

Antibacterial Coatings Based on Waterborne Polyurethanes: A Review on Synthetic Methods, Properties and Applications

Abbas Mohammadi* and Mahtab Eslamieh

Department of Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Isfahan,
Postal Code 8174673441, Isfahan, Iran

Received: 18 September 2021, accepted: 8 May 2022

ABSTRACT

Today, the prevalence of bacterial infections and their resulting human and financial losses has led scientists constantly to seek solutions to develop knowledge in controlling these pathogenic microorganisms. Bacterial adhesion and their growth on different surfaces cause the accumulation of these microorganisms and the formation of biofilms. These developed microcolonies can grow and detach from the surface and spread infections. Therefore, the best way to prevent spreading the infections and diseases is to prevent the formation of biofilms using antimicrobial surfaces. In this regard, one of the most important tools introduced is the use of antibacterial polymer coatings. Polyurethanes have received much attention due to their unique properties such as biocompatibility, the possibility of using various raw materials, and controllable properties. In recent years, waterborne polyurethanes have been extensively studied due to less frequent use of volatile organic compounds (VOCs) in their preparations, easy fabrication, low viscosity, the possibility of spraying, high adhesion to different surfaces, high abrasion resistance, ability to disperse a variety of additives, and rapid film formation in biomedical fields such as antibacterial coatings, wound dressings, and biological products. In this review article, first, the various methods of preparing antibacterial polymer coatings are described. These methods include the use of nanostructures, combined with antibacterial polymers, and the use of antibacterial monomers. As a result, polyurethanes and waterborne polyurethanes have been developed. The following is a review of studies on the preparation of antibacterial waterborne polyurethanes using different strategies such as the addition of nanostructures, blending with antibacterial polymers, drug loading, the use of antibacterial monomers, and polymer surface modification. The products developed during these studies have been proposed for a variety of applications such as medical equipment coating, wound dressings and packaging industry.

Keywords:

waterborne polyurethane,
antibacterial coating,
microorganism,
synthesis,
application

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammadi A. and Eslamieh M., Antibacterial Coatings Based on Waterborne Polyurethanes: A Review on Synthetic Methods, Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 3-23, 2022.

پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه: مروری بر روش‌های سنتز، خواص و کاربردها

