

## اصلاح سطح ابرآبگریز پلیمر پلی پروپیلن با هدف بهبود برهم کنش های بیولوژیک

الهام شیرانی و امیر رزمجو\*

دانشکده علوم و فناوری های نوین، گروه بیوتکنولوژی، دانشگاه اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۳/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۰۱)

**چکیده** - اهمیت ایجاد سطوح ابرآبگریز از طریق اصلاح ساختار و شیمی سطح در جلوگیری و یا به تأخیر انداختن تشکیل بیوفیلم است. این کار با هدف ارتقاء زیست سازگاری و بهبود خواص شیمیایی و بیولوژیکی سطح از طریق ایجاد ساختار زبری های چندگانه میکرو-نانو و کاهش انرژی آزاد سطح با کمک پلیمر آبگریز پرفلئورودوسیل تری کلروسیلان (FTCS) است. در این پژوهش به منظور ایجاد سطوح ابرآبگریز از یک مرحله پوشش دهی با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و یک مرحله فلئوروسیلانیزاسیون استفاده شد. سپس جهت ارزیابی خواص فیزیکی شیمیایی سطح اصلاح شده میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)، طیفسنجی مادون قرمز (FTIR)، اندازه گیری زاویه تماس، بررسی میزان سمیت سلولی پوشش سطح (با استفاده از سلول های سرطانی MCF-7 و HeLa و سلول های فیبروبلاست انسانی) با روش MTT، میزان جذب پروتئین BSA با روش بردفورد و چسبندگی سلول باکتریایی (سویه های استافیلوکوکوس اورئوس، استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس) با روش میکروتیتر مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج حاصل افزایش زاویه تماس تا ۱۵۶ درجه و کاهش انرژی سطح تا میزان ۵/۵۱ میلی نیوتن بر متر را در اثر تغییرات فیزیکی شیمیایی سطح نشان دادند. همچنین نتایج، کاهش چشم گیر میزان جذب پروتئین و چسبندگی سلولی باکتریایی را برای سطوح ابرآبگریز نشان دادند.

واژه های کلیدی: اصلاح سطح، نانوذره دی اکسید تیتانیوم، جذب پروتئین، زیست سازگاری، سطح ابرآبگریز.

## Improvement of Polypropylene Biological Interactions by using Superhydrophobic Surface Modification

E. Shirani and A. Razmjou\*

Department of Biotechnology, Faculty of Advanced Sciences and Technologies, University of Isfahan, Isfahan, Iran

**Abstract:** *The significance of producing superhydrophobic surfaces through modification of surface chemistry and structure is in preventing or delaying biofilm formation. This is done to improve biocompatibility and chemical and biological properties of the surface by creating micro-nano multilevel rough structure; and to decrease surface free energy by Fault Tolerant Control Strategy (FTCS). Here, we produced a superhydrophobic surface through TiO<sub>2</sub> coating and flurosilanization methods. Then, in order to evaluate the physicochemical properties of the modified surfaces, they were characterized by Scanning Electron Microscope (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Contact Angle (CA), cell viability assay (using HeLa and MCF-7 cancer cell lines as well as non-cancerous human fibroblast cells) by MTT, Bovine Serum Albumin (BSA) protein adsorption using Bradford and bacterial adhesion assay (Staphylococcus aureus and Staphylococcus epidermidis) using microtiter. Results showed that contact angle and surface energy of superhydrophobic modified surface increased to 150° and decreased to 5.51 mj/m<sup>2</sup>, respectively due to physicochemical modifications of the surface. In addition, the results showed a substantial reduction in protein adsorption and bacterial cell adhesion in superhydrophobic surface.*

**Keywords:** *Surface modification, Titanium dioxide nanoparticles, Protein adsorption, Biocompatibility, Superhydrophobic surface.*

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: a.razmjou@ast.ui.ac.ir

خواص سطحی مواد در تعیین کاربردهای آنها مهم است. امروزه روش‌های مختلفی برای اصلاح این خواص استفاده می‌شوند. خواص مهم مواد پلیمری شامل: چسبندگی، اصطکاک، ترشوندگی، نفوذپذیری و سازگاری با محیط زیست هستند که در عمل، همه این ویژگی‌ها از خصوصیات سطحی تأثیر می‌پذیرند [۱]. اصلاح سطح فرایندی پرکاربرد و مهم در فناوری نانو به‌شمار می‌رود که باعث گسترش کاربرد مواد شده است. اصلاح سطحی عبارت است از "تغییر ویژگی‌های سطح یک ماده با هدف تأثیر گذاشتن بر خواص مختلف مورد نظر، با حفظ ویژگی‌های کلیدی فیزیکی توده ماده". اصلاح سطح، عملی است که برای ایجاد مشخصه‌های فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی مختلف بر سطح مواد انجام می‌شود و معمولاً در مواد جامد و با اهداف تغییر زبری سطح، ایجاد قابلیت آب‌دوستی، ایجاد سطوحی با قابلیت ابرآب‌گریزی، ایجاد خواص چسبندگی و اتصال بر سطح، پاک‌کنندگی سطحی، خود تمیز شونده، ضد مه شدن و ضد یخ شدن، زیست‌سازگاری یا عکس آن و قابلیت واکنش‌پذیری انجام می‌شود. اصلاح سطح پلیمر منجر به کاربرد بیشتر مواد پلیمری مصنوعی در جوامع انسانی شده و در زمینه‌های مختلف از قبیل چسب‌ها، فیلتراسیون غشایی، پوشش‌دهی، کامپوزیت‌ها، زیست‌مواد مورد استفاده در بحث پزشکی و غیره به‌کار گرفته شده است. امروزه اکثر ابزارآلات پلیمری مرتبط با پزشکی به‌طور طبیعی فاقد زیست‌سازگاری لازم در سطح جهت استفاده در ابزارهای زیست‌پزشکی هستند. اولین بخش ابزارهای پزشکی که با اجزای بدن در ارتباط قرار می‌گیرند سطح آنهاست، بنابراین پاسخ اولیه بدن به ویژگی‌های سطح ماده ورودی بستگی دارد. عدم سازگاری بیولوژیک منجر به ایجاد عوارضی نظیر جذب پروتئین در سطح ماده، تشکیل رسوب زیستی، فعال شدن سیستم ایمنی و دفاعی، ایجاد زخم و آزدگی بیمار می‌شود. شیمی و ساختار سطح زیست‌مواد با نوع و غلظت پروتئین جذب شده در ارتباط هستند. بنابراین مقدار پروتئین جذب شده

در سطح را می‌توان با بررسی پارامترهای مؤثر سطح پیش‌بینی کرد. مطالعه رفتار جذب پروتئین در سطوح ابرآب‌گریز با توجه به نقش مؤثر آن در تعیین شرایط و میزان اتصال سلول‌ها و چسبندگی باکتری‌ها و تشکیل بیوفیلم در سطح اهمیت دارد. زمانی که سطح در تماس با محیط کشت یا مایعات بین سلولی یا خون قرار می‌گیرد سطح بیرونی مواد مستعدترین بخش برای جذب پروتئین بر آن و سپس چسبندگی سلولی است [۲]. جذب پروتئین در صورت جذب سطحی بر دستگاه‌های پزشکی به‌عنوان یک پارامتر اساسی می‌تواند تأثیر مستقیمی بر تشخیص و درمان‌های پزشکی داشته باشد. به‌طور مثال تجمع پروتئین در دستگاه‌های تشخیصی، حساسیت و دقت دستگاه را کاهش می‌دهد. همچنین چسبندگی پروتئین بر سطح کاشتنی‌های پزشکی<sup>۲</sup> بدن منجر به تشکیل ترومبوز<sup>۳</sup> می‌شود [۳]. عدم سمیت سلولی و کاهش آزدگی بافتی، کاهش تحریک سیستم ایمنی دفاعی، کاستن تجمع ریزسازواره‌ها<sup>۴</sup> و تشکیل بیوفیلم و غیره چندین مورد از اهداف اصلاح سطح پلیمرها است [۱]. در صنعت نیز یخ‌زدگی تجهیزات هوایی، چسبندگی رسوب‌ها به بدنه تجهیزات دریایی، آلودگی بنای ساختمانی و... مشکلاتی است که اهمیت اصلاح ویژگی‌های سطح را مشخص می‌کند. امکان رفع آلودگی‌های سطحی، تقویت خاصیت خود تمیز شونده و کاهش چسبندگی سطح با به‌کارگیری علم نانو و مهندسی سطح قابل بررسی است. به‌علت این مسائل، بهینه‌سازی و اصلاح سطح برای یک پلیمر بدون تغییر خواص توده آن امری ضروری است.

