یازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran
senaconf.ir

اثر نانوذرات اکسید روی بر خواص آنتی باکتریال فوم‌های پلی اتیلن

فاطمه عربگل*[1]، مهدیه منتظری[2]، امین نظری[3]

[1] دانشگاه بین‌المللی امام خمینی(ره)- مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، قزوین، ایران
arabgol@bzeng.ikiu.ac.ir

[2] دانشجوی کارشناسی رشته مهندسی پلیمر، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی(ره)- مرکز آموزش عالی فنی و مهندسی بوئین زهرا، گروه مهندسی مواد، شیمی و پلیمر، قزوین، ایران mahdieh.montazeri79@gmail.com

[3] دانشجوی کارشناسی ارشد واحد تحقیق و توسعه شرکت بهین آور، تهران، ایران amin1371n@gmail.com

چکیده

عفونت‌های باکتریایی هنوز به‌عنوان یکی از مهم‌ترین عوامل مرگ و میر انسانی شناخته می‌شوند. رشد روز افزون نگرانی‌ها در مورد به وجود آمدن باکتری‌های مقاوم در برابر درمان‌های دارویی سبب گسترش طیف وسیعی از محصولات آنتی‌باکتری شده است. امروزه به کمک فناوری نانو و با استفاده از نانوذرات خاصی جهت آنتی باکتری نمودن محصولات می‌توان به این قابلیت دست پیدا نمود. در حال حاضر ارزان‌ترین و کاربردی‌ترین نانو ذره‌ای که قابلیت آنتی‌باکتریال را بدون تغییر رنگ و خواص در فوم‌های پلیمری ایجاد می‌کند، استفاده از اکسید روی است. در این تحقیق، ابتدا نمونه فوم با استفاده از روش دو مرحله‌ای تهیه شد. به این صورت که مواد اولیه به همراه نانو ذرات با درصد وزنی مشخص در درون مخلوط‌کن داخلی با نام تجاری بمبوری برای تهیه آمیزه مخلوط شد و با استفاده از روش غلتک‌کاری پیش‌ساخته‌ای تهیه شد که برای فوم شدن ورق‌های تهیه شده، گرمادهی به آن‌ها تحت شرایط مشخص توسط پرس گرم انجام شد. نمونه‌های فوم تهیه شده برای بررسی خواص آنتی‌باکتری مورد آزمایش قرار گرفتند. نتایج حاکی از بهبود بارز خواص آنتی‌باکتری فوم‌های تهیه شده پلی‌اتیلنی حاوی نانو ذرات اکسید روی بود.

واژه‌های کلیدی

فوم پلی‌اتیلن، آنتی باکتری، نانوذره، اکسید روی.

۱. متن مقاله

امروزه فوم‌های پلیمری به‌دلیل کاربرد روزافزون در صنایع مختلف، جزء مواد چند منظوره به‌شمار می‌آیند. زیرا می‌توان از آن‌ها در صنایع گوناگون استفاده کرد. فوم‌ها به دو صورت نرم و سخت می‌توانند وجود داشته باشند. کاربرد فوم‌های بسیار نرم در صنایع پوشاک، اتومبیل، لرزه‌گیرها و.... است. فوم‌های سخت نیز در صنایع بسته‌بندی و صنایع نظامی کاربرد دارند [۱]. همچنین از فوم‌ها می‌توان به عنوان عایق گرمایی و صوتی نیز استفاده کرد. سبک وزن بودن، قیمت پایین، هدایت حرارتی کم، تنوع خواص مکانیکی شامل محدوده وسیع از فوم سخت تا فوم قابل ارتجاع، تنوع فرایند تولید شامل تولید قطعات با اندازه بزرگ یا کوچک، عدم استفاده از فشار در بعضی از روش های تولید، بالاتر بودن نسبت استحکام به جرم (استحکام ویژه) در مقایسه با بقیه خانواده پلیمرها و ضربه گیری عالی از عوامل رشد و پیشرفت تجاری فوم‌ها است [۲]. طی سال‌های اخیر، فوم‌های نانوکامپوزیت پلیمری توجه جوامع علمی و صنعتی را به خود معطوف کرده است. به‌طورکلی، نانوذرات نسبت به ذرات در اندازه میکرون خواص متفاوتی از خود بروز می‌دهند. این تفاوت می‌تواند موجب تغییرات فیزیکی مانند تغییر رنگ، ساختار بلوری و غیره شود و نیز موجب تغییرات شیمیایی مانند نشاندن گروه عامل‌های متفاوت بر روی آن‌ها شود که موجب تغییرات درخواص آن‌ها من جمله خاصیت آنتی‌باکتریال شود [۳]. فلزات می‌توانند بالقوه باعث تجزیه باکتری‌ها شوند. به همین دلیل استفاده از افزودنی‌های فلزی مانند مس، روی و نقره در بسیاری از مصارف صنعتی و تجاری مانند کشاورزی، پزشکی و غیره بسیار رواج یافته است. فلزات به‌دلیل پایداری بالا در شرایط فرآیندی موجود در صنعت، برخلاف اکثر مواد آنتی باکتری به‌عنوان افزودنی‌های مناسب برای پلیمرها شناخته شده‌اند [۴]. اکسید روی با فرمول شیمیایی ZnO ترکیبی شیمیایی با رنگ سفید است که در آب حل نمی‌شود. دانه‌بندی آن بسیار ریز است و بلورهای ۶ وجهی دارد. ماده‌ای نسبتاً ارزان و نیمه‌رسانا، دارای پایداری شیمیایی بالا و زیست‌سازگاری مناسب است که می‌تواند باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتری در ماتریس پلیمری شود [۵].