عباس محمدی*، مهتاب اسلامیه

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۲۷، پذیرش: ۱۴۰۱/۳/۷

چکیده

امروزه شیوع عفونت‌های باکتریایی و خسارات جانی و مالی ناشی از آن سبب شده است، دانشمندان همواره در پی یافتن راهکارهایی برای توسعه دانش در مهار این میکروارگانیسم‌های بیماری‌زا باشند. چسبندگی باکتری‌ها و رشد آن‌ها روی سطوح مختلف سبب ایجاد تجمع این میکروارگانیسم‌ها و تشکیل زیست‌فیلم می‌شود. این میکروکلونی‌های تشکیل‌شده امکان رشد دارند و می‌توانند با جداسدن سطوح سبب گسترش عفونت شوند. بنابراین، بهترین راه برای جلوگیری از گسترش عفونت و بیماری‌ها، جلوگیری از تشکیل زیست‌فیلم با استفاده از سطوح ضد میکروب است. یکی از مهم‌ترین ابزارهای معرفی شده در این زمینه استفاده از پوشش‌های پلیمری ضدباکتری است. در میان پلیمرها، پلی‌یورتان‌ها به دلیل داشتن خواص منحصر به فرد از جمله، زیست‌سازگاری، امکان استفاده از مواد اولیه گوناگون و کنترل پذیری خواص مورد توجه فراوانی در این زمینه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل کاهش استفاده از ترکیبات آلی فرار (VOC)، ساخت راحت، گران‌روی کم، امکان افشاندن، چسبندگی زیاد به سطوح مختلف، مقاومت سایشی زیاد، قابلیت پراکنش انواع افزودنی‌ها و تشکیل سریع فیلم در زمینه‌های زیست‌پزشکی نظیر پوشش‌های ضدباکتری، زخم‌پوش‌ها و محصولات زیستی بسیار مطالعات شده‌اند. در این مقاله مروری، ابتدا انواع روش‌های تهیه پوشش‌های پلیمری ضدباکتری تشریح می‌شوند که شامل استفاده از نانوساختارها، آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری و استفاده از مونومرهای ضدباکتری هستند. سپس، پلی‌یورتان‌ها و پلی‌یورتان‌های آب‌پایه معرفی می‌شوند. در ادامه، مطالعات انجام شده در زمینه تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه ضدباکتری با استفاده از راهکارهایی مانند افزودن نانوساختارها، آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری، بارگذاری دارو، استفاده از مونومرهای ضدباکتری و اصلاح سطح پلیمر مرور می‌شوند. محصولات تهیه شده طی این مطالعات برای کاربردهای گوناگونی نظیر پوشش‌دهی تجهیزات پزشکی، زخم‌پوش‌ها و صنایع بسته‌بندی پیشنهاد شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان آب‌پایه،
پوشش ضدباکتری،
میکروارگانیسم،
سنتز،
کاربرد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۵
۲- روش‌های ایجاد خاصیت ضدباکتری در پلیمرها.....	۶
۲-۱ استفاده از نانوساختارها.....	۶
۲-۲ آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری.....	۷
۲-۳ استفاده از مونومرهای ضدباکتری.....	۸
۲-۴ بارگذاری دارو.....	۸
۲-۵ اصلاح سطح پلیمر.....	۸
۳- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه.....	۸
۴- سنتز پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان آب‌پایه.....	۹
۴-۱ استفاده از پلیمرهای ضدباکتری.....	۱۰
۴-۲ استفاده از مونومرهای ضدباکتری.....	۱۲
۴-۳ استفاده از نانوساختارهای ضدباکتری.....	۱۴
۴-۳-۱ نانوساختارهای نقره.....	۱۴
۴-۳-۲ نانوساختارهای روی اکسید.....	۱۵
۴-۳-۳ نانولوله‌های هالوسیت.....	۱۶
۴-۳-۴ نانوصفحه‌های گرافن اکسید.....	۱۶
۴-۳-۵ هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای.....	۱۶
۴-۳-۶ نانوساختارهای هیبریدی.....	۱۷
۴-۴ بارگذاری دارو.....	۱۷
۴-۵ اصلاح سطح پلیمر.....	۱۷
۵- نتیجه‌گیری.....	۱۸
۶- مراجع.....	۱۸

۱- مقدمه

شیوع عفونت به‌وسیله میکروارگانیسم‌ها به مسئله نگران‌کننده‌ای تبدیل شده است [۱]. هر ساله هزاران نفر در اثر عفونت‌های باکتریایی به دلیل مقاومت شدید باکتری‌ها در برابر عوامل ضد میکروب قدیمی، جان خود را از دست می‌دهند [۲]. میکروب‌ها در محیط مناسب می‌توانند زنده بمانند و تکثیر شوند. از آنجا که بقای جانداران با کنترل رشد میکروب‌ها از جمله باکتری‌ها و قارچ‌ها میسر می‌شود، از بین بردن میکروب‌ها یا مهار آن‌ها با استفاده از مواد ضدباکتری موضوعی ضروری است [۳]. همچنین مقابله با باکتری‌ها یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های مورد توجه در مواجهه با ابزارهای پزشکی، تجهیزات بیمارستانی و محصولات بهداشتی است [۴]. روش نوین در این زمینه، استفاده از پوشش‌های ضدباکتری پلیمری است که مانع از چسبندگی طیف گسترده‌ای از باکتری‌ها به سطوح شده و بنابراین از تشکیل زیست‌فیلم (biofilm) در مراحل اولیه پس از تماس با

باکتری‌ها جلوگیری می‌کنند. پوشش‌های ضدباکتری ایده‌آل فعالیت خوبی در برابر مهار رشد باکتری‌ها دارند و در غیر این صورت به‌عنوان پوشش بی‌اثر باقی می‌مانند [۵].