پلیمر پلی‌پروپیلن کاربردهای گسترده‌ای در زمینه تولید زیست‌مواد از قبیل: سرنگ‌ها، ابزارهای جراحی، کاتترها، کیسه‌های انتقال خون و غشاهای همودیالیز پیدا کرده است. ویژگی‌های عملکردی خوب همراه با هزینه پایین این پلیمر به دلیل مشخصه‌هایی از قبیل مقاومت شیمیایی و حرارتی، ویژگی‌های مکانیکی خوب و استحکام بالا و در عین حال سبک بودن آن است. با این وجود، کاربردهای زیست‌پزشکی آن به دلیل قطبیت سطح کم و ماهیت آبریز آن که منجر به

چسبندگی سلولی کم می‌شود، محدود شده است [۴]. تکنیک‌های اصلاح سطح به‌کار گرفته شده برای تغییر ویژگی‌های سطح پلیمرها شامل روش‌های شیمیایی تر<sup>۵</sup> تا فرایندهای فیزیکی خشک<sup>۶</sup> است، از قبیل: تیمار شعله<sup>۷</sup>، تیمار پلاسما و تابش ماورای بنفش [۵]. روش‌های رایج که تاکنون برای اصلاح سطح پلیمر پلی‌پروپیلن استفاده شده‌اند شامل پلاسما با گازهای مختلف از قبیل انواع گازهای نجیب است. روش پلاسما روشی پیچیده و گران‌قیمت است و این عیب اصلی روش اصلاح سطح با پلاسماست [۶ و ۷].

در این پژوهش یک روش اصلاح سطح شیمیایی نسبتاً ساده و مقرون به صرفه برای اولین بار در راستای بهبود ویژگی‌های سطح پلیمر پلی‌پروپیلن ارائه شده است. در ادامه با سنتز نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌روش سل-ژل و پوشش‌دهی به‌روش غوطه‌وری بر سطح پلیمر پلی‌پروپیلن موفق به افزایش ترشوندگی این پلیمر همراه با تغییرات شیمی و ساختار سطح شدیم. پس از آن یک مرحله فلئوروسیلانیزاسیون با استفاده از پلیمر آبگریز H, 1H, 2H, ۲H- پرفلورو- دودسیل تری کلروسیلان بر گروه‌های عاملی هیدروکسیل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم انجام شد و از این‌رو موفق به تولید سطوح ابرآبگریز پلی‌پروپیلن شدیم. همچنین بررسی‌های بیولوژیک از قبیل: میزان جذب سلول باکتریایی، میزان جذب پروتئین و زیست‌سازگاری پوشش سطح به‌ترتیب به‌روش میکروتیتر، بردفورد (در دو حالت پایا و پویا) و آزمایش MTT<sup>۸</sup> بر سطوح اصلاح شده صورت گرفتند.

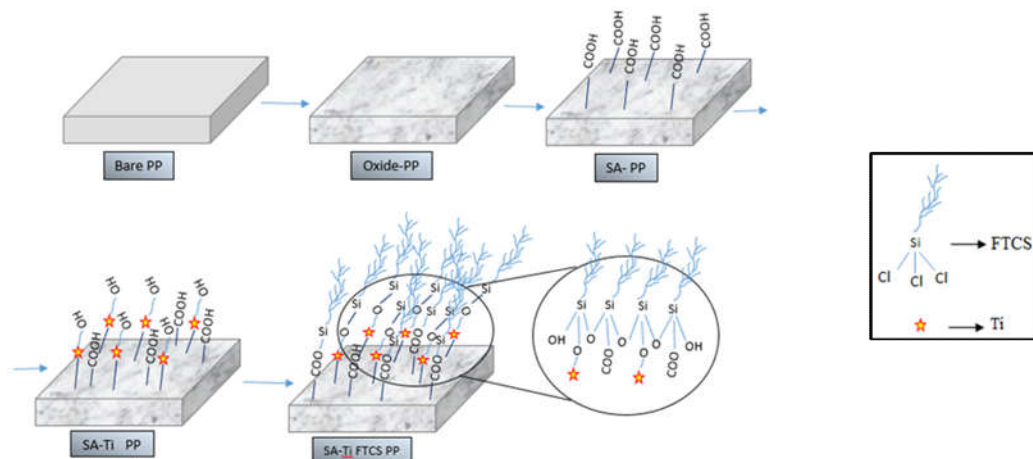
## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- نحوه اصلاح سطح

در این روش اصلاح سطح، نمونه‌های پلیمری (۳×۱۰×۳۰ میلی‌متر) در یک محلول حاوی کروم ۶- اکسید (۳ میلی‌مول، ۳۰۰ میلی‌گرم)، استیک اسید (۳ میلی‌لیتر) و استیک انیدرید (۳ میلی‌لیتر) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور شده و اکسید می‌شوند. سپس نمونه‌ها از محلول خارج شده و به‌ترتیب

با آب مقطر (۲۰ × ۲ میلی‌لیتر)، هیدروکلریک اسید یک مولار (۲۰×۲۰ میلی‌لیتر) و سود یک مولار (۲۰×۲۰ میلی‌لیتر) شستشو داده شدند [۸]. در مرحله بعد نمونه‌های پلیمری در محلول سوکسینیک انیدرید (۱۰۰ میلی‌گرم) و پیریدین (۱ میلی‌لیتر) در استون (۲۵ میلی‌لیتر) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شده و پس از پایان این مرحله نمونه‌ها با متانول (۲۰ × ۳ میلی‌لیتر) و دی‌کلرومتان (۲۰×۳ میلی‌لیتر) شستشو داده شدند. اکنون سطوح غیرفعال پلیمر پلی‌پروپیلن، عامل‌دار شده و بنابراین گروه‌های عاملی ایجاد شده بر سطح، جایگاه‌هایی برای اتصال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم فراهم آورده‌اند. جهت پوشش‌دهی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر سطح نمونه‌های عامل‌دار شده، پیش‌ماده سل نانوذرات از مخلوط کردن اتانول با ۲،۴- پنتادیون، پرکلریک اسید، تیتانیوم (IV) ایزوپرو پراکسید و آب دوار تقطیر در دمای اتاق به‌دست می‌آید. پس از مخلوط شدن اجزاء سازنده به مدت یک ساعت با یکدیگر، محلول سل پایدار شکل می‌گیرد. نسبت مولی هر یک از عناصر تیتانیوم (IV) ایزوپرو پراکسید: ۲،۴- پنتادیون: پرکلریک اسید: آب دوار تقطیر: اتانول به‌ترتیب برابر با ۱: ۰/۵: ۰/۵: ۰/۴۵: ۴/۷۶ است.

محلول سل-ژل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم مطابق با پژوهش‌های انجام شده در این زمینه [۹] با استفاده از دستگاه پوشش‌دهی غوطه‌وری بر سطح نمونه‌های تیمار شده پوشش داده شد. در مرحله بعدی جهت فلئوروسیلانیزاسیون نمونه‌های TiO<sub>2</sub> پوشش شده، قطعات پلیمری در محلول H, 1H, 2H, ۲H- پرفلورو- دودسیل تری کلروسیلان (FTCS)<sup>۹</sup> (۵ درصد وزنی) و اتانول به مدت ۴۸ ساعت و در دمای اتاق باقی می‌مانند. سپس نمونه‌ها در آون (گرمکن، شرکت Binder) با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت قرار داده شدند. در پایان این مرحله فلئوروسیلانیزاسیون نمونه‌های TiO<sub>2</sub> پوشش شده صورت می‌گیرد و تک‌لایه پلیمری آبگریز FTCS با روش خودآرایی بر نانوذرات از پیش پوشش داده شده بر سطح شکل می‌گیرد. در شکل (۱) مراحل اصلاح سطح نمونه‌های پلی‌پروپیلن به‌ترتیب نشان داده شده است.