در مقایسه با نانوذرات نقره (Ag)، دی اکسید تیتانیم (TiO_2)، مس (Cu) و اکسید کلسیم (CaO) دارای قیمت کمتر، پایداری بالاتر در شرایط مختلف فرایندی، سمیّت کمتر و زیست‌سازگاری بالاتر است که موجب شده به‌عنوان ماده‌ای ایمن برای انسان شناخته شود. قابل ذکر است اکسید کلسیم دارای نقطه ذوب حدود ۲۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به موارد گفته شده، اکسید کلسیم توجه بسیاری از محققان را برای استفاده در ماتریس‌های پلیمری به خود جذب کرده است. نشان داده شده است که اکسید کلسیم در استحکام کششی ماتریس LDPE تغییر خاصی ایجاد نمی‌کند، در حالی که کرنش تا نقطه پارگی را کاهش می‌دهد. محققان در پژوهشی دریافتند که اکسید کلسیم پایداری حرارتی و مدول ذخیره HDPE را افزایش می‌دهد [۶]. سیلوا و همکاران دریافتند که نانوذرات اکسید کلسیم می‌تواند باعث ایجاد خاصیت آنتی باکتری در ماتریس پلی‌اتیلن شود. بنابراین به کمک آن، امکان استفاده از پلی‌اتیلن در کاربردهایی همچون بسته‌بندی مواد غذایی و ابزارهای پزشکی فراهم می‌شود [۶].

روحاس و همکاران نشان دادند که افزودن نانواکسید روی به ماتریس LDPE می‌تواند باعث ایجاد خاصیت ضد باکتری شود. با افزودن مقدار ۸ ٪ وزنی از نانوذرات ZnO بیشترین بازدهی در ایجاد خاصیت آنتی باکتری ایجاد شد. علاوه بر این نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد افزودن اکسید روی باعث افزایش مدول یانگ ماتریس LDPE می‌شود [۷].

اکسید روی علاوه بر خاصیت آنتی باکتری، می‌تواند سایر خواص پلیمرها را نیز بهبود دهد. گروهی از محققان تأثیر افزودن نانوذرات اکسید روی بر ماتریس LDPE را مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور آن‌ها از طریق اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت‌های ZnO/LDPE را تهیه کردند. نتایج آزمایشات آن‌ها نشان داد که اکسید روی پایداری حرارتی پلیمر را افزایش می‌دهد. علاوه بر این استحکام کششی نمونه با افزایش مقدار ZnO افزایش یافت. در کنار خواص ضد باکتری ایجاد شده، نانوکامپوزیت‌های به‌دست آمده پتانسیل بالایی جهت استفاده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی و همچنین زمینه‌های پزشکی از خود نشان دادند [۸].

اکسید روی نوعی شتاب‌دهنده برای فعالیت موادی همچون اسید استئاریک و پودر فوکو (آزو دی کربن‌آمید) در تولید فوم‌های پلی‌اتیلن است که باعث کنترل دمای فعال‌سازی پودر فوکو در فرایند اختلاط می‌شود. اکسید روی نقش فعال‌کننده دارد که در محصولات فوم به ویژه در محصولات فوم اتیلن وینیل استات (EVA) و پلی‌اتیلن (PE) به‌عنوان مواد اولیه مهم است. اکسید روی باعث کاهش دمای فعال‌سازی پودر فوکو می‌شود و دمای تجزیه پودر فوکو را از حدود ۲۰۵ درجه سانتی‌گراد به ۱۰۸ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌دهد. بدون

فعال‌کننده‌ها، سرعت تولید بهینه نخواهد بود و کار به کندی پیش خواهد رفت [۹]. نانو ذرات اکسید روی از خواص گوناگونی برخوردار هستند که باعث استفاده آن‌ها در صنایع و کاربردهای مختلف در مقیاس وسیع از آن‌ها می‌شود از جمله خواص پایدار شیمیایی بالا، ثابت دی‌الکتریک، فعالیت کاتالیزوری بالا، قیمت ارزان، قدرت چسبندگی و پوشش‌دهی بالا، قابلیت بازیابی، جذب و خنثی کردن اشعه UV خورشید و مهم‌ترین خاصیت این نوع ذرات آنتی باکتری و ضدعفونی کنندگی پایدار آن به همراه عدم سمیّت و تولید پاتوژن انسانی است. و از همین رو در کاربردهای دارویی و بهداشتی و در صنایع گوناگون مورد استفاده بسیار هستند [۱۰]. در این تحقیق هدف اصلی بررسی تأثیر نانوذرات اکسید روی خواص آنتی باکتری فوم‌های پلی‌اتیلنی در مقایسه با نمونه فاقد نانوذره است.

۲. بخش تجربی

۱،۲. مواد و روش‌ها

در این تحقیق، مواد اولیه مورد استفاده شامل پلی‌اتیلن تهیه شده از پتروشیمی بندر امام گرید ۲۱۰۲، پارافین از شرکت رز شیمی، کربنات کلسیم مش ۲۵۰ از شرکت آرمان پودر، فوکو (آزودی کربن‌آمید) از شرکت ژکم چین، دی کلسیم فسفات از شرکت مرک آلمان، اکسید روی از شرکت اکسید روی زنجان، نانو ذرات اکسید روی از شرکت نانو مواد گستران فارس، اسید استئاریک از شرکت پارس پاک کیمیا است. این مواد با استفاده از دستگاه مخلوط‌کن داخلی نوع آزمایشگاهی با یکدیگر مخلوط شدند.

۲.2. تهیه آمیزه

ابتدا مواد پلی‌اتیلن و کربنات کلسیم در دمای محیط داخل دستگاه مخلوط کن داخلی (بمبوری) قرار می‌گیرد. بعد از گذشت مدت زمان لازم در حدود چندین دقیقه تا رسیدن دمای آن به دمای حدوداً ۸۰°C، سایر افزودنی‌ها مطابق فرمول‌بندی به داخل دستگاه افزوده می‌شود. با گذشت زمان دمای اختلاط افزایش یافته تا به ۱۱۶°C می‌رسد. در این حالت آمیزه خمیری شکل از داخل مخلوط‌کن خارج می‌شود. برای اختلاط بهتر آمیزه خمیری شکل توسط غلتک تحت اختلاط ثانویه مجدد قرار می‌گیرد. در نهایت نمونه به‌صورت ورق‌هایی با ضخامت ۲ میلیمتر با ابعاد مشخص توسط دستگاه برش تهیه می‌شود.

شکل ۱. دستگاه مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی (بنبوری)

3.2. ساخت فوم

ابتدا پیش‌ساخته‌های تهیه شده با اندازه مشخص(۵۰cm×۵۰cm×۲cm) درون قالب پرس داغ در دمای ۱۶۴ درجه سانتی‌گراد و فشار ۵/۵bar به مدت ۱۷ دقیقه قرار می‌گیرد و تحت شرایط گرمادهی مشخص نمونه در دستگاه پرس داغ تبدیل به فوم می‌شود.

شکل ۱. دستگاه پرس داغ

جهت بررسی اثر نانوذرات اکسید روی بر خواص آنتی باکتری دو نمونه فوم با شرایط یکسان آزمایشگاهی و ترکیب درصدهای مطابق جدول‌های ۱ و ۲ تولید شدند.