امروزه یکی از کاربردهای مهم پوشش‌های ضدباکتری استفاده در زیست‌پزشکی است. به‌عنوان مثال، در زمینه تجهیزات پزشکی، بزرگ‌ترین چالشی که هنگام استفاده از پروتزهای مصنوعی، سوندها و سایر کاشتنه‌های موقتی یا دائمی وجود دارد، آلودگی میکروبی آن‌ها و ایجاد زیست‌فیلم باکتری روی آن‌هاست. زیست‌فیلم‌ها تجمعی از میکروارگانیسم‌ها هستند که باعث تولید ماده لزج‌مانندی با نام ماده پلیمری برون‌یاخته‌ای (extracellular polymeric substance, EPS) می‌شوند. مایع درون زیست‌فیلم شامل پروتئین، پلی‌ساکارید، DNA و ۹۷٪ آب است. کانال‌هایی درون زیست‌فیلم وجود دارد که کلونی میکروارگانیسم‌ها را از هم جدا می‌کند. همچنین، این کانال‌ها که از آب پر شده است که به گردش مواد و خروج مواد زائد کمک می‌کند. اولین مرحله تشکیل زیست‌فیلم، چسبیدن یا اتصال باکتری‌ها به کمک مویک‌ها (pili)، تاژک (flagella) یا برهم‌کنش الکتروستاتیک به سطوح است. این سطوح ممکن است، زنده یا غیرزنده باشند. سپس، میکروکلونی‌ها تشکیل می‌شوند و شروع به بلوغ و تشکیل ساختار می‌کنند و در آخر از سطح جدا می‌شوند. هنگام جدا شدن باکتری‌ها از سطح، هر باکتری با ایجاد آنزیمی سبب ایجاد کلونی‌های جدیدی می‌شود. یاخته‌های باکتری دوباره شروع به تولید پروتئین برای تشکیل تاژک می‌کند تا باکتری‌ها به محل جدیدی منتقل شده و عفونت پراکنده شود [۴]. گفتنی است، زیست‌فیلم به‌عنوان محیط ایده‌آل از میکروب‌ها محافظت می‌کند و امکان تداوم رشد آن‌ها را در شرایط ناملائم محیطی فراهم می‌آورد [۶]. باید اشاره کرد، در زیست‌فیلم امکان تبادل ژن‌ها نیز وجود دارد که سبب تشکیل گونه‌های باکتریایی مقاوم در برابر داروها می‌شود. بنابراین، بهترین راه برای جلوگیری از گسترش عفونت‌ها و بیماری‌ها، جلوگیری از تشکیل زیست‌فیلم‌ها با استفاده از سطوح ضد میکروب است [۷]. زمانی که مواد ضدباکتری فعال روی سطوح قرار می‌گیرند، مانع از رشد باکتری‌ها روی سطوح می‌شوند [۸].

امروزه، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر زیست‌سازگاری، سمی نبودن، مقرون به‌صرفه بودن [۹، ۱۰] و داشتن خواص منحصر به فرد مانند چسبندگی به سطوح مختلف، خواص فیلم خوب، مقاومت در برابر مواد شیمیایی، حلال‌ها و آب، مقاومت در برابر سایش، استحکام کششی زیاد، انعطاف‌پذیری مطلوب، مقاومت زیاد در برابر نفوذ بخار آب و برتری‌های زیست‌محیطی در صنعت پزشکی، پوشش و نساجی و در تولید چرم مصنوعی،

سازوکار مهم دیگر نانو ساختارها در مهار باکتری‌ها، تولید گونه‌های اسیژن واکنش‌پذیر (reactive oxygen species, ROS) است که این مولکول‌های کوچک، ناپایدار و بسیار واکنش‌پذیر می‌توانند پروتئین‌ها، لیپیدها و DNA را اکسید کنند [۲۴].