شکل ۱- مراحل اصلاح سطح نمونه‌های پلی پروپیلن

## ۲-۲- بررسی خواص سطح

در این پژوهش به منظور بررسی خواص ترشوندگی سطح زاویه تماس استاتیک و انرژی سطح به ترتیب با روش‌های سسیل دراپ و ون-اوس مورد ارزیابی قرار گرفتند. جهت اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک سطح، میانگین پنج اندازه‌گیری زاویه تماس آب دیونیزه و سطح گزارش شد. همچنین، از سه مایع گلیسرول، آب مقطر و فرمامید با مشخصات معین نیز جهت اندازه‌گیری انرژی سطح استفاده شد [۱۰]. علاوه بر این، جهت مطالعه تغییرات شیمی و مورفولوژی سطح آنالیزهای طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR, JASCO FT/IR-6300, Japan spectrometer) و میکروسکوپ الکترونی روبشی  $10^\circ$  (SEM, Cambridge instrument) Stereo Scan S360 مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۳- ارزیابی بیولوژیک

در این پژوهش به منظور بررسی برهم‌کنش زیستی سطح با سلول‌ها از دو سویه باکتریایی از جمله استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۱۱</sup> و استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس<sup>۱۲</sup> که دارای قابلیت اتصال و چسبندگی به سطوح هستند استفاده شد. در این روش ابتدا به منظور غنی‌سازی سلول‌ها، در محیط کشت مغذی نوترینت

براث و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد کشت داده شدند. سپس با افزودن محیط کشت استریل تازه به سوسپانسیون باکتریایی، جذب در ۶۲۵ نانومتر را به ۰/۱۳ - ۰/۰۸ رسانده که غلظت استاندارد نیم مک فارلند است و تعداد سلولی برابر  $10^8 \times 1/5$  cfu/ml در آن موجود است. نمونه‌های مختلف پلیمری استریل شده و هر کدام در یک چاهک از ظرف آزمایش ۲۴ خانه پلی استرینی استریل قرار داده می‌شوند. علاوه بر این از هر نمونه سه کنترل در چاهک‌ها قرار می‌گیرد. به هر چاهک ۲ میلی‌لیتر از سوسپانسیون باکتریایی با غلظت نیم مک فارلند افزوده می‌شود و به نمونه‌های کنترل تنها محیط کشت مغذی نوترینت براث تازه و بدون باکتری به منظور حذف اثرات جانبی اجزای محیط کشت افزوده می‌شود. پس از آن ظروف به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد گرماگذاری می‌شوند. پس از گرماگذاری نمونه‌ها سه مرتبه با آب دیونیزه استریل شسته می‌شوند و به ظرف آزمایش ۲۴ خانه استریل دیگری منتقل می‌شوند. ۲ میلی‌لیتر رنگ کریستال ویوله ۰/۳ درصد به منظور اتصال به لایه پپتیدوگلیکانی باکتری‌های متصل به سطح به هر چاهک افزوده می‌شود. پس از ۱۵ دقیقه نمونه‌ها به آرامی سه مرتبه با آب دیونیزه شسته می‌شوند تا باکتری‌های غیرمتصل و رنگ اضافه شسته شوند. نمونه‌های شسته شده سپس در چاهک‌های حاوی ۲ میلی‌لیتر اتانول ۹۶ درصد (حجمی/

حجمی) به مدت ۲۰ دقیقه غوطه‌ور می‌شوند تا کریستال ویوله متصل شده درون دیواره سلولی باکتری‌ها و لایه پپتیدوگلیکانی متصل شده به سطح، آزاد شوند. در مرحله بعد جذب محلول در ۵۴۰ نانومتر اندازه‌گیری می‌شود. از هر غلظت، سه نمونه به‌عنوان کنترل منفی با همان شرایط و بدون حضور باکتری‌ها در چاهک‌ها قرار داده می‌شود که جذب کریستال ویوله به سطح و پوشش را نشان می‌دهد و باید در محاسبات از جذب نمونه‌های مورد بررسی کاسته شود.

مطالعه و بررسی میزان پروتئین جذب شده بر سطوح پلی‌پروپیلن نیز توسط روش بردفورد در دو حالت استاتیک و دینامیک، با استفاده از پروتئین سرم آلبومین گاوی (BSA) صورت گرفت. در این روش جهت اندازه‌گیری میزان پروتئین جذب شده بر سطح در تست استاتیک (پایا) سطوح پلیمری پلی‌پروپیلن با ابعاد یکسان در قطع ۱×۱ سانتی‌متر در محلول سرم آلبومین گاوی (pH=۷/۴، ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق غوطه‌ور ماندند و برای انجام تست دینامیک (پویا)، محلول پروتئین BSA (pH=۷/۴، ۰/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به مدت ۴ ساعت بر نمونه‌ها در حال گردش بود، سپس میزان جذب محلول رویی نمونه‌ها با روش بردفورد در ۵۹۵ نانومتر توسط دستگاه طیف‌سنج UV-vis (مدل Biowave II، شرکت Spectrophotometer Biochrom) اندازه‌گیری شد. در نهایت میزان پروتئین جذب شده بر سطح با استفاده از منحنی استاندارد میزان جذب برحسب غلظت پروتئین، محاسبه شد. همچنین توسط روش MTT میزان سمیت پوشش سطح و درصد زنده‌مانی سلولی با استفاده از سه رده سلولی سلول‌های سرطانی هلا، سلول‌های سرطانی MCF-۷ و سلول‌های نرمال فیروبیلاست انسانی در دو بازه زمانی متفاوت ۲۴ و ۴۸ ساعته مورد ارزیابی قرار گرفت. روش MTT معمولاً برای بررسی بقاء سلول‌ها به‌کار می‌رود. در این روش از نمک زرد تترازولیوم استفاده می‌شود. وقتی که سلول‌ها جذب آن شوند، تغییر رنگ ایجاد شده و این نمک به حالت بنفش رنگ در می‌آید. دلیل تغییر رنگ،

تشکیل کریستال‌های نامحلول است. این کریستال‌ها در خارج از سلول با افزودن یک شوینده حل شده و جدا می‌شوند. این تغییر رنگ با روش‌های طیف‌سنجی قابل تشخیص است. برای هر سلول یک رابطه خطی میان سلول‌های زنده و میزان جذب اندازه‌گیری شده وجود دارد بنابراین با اندازه‌گیری میزان جذب توسط یک میکروتیتر ریدر<sup>۱۳</sup> (شرکت Hiperion مدل MPR4) در ۵۷۰ نانومتر می‌توان به میزان سلول‌های زنده موجود پی برد و از این طریق به میزان سمیت سلولی پوشش سطح دست یافت.

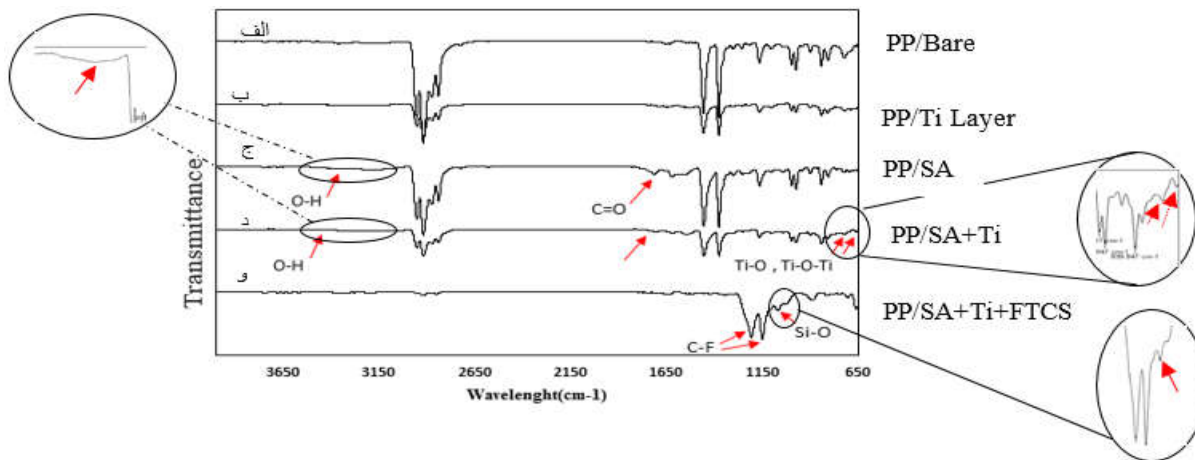
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی رفتار ترشوندگی

به‌منظور بررسی رفتار ترشوندگی پوشش‌های نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و تک لایه پلیمری آگریز FTCS، آزمون زاویه تماس استاتیک به‌روش سسیل دراپ و همچنین اندازه‌گیری انرژی سطح به‌روش ون-اوس بر سطح نمونه‌ها انجام شد. همان‌طور که در جدول (۱) نشان داده شده است نمونه‌های خام پلی‌پروپیلن دارای زاویه تماس ۹۰ تا ۱۵۰ درجه هستند و بنابراین به‌عنوان سطوح آگریز معرفی می‌شوند، سطوح دارای پوشش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با زاویه تماس ۵۶ درجه به‌عنوان سطوح آب‌دوست و سطوح دارای پوشش تک لایه FTCS با زاویه تماس بالاتر از ۱۵۰ درجه، طبق تعاریف ترشوندگی [۱۱] در گروه سطوح ابرآگریز معرفی می‌شود. علاوه بر زاویه تماس قطره آب با سطح، انرژی سطح نیز بیانگر میزان ترشوندگی و میل ترکیبی سطح با قطره مایع است. سطوح با ترشوندگی بیشتر دارای انرژی سطح بالاتر و سطوح با ترشوندگی پایین‌تر دارای انرژی سطح کمتری هستند [۱۲]. نتایج انرژی سطح نیز نشان دادند که انرژی سطح نمونه شاهد (Control) از ۲۸/۲۹ میلی‌نیوتن بر متر مربع به ۳۶/۳۴ میلی‌نیوتن بر متر مربع در نمونه دارای پوشش نانو ذره (TiO<sub>۲</sub>) افزایش یافت و پس از پوشش FTCS به ۵/۵۱ میلی‌نیوتن بر متر کاهش یافت.