جدول ۱. ترکیب درصد مواد در نمونه شاهد

مواد	پلی اتیلن	کربنات کلسیم	اکسید روی	اسید استئاریک	آزو دی کربن آمید	دی کلسیم فسفات	پارافین
وزن (گرم)	۱۴۴۸	۶۱۱۰۷	۸۶/۱۵	۱۳/۶	۹۷/۱۱	۱۰/۲۲	۵/۱۱

جدول ۲. ترکیب درصد مواد نمونه با نانو ذرات اکسید روی

مواد	پلی‌اتیلن	کربنات کلسیم	نانو ذرات اکسید روی	اسید استئاریک	آزو دی کربن آمید	دی کلسیم فسفات	پارافین
وزن (گرم)	۱۴۴۸	۶۱۶۰۷	۱۳/۹۶	۱۳/۶	۹۷/۱۱	۱۰/۲۲	۵/۱۱

نمونه‌ها به منظور بررسی خواص آنتی باکتری در آزمایشگاه زیست محصول پرشین مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۱۰۹۰۰ برای اندازه‌گیری فعالیت ضد باکتریایی بر روی سطوح فراورده‌های پلاستیکی و سایر سطوح نامتخلخل فراورده‌ای دیگر آزمایش شد. ارزیابی خاصیت ضد باکتریایی در جدول شماره ۳ به شرح زیر ذکر شده است.

جدول ۳. شرایط و استاندارد تست آنتی‌باکتریال

ردیف	پارامتر بازرسی	معیار پذیرش	استاندارد	نوع باکتری	روش آماده سازی	شرح
۱	خاصیت ضد باکتریایی	R≥۲	INSO10900	Staphylococcus aureus	طبق استاندارد	از نمونه فاقد جزء نانومتری به عنوان شاهد استفاده می‌شود.
		R≥۲		Escherichia coli		

۳. بحث و نتایج

1.3. مقایسه مصرف اکسید روی فرمول‌بندی شاهد و فرمول‌بندی حاوی نانوذرات اکسید روی

میزان مصرف نانوذرات اکسید روی به میزان حدود ۸۰ درصد کاهش یافت. از این‌رو، در میزان مصرف اکسید روی صرفه‌جویی عمده‌ای حاصل شد. برای مثال اگر در فرمول‌بندی phr ۵ اکسید روی استفاده می‌شده است، استفاده از نانوذرات اکسید روی در فرمول‌بندی میزان آن را به phr ۳تقلیل داده است که موجب کاهش چگالی محصولات تولیدی و سبک‌تر شدن آن‌ها همراه با ایجاد خاصیت آنتی‌باکتری ضمن حفظ سایر خواص مکانیکی و حتی ارتقای دیگر خواص نیز شده است.

2.3 اثر زمان

یکی از عوامل مهم بر تشکیل فوم، زمان پخت است که پارامتری تأثیرگذار بر تیراژ تولیدی و اقتصاد هر صنعتی است. برای این منظور تشکیل فوم برای نمونه شاهد و نمونه نانو ذرات اکسید روی تحت شرایط دمایی یکسان ولی در بازه زمانی متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به شرح جدول ۴ است.

جدول ۴. اثر نانوذرات اکسید روی بر روی زمان فوم شدن

نام فرمول	زمان پخت (ثانیه)	دمای پخت (سانتی گراد)	ابعاد ورق فوم (سانتی متر)
نمونه شاهد	۱۲۰۰	۱۶۴	۱۱۸×۱۱۴×۲/۵
نمونه با نانو ذرات اکسید روی	۹۰۰	۱۶۴	۱۱۸×۱۱۴×۲/۵

نتایج نشان داد که نانو ذرات اکسید روی در فرمولاسیون به عنوان عوامل شتاب‌دهنده و کمک فرایند پخت در فرایند فوم شدن نیز عمل نموده است. در نمونه شاهد در شرایط یکسان زمان پخت بالاتر بوده و استفاده از نانواکسید روی باعث کاهش زمان پخت شده است.
نتایج آزمون نمونه شاهد و نمونه آنتی باکتری با توجه به استاندارد ۱۰۹۰۰ به شرح جدول ۵ است.

جدول ۵. نتایج تست آنتی باکتریال

ابعاد نمونه	شماره استاندارد	دمای گرماخانه گذاری
۵۰mm×۵۰mm	۱۰۹۰۰	$^{\circ}c$۳۷
باکتری ها	اشرشیاکلی	استافیلوکوکوس اورئوس
شماره سویه	ATCC8739	ATCC6538
غلظت مایه تلقیح(CFU/ml)	۲/۵×۱۰^{۶}	۲/۳×۱۰^{۶}
مقدار لگاریتمی تعداد باکتریای های زیست پذیر بازیابی شده از آزمون های آزمایش نشده بلافاصله (CFU/m^2) $(L_{max}-L_{min})(L_{mean})\leq 0.2$	۰/۰۸	۰/۰۵
U_0 میانگین لگاریتم تعداد باکتری های زیست پذیر بازیابی شده در نمونه آزمایش نشده بلافاصله (CFU/cm^2)	۴/۲۱	۴/۳۸
U_t میانگین لگاریتم تعداد باکتری های زیست پذیر بازیابی شده در نمونه آزمایش نشده بعد از ۲۴ ساعت (CFU/cm^2)	۳/۷۷	۳/۸۱
A_t میانگین لگاریتم تعداد باکتری های زیست پذیر بازیابی شده در نمونه آزمایش شده بعد از ۲۴ ساعت (CFU/cm^2)	۱/۷۷	۱/۶۹
R فعالیت ضد باکتریایی $R=(U_t-U_0)-(A_t-U_0)=U_t-A$	۲	۲/۱۲

