچه توسط دکتر استارنر اجرا شده است، در زمینه پلیمرهای با کاربرد عام، کاربرد و رشد آینده PVC را تضمین خواهد کرد.

ویلیام در ۲ دسامبر ۱۹۳۴ در ناکسویل، TN متولد شد. وی نخستین سالهای عمرش را در ویرجینیای جنوب غربی گذراند و در ۱۹۵۰ از دبیرستان توماس واکر در اوئنگ، VA با عنوان دانشجوی ممتاز فارغ التحصیل شد. بعد از دو سال تحصیل در یونیون کالج در باربرویل، KY، به مؤسسه پلی تکنیک ویرجینیا منتقل شد که از آنجا لیسانس شیمی خود را با رتبه بالا دریافت کرد. وی پس از گذراندن یک سال در دانشگاه دوک در مؤسسه تکنولوژی جرجیا ثبت نام کرد که در آنجا عضو خدمات بهداشت عمومی بود و بعد به عضویت بنیاد علوم ملی درآمد. وی در ۱۹۶۰ درجه Ph.D شیمی را از مؤسسه تکنولوژی جرجیا گرفت و نیز از