جدول ۱- نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس و انرژی سطح نمونه‌های پلی‌پروپیلن اصلاح سطح شده

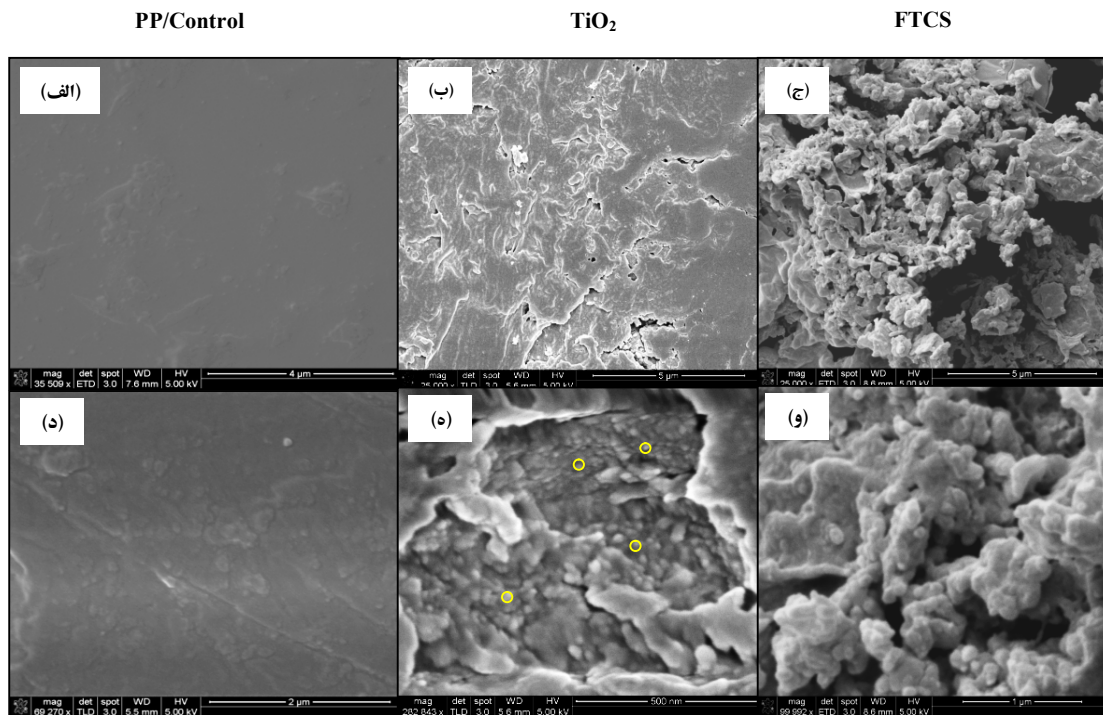
FTCS	TiO <sub>2</sub>	شاهد	نمونه
۱۵۶	۵۶	۹۹/۵	زاویه تماس (درجه)
۵/۵۱	۳۶/۳۴	۲۸/۲۹	انرژی آزاد سطح (میلی‌نیوتن بر متر مربع)



شکل ۲- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های پلی‌پروپیلن

طیف جذبی این نمونه با نمونه Ti Layer که نانوذرات بر سطح نمونه اولیه (خام) و بدون هیچ فرایند قبلی پوشش داده شده‌اند در می‌یابیم که اتصال نانوذرات در نمونه (ب) از طریق جذب فیزیکی بوده و نانوذره بسیار کمی به سطح متصل شده است زیرا پیک‌های مربوط به ارتعاشات Ti-O و Ti-O-Ti دیده نمی‌شود و پیک جذبی آن با نمونه کنترل (نمونه الف) تفاوت چندانی ندارد. بنابراین سوکسینیک انیدرید با گرفت شدن به سطح، منجر به ایجاد جایگاه‌هایی برای اتصال پایدار و کوالان نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم شده است. همچنین پیک پهن مربوط به گروه عاملی هیدروکسیل، هم در گروه کربوکسیلیک اسید مربوط به سوکسینیک انیدرید و هم در نمونه دارای نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم که روی سطح خود دارای گروه عاملی آب‌دوست OH- هستند در محدوده ۳۲۰۰-۳۴۰۰ بر سانتی‌متر نمایان شده است. در ادامه با پوشش تک لایه FTCS روی سطح نمونه (و) دارای نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم به خوبی می‌توان پیک دوشاخه مربوط به C-F که بخش اعظم مولکول FTCS را شاخه‌های آبگریز کربن-فلور تشکیل داده‌اند در

۲-۳- آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز با تبدیل فوریه (FTIR) نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز نمونه‌های پلی‌پروپیلن، ایجاد گروه‌های عاملی جدید در اثر فرایند اصلاح سطح را به خوبی نشان داد. همان‌طور که در شکل (۲) نمونه (ج) مشاهده می‌شود با گرفت شدن سوکسینیک انیدرید به سطح، پیک مربوط به ارتعاش C=O گروه عاملی کربوکسیلیک اسید در محدوده طول موج ۱۷۰۰-۱۷۲۵ بر سانتی‌متر ملاحظه می‌شود [۱۳ و ۱۴]. گروه عاملی کربوکسیلیک اسید به سطح اعطا شده ناشی از باز شدن حلقه انیدرید سوکسینیک انیدرید در طی انجام واکنش است. پس از اتصال سوکسینیک انیدرید به سطح، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر آن پوشش داده شده و نتایج طیف‌سنجی آنها به خوبی حضور نانوذرات را به اثبات می‌رساند. پیک‌های مشاهده شده در طول موج‌های ۴۰۰-۸۰۰ بر سانتی‌متر در نمونه (د) مربوط به ارتعاشات پیوندهای Ti-O و Ti-O-Ti است. پیک ناحیه ۸۰۵ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند Ti-O و پیک‌های ناحیه ۷۶۰ و ۶۸۰ بر سانتی‌متر مربوط به ارتعاش پیوندهای Ti-O-Ti در نمونه (د) است [۱۵ و ۱۶]. در مقایسه



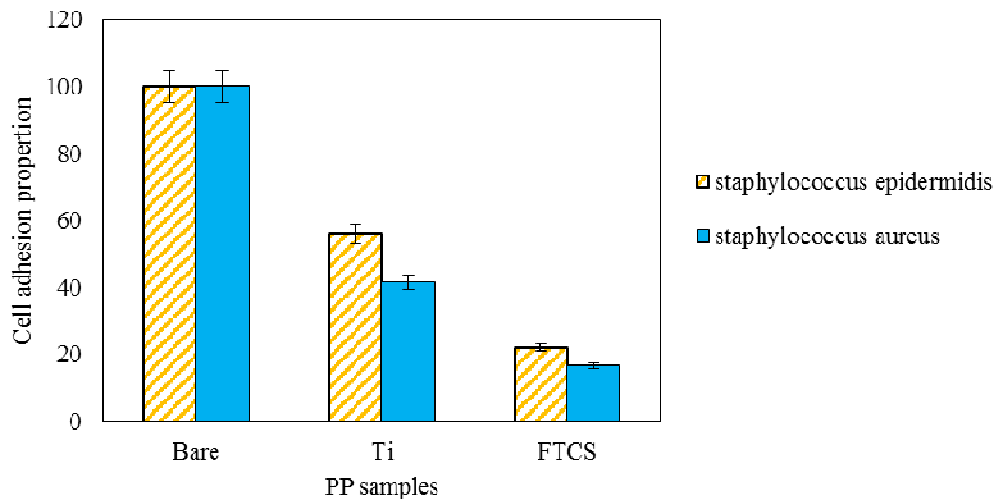
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطوح پلی پروپیلن در مراحل مختلف اصلاح سطح آبریز