نتایج حاکی از آن است که نانوذرات اکسید روی خواص آنتی‌باکتری در فوم پلی‌اتیلن ایجاد کرده است. و می‌توان محصولات آنتی‌باکتری از فوم‌های پلی‌اتیلنی تولید کرد تا از ایجاد بیماری‌های باکتریایی جلوگیری شود.

4.نتیجه گیری

مصرف نانوذرات اکسید روی باعث کاهش مصرف مقدار اکسید روی در فرمول‌بندی‌های تولید فوم می‌شود. همچنین افزودن نانوذرات اکسید روی به آمیزه در مقایسه با نمونه شاهد خواص آنتی‌باکتری ایجاد کرد. لذا این امکان را فراهم می‌کند تا در محصولات فراوری کودکان و مصارف پزشکی از نمونه آنتی‌باکتری استفاده کرد. همچنین نانوذرات اکسید روی باعث کاهش زمان پخت در فرایند فوم‌شدن نسبت به نمونه شاهد شده است. در تولید صنعتی نمونه‌ها با کاهش زمان پخت می‌توان هزینه تولید محصولات فومی را کاهش داد. از طرفی نانوذرات قابلیت لازم بر ساخت محصولات فومی آنتی‌باکتری را برای مصارف خاص ایجاد می‌کند.

۵. منابع

[1] Zhang, Y., Rodrigue, D., Ait-Kadi, A., 2003. High-density polyethylene foams. I. Polymer and foam characterization, Journal of Applied Polymer Science, 90(8), 2111-2119.
[2] Laguna-Gutierrez, E., Saiz-Arroyo, C., Velasco, J.I., Rodriguez-Perez, M.A., 2016. Low density polyethylene/silica nanocomposite foams: Relationship between chemical composition, particle dispersion, cellular structure and physical properties, European Polymer Journal, 81, 173-185.
[3] Zabihi, E., Majidi, H.J., Pasarvi, S.K., Shahrampour, D., Goudarzi, A., Khomeiri, M., Babaei, A.,2018. Fabrication and characterization of polyethylene nanocomposite films containing zinc oxide (ZnO) nanoparticles synthesized by a cost-effective and safe method, Journal of Macromolecular Science, Part B, 57(10), 645-659.
[4] Slavin, Y.N., Asnis, J., Häfeli, U.O., Bach, H., 2017. Metal nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity, Journal of Nano Biotechnology, 15(1), 1-20.
[5] Alam, F., Kumar, A., Patel, A.K., Sharma, R.K., Balani, K. 2015. Processing, characterization and fretting wear of zinc oxide and silver nanoparticles reinforced ultra-high molecular weight polyethylene biopolymer nanocomposite, Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 67(4), 688-701
[6] Silva, C., Bobillier, F., Canales, D., Antonella Sepulveda, F., Cament, A., Amigo, N., Zapata, P. A., 2020. Mechanical and antimicrobial polyethylene composites with CaO nanoparticles, Polymers, 12(9), 2132.
[7] Mania, S., Cieślik, M., Konzorski, M., Święcikowski, P., Nelson, A., Banach, A., Tylingo, R., 2020. The synergistic microbiological effects of industrial produced packaging polyethylene films incorporated with zinc nanoparticles, Polymers, 12(5), 1198.
[8] Sharma, R. K., Agarwal, M., , Balani, K., 2016. Effect of ZnO morphology on affecting bactericidal property of ultra-high molecular weight polyethylene biocomposite, Materials Science and Engineering: C, 62, 843-851.
[9] Marcilla, A., Garcia-Quesada, J.C., Beltran, M.I., Ruiz-Femenia, R., 2008. Study of the formulations and process conditions in the crosslinking of polyethylene foams at atmospheric pressure. Journal of Applied Polymer Science, 107(3), 2028-2037.
[10] Reyes-Labarta, J.A., Olaya, M.D.M., Marcilla, A., 2006. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide. Journal of Applied Polymer Science, 102(3), 2015-2025.