ساختاری ایجاد شده در اثر اصلاح سطح قابل ملاحظه است. همان‌طور که در شکل (۳-ه) نشان داده شده است، سطح نمونه دارای پوشش نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارای زبری‌های نانومتری است. نانوذرات پوشش داده شده بر سطح با اندازه‌ای در ابعاد ۷۰-۸۰ نانومتر به‌خوبی قابل مشاهده است. بنابراین بهبود ترشوندگی سطح پلی پروپیلن پس از پوشش‌دهی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌علت تغییر در شیمی و ساختار سطح است. نتایج آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز حضور گروه‌های عاملی آب‌دوست هیدروکسیل حاصل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی نیز تغییرات ساختار سطح و زبری‌های نانومتری را نشان می‌دهند. اثر شیمی و ساختار سطح در کنار یکدیگر منجر به بهبود ترشوندگی سطح شده است. علاوه بر این همان‌طور که در شکل (۳) دیده می‌شود، پوشش تک لایه پلیمری آبریز FTCS منجر به ایجاد ساختار زبری‌های چند گانه میکرو-نانو بر سطح شده است. مطابق مدل کاسبه-بکستر حضور زبری‌های چندگانه بر سطح باعث

ناحیه ۱۰۰۰-۱۴۰۰ بر سانتی‌متر مشاهده کرد. علاوه بر این پیک مربوط به Si-O نیز در ناحیه ۹۵۰-۱۲۵۰ بر سانتی‌متر به‌خوبی قابل مشاهده است. این پیک حاکی از اتصال کوالان مولکول FTCS از سمت پایه سیلیس به گروه عاملی هیدروکسیل حاصل از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پوشش داده شده روی سطح است. با مقایسه طیف جذبی مربوط به نمونه دارای پوشش FTCS با سایر نمونه‌ها مشاهده می‌کنیم که کاملاً متفاوت با سایر پیک‌ها است و حضور دو باند اصلی مربوط به C-F و Si-O آن را از سایرین متمایز ساخته و به‌خوبی حضور پوشش و اتصال کوالان FTCS را روی سطح دارای نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به اثبات می‌رساند [۱۶ و ۱۷].

### ۳-۳- بررسی مورفولوژی پوشش

به‌منظور مطالعه مورفولوژی و توپوگرافی سطح در مقیاس میکرو و نانو، نمونه‌ها توسط میکروسکوپی الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفتند. در نتایج این آزمون به‌خوبی تفاوت



شکل ۴- نتایج بررسی درصد نسبی چسبندگی سلولی باکتریایی به سطح نمونه‌های Control, TiO<sub>2</sub>, FTCS (داده‌ها همراه با بررسی انحراف از معیار و ترسیم نوار خطا برای هر اندازه‌گیری نشان داده شده‌اند، همچنین P value کمتر از ۰/۰۵ برای اندازه‌گیری‌ها معنی‌دار بودن تفاوت بین نمونه‌های مختلف را در بررسی آماری نشان می‌دهد)

بستر، شیمی سطح و توپوگرافی سطح متأثر می‌شوند. تغییرات این خواص از طریق اصلاح سطح یک روش عمومی برای به‌دست آوردن برهم‌کنش سلولی مطلوب شده است. در این پژوهش نیز پس از اصلاح شیمی و ساختار سطح، بررسی چسبندگی باکتریایی دو سویه استافیلوکوکوس اورئوس و استافیلوکوکوس اپیدرمیدیس انجام شده که در شکل (۴) نتایج آن ارائه شده است. علت انتخاب این دو سویه باکتریایی این است که، دو سویه اصلی و شایع تشکیل دهنده بیوفیلم و رسوب زیستی هستند و توانایی بالایی برای اتصال به سطح و تشکیل اجتماعات سلولی دارند. نتایج نشان می‌دهند چسبندگی سلولی نمونه دارای نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم در مورد هر دو سویه باکتریایی مورد استفاده بیشتر از نمونه دارای پوشش FTCS است. دلیل اصلی آن می‌تواند تفاوت ساختار و شیمی سطح پس از فرایند اصلاح سطح باشد که منجر به رفتارهای ترشوندگی متفاوت و در پی آن برهم‌کنش‌های بیولوژیک متفاوت می‌شود.

دلیل اصلی کاهش چسبندگی سلولی باکتریایی سطح نمونه TiO<sub>2</sub> نسبت به نمونه کنترل، با وجود آب‌دوستی بیشتر سطح

به دام افتادن حباب‌های هوا در بین زبری‌های سطح شده و بنابراین از نفوذ قطره آب به داخل زبری‌های سطح جلوگیری می‌کند و ویژگی آبگریزی به سطح اعطا می‌شود [۱۸-۲۰]. ساختار زبری‌های چندگانه میکرو- نانو ایجاد شده بر سطوح آبگریز تولید شده مشابه با آن چیزی است که به‌طور طبیعی در برگ نیلوفر آبی مشاهده می‌شود [۲۱]. زبری‌های چندگانه بر سطح از طریق بسته‌های هوای به دام افتاده در بین زبری‌های سطح منجر به کاهش سطح تماس قطره مایع و سطح می‌شود و قطره مایع تنها با نوک زبری‌های سطح در تماس است. تغییر ساختار سطح از این طریق بر ویژگی ترشوندگی و همچنین برهم‌کنش‌های زیستی سطح تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، پلیمر FTCS با شبکه پر شاخه کربن- فلور در انتهای خود دارای ماهیت آبگریز نیز است که می‌تواند شیمی سطح را نیز تغییر دهد و از این طریق در ایجاد ویژگی آبگریزی سطح مؤثر باشد.

#### ۴-۳- ارزیابی‌های بیولوژیک

۴-۳-۱- بررسی میزان چسبندگی سلول باکتریایی به سطح برهم‌کنش‌های سلول- سطح اغلب به‌وسیله انرژی آزاد سطح



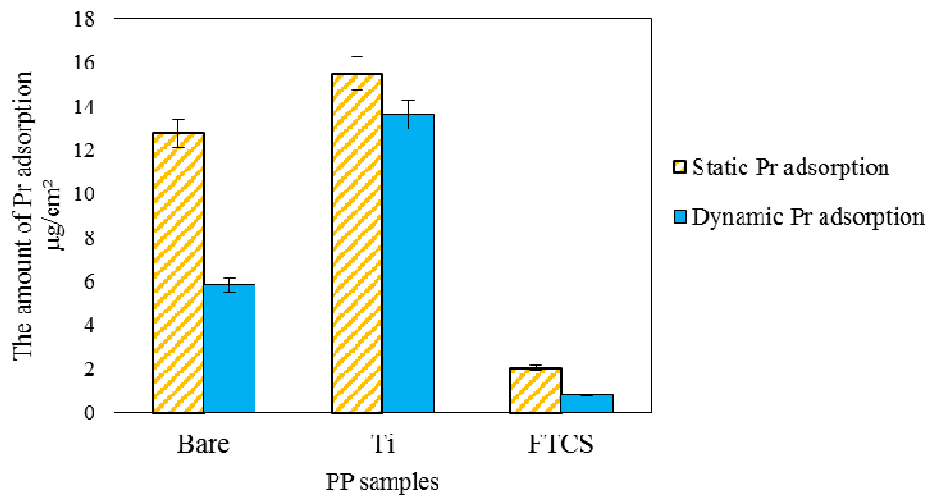
نمونه  $TiO_2$  و در نتیجه برهم کنش بیولوژیک قوی تر و سطح تماس نزدیک تر با محیط کشت نسبت به نمونه کنترل، احتمالاً ساختار سطح و زبری های نانومتری سطح نمونه  $TiO_2$  است. در سطح نمونه  $TiO_2$  طبق نتایج میکروسکوپی الکترونی روبشی زبری های نانومتری دیده می شود از طرفی اندازه سلول باکتری نیز در ابعاد میکرونی است در نتیجه در بین زبری های نانومتری سطح  $TiO_2$  نمی تواند به دام افتاده و تجمع یابد ولی در زبری های بزرگتر سطح کنترل ممکن است به دام افتاده و جذب سطح شود و بدین ترتیب سطح کنترل چسبندگی باکتریایی بالاتری نسبت به سطح نمونه  $TiO_2$  نشان می دهد [۲]. این در حالی است که، در مطالعات دیگر نشان داده شده است که، سلول ها به طور مؤثر روی سطوح پلیمری با زاویه تماس  $70^\circ$  درجه متصل شده اند [۲۲]. همچنین مطالعات دیگر نشان داده اند که سطوح با زاویه تماس  $40^\circ$  تا  $70^\circ$  درجه با ترشوندگی متوسط مناسب ترین سطوح برای چسبندگی سلولی هستند [۲۳-۲۵]. به طور کلی می توان گفت مطالعات زیادی نشان داده اند که روی سطوح آب دوست اتصال قوی تری برای سلول ها خواهیم داشت اما بایستی شیمی و ساختار سطح و همچنین نوع بستر زیرلایه نیز مورد توجه قرار گیرد. به عنوان مثال در این پژوهش سطح آب دوست پلی پروپیلن با زاویه تماس  $56^\circ$  درجه حاصل از پوشش دهی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و ایجاد زبری های نانومتری، باعث شده میزان نسبی جذب بیولوژیک نسبت به نمونه کنترل تا حدود  $50\%$  درصد کاهش یابد اما در پژوهش مشابه روی سطح آلومینیوم در مرحله آب دوستی با زاویه تماس کمتر از  $5^\circ$  درجه، حاصل از حکاکی شیمیایی  $14^\circ$  و سیلانیزاسیون میزان نسبی چسبندگی سلولی فقط تا حدود  $80\%$  درصد کاهش یافته است [۲۶]. به سادگی می توان دریافت، ترشوندگی به تنهایی عامل تعیین کننده رفتار بیولوژیک سطح نیست و الزاماً سطوح ابرآب دوست از طریق لایه آب در تماس با سطح نمی توانند چسبندگی سلولی کمتری نشان دهند. به طور کلی چسبندگی بیولوژیک سطح به نوع میکروارگانیسم، توپوگرافی سطح، بافت و ترکیب سطح بستگی دارد و اما در مورد نمونه

FTCS سطح پلی پروپیلن، ترکیبی از انرژی سطح پایین، گروه های فلوروکربن با شیمی سطح آبگریز و ساختار زبری چندگانه میکرو- نانو در سطح نمونه دارای پوشش FTCS آن را به سمت یک سطح ابرآبگریز سوق می دهد که منجر به عدم تمایل ترشدن و دفع آب و مایعات بیولوژیک می شود و همین موضوع دلیل اصلی کاهش جذب پروتئین و چسبندگی سلولی این سطح است [۲ و ۲۷]. سطح برگ نیلوفر آبی یک مثال بارز از ساختار زبری های میکرو- نانو با پدیده دفع آب است. سطح نمونه FTCS پلی پروپیلن نیز که دارای ترشوندگی بسیار کم و ساختار زبری های چندگانه است بر طبق اثر حباب های هوای به دام افتاده در بین زبری های سطح و مدل کاسیه- بکستر، تماس سطح با محیط کشت محدود می شود و در نتیجه با کاهش مناطق تماس باکتری و سطح منجر به کاهش چشم گیر جذب و اتصال سلول باکتری می شود. از سوی دیگر گزارش هایی وجود دارد که سطوح ابرآبگریز نه تنها چسبندگی بیولوژیک را کاهش نداده اند بلکه منجر به چسبندگی بیشتر نیز شده اند [۲۸].

معظم و همکاران [۲۶] با ابرآبگریز کردن سطح آلومینیوم با کمک پلیمر تک لایه آبگریز FTCS، در زاویه تماس  $163^\circ$  درجه به کاهش چشم گیر چسبندگی سلولی باکتریایی دست یافتند. این در حالی است که در پژوهش حاضر سطح ابرآبگریز پلیمر پلی پروپیلن در زاویه تماس  $156^\circ$  درجه کاهش چشم گیر چسبندگی سلولی را نشان داد. با وجود یکسان بودن لایه پلیمری آبگریز به کار گرفته شده در این دو پژوهش (FTCS)، علت نتایج متفاوت حاصل شده همان طور که در بالا اشاره شد تفاوت در توپوگرافی و شیمی سطح است که از مهم ترین عوامل مؤثر در رفتار بیولوژیک سطح هستند.

### ۳-۴-۲- بررسی میزان جذب پروتئین بر سطح

در این پژوهش پروتئین سرم آلبومین گاوی (BSA) با اندازه ای در ابعاد حدود  $15$  نانومتر به عنوان پروتئین مدل انتخاب شده است به دلیل اینکه: این پروتئین به خوبی به سطح متصل می شود و همچنین در مقدار بالا در پلاسما خون وجود دارد [۲۹].



شکل ۵- نتایج بررسی میزان جذب پروتئین سطوح پلی پروپیلن به صورت پایا و پویا در نمونه‌های شاهد، FTCS و TiO<sub>2</sub>

(داده‌ها همراه با بررسی انحراف از معیار و ترسیم نوار خطا برای هر اندازه‌گیری نشان داده شده‌اند، همچنین P value

کمتر از ۰/۰۵ برای اندازه‌گیری‌ها معنی‌دار بودن تفاوت بین نمونه‌های مختلف را در بررسی آماری نشان می‌دهد)

تجمع تعداد زیادی پروتئین درون یک حفره که موجب ازدحام و کاهش فاصله پروتئین- پروتئین داخل منافذ است، خوشه‌های کریستالی متبلور پروتئین در سطح ایجاد می‌شود [۳۰ و ۳۱]. در مورد بستر دارای پوشش نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم در این پژوهش نیز این موضوع صدق می‌کند. طبق نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس سطح و نتایج انرژی سطح، نمونه دارای پوشش نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم یک سطح آب‌دوست محسوب می‌شود. از طرف دیگر نتایج بررسی توپوگرافی و مورفولوژی سطح با میکروسکوپی الکترونی روبشی ساختار زبری نانومتری این سطوح را به اثبات رسانید. در نتیجه ویژگی آب‌دوست بودن سطح منجر به برهم‌کنش خوب مایع بیولوژیک با سطح می‌شود. به‌علاوه زبری‌های نانومتری ایجاد شده از طریق نانوذرات، منجر به فراهم شدن جایگاه‌هایی برای تجمع تعداد زیادی پروتئین درون یک حفره می‌شود که در نهایت سبب افزایش جذب پروتئین روی سطح می‌شود. و اما نتایج بررسی جذب پروتئین در شرایط پایا برای نمونه دارای پوشش تک لایه پلیمری FTCS کاهش چشم‌گیری در میزان جذب نشان داد که علت اصلی آن ترشوندگی بسیار پایین سطح طبق نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس و انرژی سطح و حضور بسته‌های به

همان‌طور که نتایج در شکل (۵) نشان می‌دهد در بررسی میزان جذب پروتئین برحسب میکروگرم در واحد سطح به صورت پایا<sup>۱۳</sup> میزان جذب در سطح تیمار شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل حضور زبری نانومتری و ترشوندگی متوسط سطح افزایش می‌یابد. دلیل اصلی آن این است که، پروتئین‌ها بسیار کوچک و در ابعاد نانومتر هستند. عمدتاً افزایش جذب پروتئین برای زبری در مقیاس میکرون به دلیل نفوذ و تجمع مولکول‌های پروتئین در منافذ و حفرات سطح است. ایجاد زبری در اندازه نانو نیز منجر به دو نتیجه متفاوت از افزایش یا کاهش جذب پروتئین در سطح می‌شود. به‌طوری که اگر زبری در مقیاس نانو با خاصیت ابرآبگریزی همراه شود، انتظار می‌رود جذب پروتئین در سطح کاهش یابد. علت اصلی این موضوع وجود لایه هوا در سطح ابرآبگریز برای جلوگیری از تر شدن و عدم تماس مستقیم پروتئین با سطح جامد زیرین است. در مقابل با وجود زبری در اندازه نانو بدون خاصیت ابرآبگریزی و با ترشوندگی متوسط، شرایط برای جذب و تجمع پروتئین درون حفرات نانومتری فراهم می‌شود. سازوکار این فرایند به صورت ورود هر پروتئین به درون حفراتی با اندازه ظرفیت پذیرش چندین پروتئین داخل منافذ سطح است. با

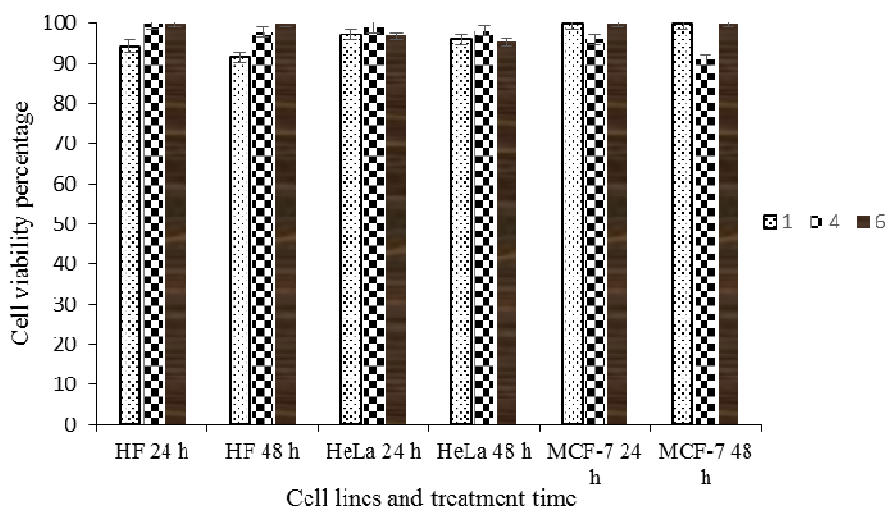
بررسی پویا فرصت کمتری به مولکول پروتئین جهت اتصال به سطح داده می‌شود علاوه بر این، ممکن است اندک جذب صورت گرفته نیز با گردش محلول روی سطح ابرآبگریز پروتئین‌ها را از سطح جدا کند. به دلیل اینکه به هنگام گردش محلول روی سطح ابرآبگریز، قطره مایع بدون اینکه روی سطح پخش و یا به منافذ آن وارد شود، روی سطح می‌غلند و از این طریق می‌تواند اندک جذب پروتئین صورت گرفته را نیز از سطح جدا کند. با وجود کاهش قابل ملاحظه در میزان جذب پروتئین با اصلاح ابرآبگریز سطح، نمی‌توان از چسبندگی پروتئین به طور کامل جلوگیری کرد. با این حال از نقطه نظر عملی، اصلاح ابرآبگریز می‌تواند قدرت اتصال مولکول‌های پروتئین به سطح را کاهش داده و به سادگی پروتئین‌ها را با جریان ضعیفی شستشو داده و پاک کند. و اما در مورد سطح آب‌دوست با زبری نانومتری، در شرایط پویا نیز جذب پروتئین همچنان در سطح این نمونه بالاتر از نمونه کنترل و نمونه ابرآبگریز است.

### ۳-۴-۳- بررسی زیست‌سازگاری پوشش سطح و میزان

#### زنده‌مانی سلولی

فاکتور دیگری که لازم است در زیست مواد مورد بررسی قرار گیرند، عدم سمیت سلولی پوشش سطح اصلاح شده و زیست‌سازگاری آن است. به دلیل اثرات چشم‌گیر شیمی و توپوگرافی سطح بر زنده ماندن سلول، در این پژوهش یک مطالعه گسترده به منظور بررسی ناسازگاری‌های احتمالی اصلاح سطح نمونه‌های پلی‌پروپیلن بر فعالیت سلولی انجام شد. بررسی در فاکتورهای مختلف مدت زمان در تماس بودن نمونه با سلول، و رده‌های سلولی مختلف صورت گرفت. علت انتخاب این رده‌های سلولی به دلیل قابلیت و سرعت تکثیر بالای سلول‌های سرطانی و جهت بررسی سمیت سلولی احتمالی پوشش سطح بر سلول‌های نرمال انسانی از رده سلولی نرمال فیروبلاست انسانی استفاده شد. در حالی که در پژوهش مشابه انجام شده بر سطح آلومینیوم [۲۶]، بررسی سمیت پوشش سطح

دام افتاده هوا در میان زبری‌های چندگانه میکرو-نانو براساس نتایج مطالعات مورفولوژی و توپوگرافی سطح با میکروسکوپ‌های الکترونی روبشی است. ساختار زبری‌های چندگانه ایجاد شده بر این سطوح به خوبی در نتایج مربوط به بررسی توپوگرافی و مورفولوژی سطح آمده است. بنابراین از یک طرف می‌توان انتظار افزایش جذب پروتئین روی سطوح زبر را داشت به دلیل افزایش تماس مایع بیولوژیک با سطح و از طرف دیگر ویژگی‌های توپوگرافی سطح، اثر ویژه‌ای بر ترشوندگی دارند. در واقع مطابق با آنچه تاکنون در مدل کاسیه- بکستر توضیح داده شده است یک قطره مایع در تماس با سطح دارای زبری چندگانه از طرق نیروهای موئینگی سطح تمایل دارد به داخل زبری‌های سطح نفوذ کند اما از طرفی حباب‌های هوای به دام افتاده در بین منافذ سطح قطره مایع را به سمت بالا هل می‌دهند و در رقابت نیروی موئینگی و اثر حباب‌های هوای به دام افتاده، اثر حباب‌های هوا غالب شده و از نفوذ مایع به داخل زبری‌های سطح جلوگیری می‌کنند. از این طریق، زبری‌های سطح یک اثر مخالف افزایش سطح تماس را ارائه می‌کنند و از جذب پروتئین جلوگیری می‌کنند [۲]. در تست جذب پروتئین پایا نیز سطح ابرآبگریز نمونه دارای پوشش FTCS به دلیل حباب‌های هوای به دام افتاده در بین زبری‌های سطح از تماس نزدیک محلول پروتئین با سطح جلوگیری کرده و در نتیجه میزان جذب پروتئین سطح کاهش می‌یابد. همچنین علاوه بر بررسی پایا، میزان جذب پروتئین در شرایط پویا<sup>۱۵</sup> نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل (۵) نشان می‌دهند که صرف‌نظر از نوع نمونه و ساختار فیزیکی شیمیایی آن، جذب در شرایط پویا نسبت به شرایط پایا به دلیل کاهش سطح تماس هر نقطه سطح با محلول پروتئین، به طور کلی کمتر است. اما آنچه می‌تواند جالب توجه باشد کاهش بسیار زیاد میزان جذب پروتئین در نمونه ابرآبگریز است که به علت لایه هوای موجود در سطح و عدم تماس نزدیک محلول پروتئین با سطح، حتی با وجود مقدار اندک جذب صورت گرفته در شرایط پایا، با گردش محلول روی سطح در



شکل ۶- درصد زنده ماندن سلول‌های غیرسرطانی فیروبلاست انسانی (HF)، سلول‌های هلا و MCF-۷ بعد از ۲۴ و ۴۸ ساعت در معرض گذاری با نمونه‌های (۱) Control، (۴) TiO<sub>2</sub>، (۶) FTCS (داده‌ها همراه با بررسی انحراف از معیار و ترسیم نوار خطا برای هر اندازه‌گیری نشان داده شده‌اند، همچنین P value کمتر از ۰/۰۵ برای اندازه‌گیری‌ها معنی‌دار بودن تفاوت بین نمونه‌های مختلف را در بررسی آماری نشان می‌دهد)

سلول‌های MCF-۷ به‌نظر می‌رسد حساس‌تر از سلول‌های فیروبلاست و هلا در برابر پوشش سطح هستند. براساس نتایج ارائه شده در شکل (۶) هیچ‌گونه سمیت چشم‌گیری به دنبال فرایند اصلاح سطح نمونه‌ها ایجاد نشده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

یکی از روش‌های مطلوب جهت بهبود زیست‌سازگاری سطح مواد، مهندسی و اصلاح ویژگی‌های سطحی است. در این پژوهش با ارائه یک روش جدید و نسبتاً ساده در مقایسه با سایر روش‌های رایج در زمینه اصلاح سطح پلی‌پروپیلن، موفق به اصلاح ابرآبگریز آن شدیم. ساختار زبری‌های چندگانه میکرو- نانو در سطح پلی‌پروپیلن از طریق تغییر در ساختار و شیمی سطح صورت گرفته است. اصلاح ابرآبگریز سطح علاوه بر تأثیر بر ماهیت شیمی و ساختار سطح، می‌تواند بر فعل و انفعالات بیولوژیکی نظیر جذب پروتئین و چسبندگی سلولی بر سطح و عدم سمیت پوشش نیز مؤثر واقع شود. نتایج نشان داد که اصلاح سطح با تک لایه پلیمری آبگریز، منجر به افزایش

تنها با یک رده سلولی (سلول سرطانی هلا)<sup>۱۶</sup> انجام شده است. بررسی سمیت سلولی پوشش سطح با چندین رده سلولی از این جهت حائز اهمیت است که سطوح مهندسی شده‌ای که به‌عنوان زیست مواد به‌کار گرفته می‌شوند بایستی حداقل میزان آزردهگی بافتی را داشته باشند از این رو نتایج به‌دست آمده از بررسی رده‌های سلولی بیشتر احتمالاً نتایج قابل اطمینان‌تری به‌دست خواهند داد.

کلیه نتایج، سمیت سلولی ناچیزی در مورد نمونه‌های اصلاح سطح شده نشان دادند. کمترین درصد زنده‌مانی به‌دست آمده به اندازه ۹۰/۸۵ درصد پس از ۴۸ ساعت گرماگذاری سلول‌های MCF-۷ در معرض نمونه دارای پوشش نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم گزارش شده و همچنین درصد زنده‌مانی ۹۷/۹۲ و ۹۸/۱۵ درصد در شرایط مشابه و روی همین نمونه برای برای رده‌های سلولی فیروبلاست و هلا نشان می‌دهد که رده سلولی به اثرات مهندسی اصلاح سطح وابسته است. در میان نمونه‌های بررسی شده در این تست نمونه دارای پوشش FTCS زیست‌سازگارتر از سایرین بود. به‌علاوه،

چسبندگی سلولی و جذب پروتئین به میزان قابل توجهی به ترتیب حدود ۸۰ درصد و ۸ درصد کاهش یافت. در مجموع در می‌یابیم که اصلاح سطح ابرآبگریز پلی‌پروپیلن می‌تواند منجر به کاربرد گسترده آن در زیست پزشکی از قبیل کاشتنی های بدن و میکروفلوئیدها شود.

قابل توجهی در زاویه تماس تا میزان ۱۵۶ درجه و کاهش در انرژی آزاد سطح تا میزان ۵/۵۱ میلی‌نیوتن بر متر مربع شد. همچنین نتایج حاصل نشان داد که خواص ترشوندگی سطح، رفتار بیولوژیکی سطح را نیز تا حد زیادی تحت تأثیر قرار می‌دهد. در واقع با اصلاح ابرآبگریز سطح پلی‌پروپیلن میزان

## واژه‌نامه

1. Bulk
2. Medical implant
3. Thrombose
4. Microorganisms
5. Wet chemical process
6. Dry physical process
7. Flame treatment
8. Staphylococcus aureus
9. 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide

10. H, 1H, 2H, 2H-perfluorododecyltrichlorosilane
11. Staphylococcus epidermidis
12. Elisa-reader
13. Scanning Electron Microscope (SEM)
14. Etching
15. Static
16. Dynamic
17. HeLa cells

## مراجع

1. Jui-Che, L., and Cooper, S., "Surface Characterization and ex vivo Blood Compatibility Study of Plasmamodified Small Diameter Tubing: Effect of Sulphur Dioxide and Hexamethyl-disiloxane Plasmas", *Biomaterials*, Vol. 16, pp. 1017-1023, 1995.
2. Song, W., and Mano, J. F., "Interactions Between Cells or Proteins and Surfaces Exhibiting Extreme Wettabilities", *Soft Matter*, Vol. 9, pp. 2985-2999, 2013.
3. Zheng, Y., Gao, X., and Jiang, L., "Directional Adhesion of Superhydrophobic Butterfly Wings", *Soft Matter*, Vol. 3, pp. 178-182, 2007.
4. Dale, C., Burns, P., McCutcheon, M., Hernandez-Alejandro, R., Eason, J., Gonwa, T., and Davis, C., "Bibliography Current", *World Literature*, Vol. 8, p. 2243, 2008.
5. Gomathi, N., and Neogi, S., "Surface Modification of Polypropylene using Argon Plasma: Statistical Optimization of the Process Variables", *Applied Surface Science*, Vol. 255, pp. 7590-7600, 2009.
6. Coen, M. C., Dietler, G., Kasas, S., and Gröning, P., "AFM Measurements of the Topography and the Roughness of ECR Plasma Treated Polypropylene", *Applied Surface Science*, Vol. 103, pp. 27-34, 1996.
7. Shahidzadeh-Ahmadi, N., Chehimi, M., Arefi-Khonsari, F., Foulon-Belkacemi, N., Amouroux, J., and Delamar, M., "A Physicochemical Study of Oxygen Plasma-modified Polypropylene", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 105, pp. 277-289, 1995.
8. Lee, K. W., and McCarthy, T. J., "Surface-selective Hydroxylation of Polypropylene", *Macromolecules*, Vol. 21, pp. 309-313, 1988.
9. Razmjou, A., Mansouri, J., Chen, V., Lim, M., and Amal, R., "Titania Nanocomposite Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Fabricated using a Low Temperature Hydrothermal Coating Process", *Journal of Membrane Science*, Vol. 380, pp. 98-113, 2011.
10. Van Oss, C., Ju, L., Chaudhury, M., and Good, R., "Estimation of the Polar Parameters of the Surface Tension of Liquids by Contact Angle Measurements on Gels", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 128, pp. 313-319, 1989.
11. Webb, K. H., Hasan, J., Truong, K. V., Crawford, J. R., and Ivanova, P. E., "Nature Inspired Structured Surfaces for Biomedical Applications", *Current Medicinal Chemistry*, Vol. 18, pp. 3367-3375, 2011.
12. Holysz, L., "Investigation of the Effect of Substrata on the Surface Free Energy Components of Silica Gel Determined by Thin Layer Wicking Method", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 6081-6091, 2000.
13. Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley Online Library, 1986.
14. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., and Vyvyan, J. A., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning, 2008.

15. Barroso-Bogeat, A., Alexandre-Franco, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., and Gómez-Serrano, V., "Preparation of Activated Carbon-SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and WO<sub>3</sub> Catalysts. Study by FT-IR Spectroscopy", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 55, pp. 5200-5206, 2016.
16. Zeitler, V. A., and Brown, C. A., "The Infrared Spectra of Some Ti-O-Si, Ti-O-Ti and Si-O-Si Compounds", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 61, pp. 1174-1177, 1957.
17. Pan, Z., Shahsavan, H., Zhang, W., Yang, F. K., and Zhao, B., "Superhydro-oleophobic Bio-inspired Polydimethylsiloxane Micropillared Surface via FDTS Coating/blending Approaches", *Applied Surface Science*, Vol. 324, pp. 612-620, 2015.
18. Cassie, A., "Contact Angles", *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 3, pp. 11-16, 1948.
19. Marmur, A., "The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability", *Langmuir*, Vol. 20, pp. 3517-3519, 2004.
20. Wang, S., and Jiang, L., "Definition of Superhydrophobic States", *Advanced Materials*, Vol. 19, pp. 3423-3424, 2007.
21. Tuteja, A., Choi, W., Ma, M., Mabry, J. M., Mazzella, S. A., Rutledge, G. C., McKinley, G. H., and Cohen, R. E., "Designing Superoleophobic Surfaces", *Science*, Vol. 318, pp. 1618-1622, 2007.
22. Tamada, Y., and Ikada, Y., "Effect of Preadsorbed Proteins on Cell Adhesion to Polymer Surfaces", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 155, pp. 334-339, 1993.
23. Lee, J. H., Lee, J. W., Khang, G., and Lee, H. B., "Interaction of Cells on Chargeable Functional Group Gradient Surfaces", *Biomaterials*, Vol. 18, pp. 351-358, 1997.
24. Van Wachem, P. B., Beugeling, T., Feijen, J., Bantjes, A., Detmers, J. P., and Van Aken, W. G., "Interaction of Cultured Human Endothelial Cells with Polymeric Surfaces of Different Wettabilities", *Biomaterials*, Vol. 6, pp. 403-408, 1985.
25. Tamada, Y., and Ikada, Y., "Cell Attachment to Various Polymer Surfaces", *In Polymers in Medicine II*, Springer, pp. 101-115, 1986.
26. Moazzam, P., Razmjou, A., Golabi, M., Shokri, D., and Landarani-Isfahani, A., "Investigating the BSA Protein Adsorption and Bacterial Adhesion of Al-alloy Surfaces After Creating a Hierarchical (Micro/nano) Superhydrophobic Structure", *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, Vol. 104, pp. 2220-2233, 2016.
27. Koc, Y., De Mello, A. J., McHale, G., Newton, M. I., Roach, P., and Shirtcliffe, N. J., "Nano-scale Superhydrophobicity: Suppression of Protein Adsorption and Promotion of Flow-induced Detachment", *Lab on a Chip*, Vol. 8, pp. 582-586, 2008.
28. Zhu, H., Guo, Z., and Liu, W., "Adhesion Behaviors on Superhydrophobic Surfaces", *Chemical Communications*, Vol. 50, pp. 3900-3913, 2014.
29. Koc, Y., De Mello, A., McHale, G., Newton, M., Roach, P., and Shirtcliffe, N., "Nano-scale Superhydrophobicity: Suppression of Protein Adsorption and Promotion of Flow-induced Detachment", *Lab on a Chip*, Vol. 8, pp. 582-586, 2008.
30. Scopelliti, P. E., Borgonovo, A., Indrieri, M., Giorgetti, L., Bongiorno, G., Carbone, R., Podesta, A., and Milani, P., "The Effect of Surface Nanometre-scale Morphology on Protein Adsorption", *PloS One*, Vol. 5, p. e11862, 2010.
31. Nurioglu, A. G., and Esteves, A. C. C., "Non-toxic, Non-biocide-release Antifouling Coatings Based on Molecular Structure Design for Marine Applications", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 3, pp. 6547-6570, 2015.