یکی از موضوع‌های چالش‌برانگیز در استفاده از نانو ساختارها در پلیمرها، کیفیت و نحوه پراکنش آن‌ها در ماتریس پلیمری است. نسبت سطح به حجم زیاد نانو ساختارها موجب افزایش انرژی سطحی آن‌ها و در نتیجه تمایل آن‌ها به کلوخگی (agglomeration) در ماتریس پلیمری می‌شود. معمولاً با اصلاح سطح نانو ساختارها، برهم‌کنش میان پلیمر و نانو ساختار افزایش یافته و در نتیجه پراکنش نانوذرات در ماتریس‌های پلیمری بهبود می‌یابد [۲۵].

نانو ساختارهای نقره به‌عنوان یکی از پرکاربردترین نانوذرات، به‌دلیل خاصیت ضدباکتری بسیار قوی [۲۰] سمیت کم برای یاخته‌های بدن انسان، برای تولید محصولات مختلف مرتبط با زیست‌پزشکی و برای جلوگیری از شیوع عفونت‌ها کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۲۱]. مطالعات نشان داده است، خاصیت ضدباکتری نقره ناشی از سمیت یاخته‌ای زیاد آن با سازوکارهای مختلف، به‌ویژه تولید بیش از حد گونه‌های واکنش‌پذیر اسیژن و تنش به یاخته است که در نهایت موجب مرگ یاخته‌ها می‌شود [۲۰، ۲۱]. می‌توان با اصلاح سطح نانوذرات نقره سمیت یاخته‌ای آن‌ها را با کاهش سطح تماس با یاخته‌ها کاهش داد. همچنین پژوهشگران در مطالعات بعدی دریافتند، نانو ساختارهای نقره می‌توانند وارد یاخته شوند و با ره‌ایش کاتیون نقره (Ag^+) روی DNA اثر بگذارند [۲۰]. در همین رابطه مشخص شده است، فعالیت ضدباکتری نانو ساختار نقره به‌مقدار ره‌ایش کاتیون‌های نقره (Ag^+) بستگی دارد [۱]. به‌طور کلی، با کاهش اندازه نانو ساختار نقره، اثر ضدباکتری آن به‌دلیل افزایش غلظت یون‌های Ag^+ ره‌ایش یافته، افزایش می‌یابد [۲۰]. یون‌های نقره می‌توانند با اتصال به ترکیبات دارای فسفر و گوگرد در غشای یاخته‌ای و DNA باکتری‌ها، رشد کرده و تکثیر آن‌ها را متوقف کنند [۲۶].

شکل ۱ سازوکار برهم‌کنش نانو ساختار نقره را با غشای یاخته‌ای باکتری نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شده است، واکنش‌های احتمالی بین نانو ساختار با دیواره یاخته‌ای موجودات زنده انجام شده است. ابتدا از نانو ساختارهای نقره، یون‌های نقره آزاد می‌شود. اختلاف بین بار منفی میکروارگانیزم و بار مثبت یون نقره، به‌عنوان جاذب الکترومغناطیس بین دیواره یاخته‌ای میکرووب و نانو ساختار عمل می‌کند و باعث اتصال یون نقره به سطح یاخته شده سپس طی واکنش با پروتئین‌های غشا در نهایت به مرگ یاخته منجر می‌شود [۲۷].

همچنین احتمال داده می‌شود، یون‌های آزاد شده از نانو ساختار نقره

چسب‌ها و کف‌پوش‌ها به‌کار گرفته شده‌اند [۱۴-۱۱، ۱]. پوشش‌های پلی‌یورتانی ضدباکتری را می‌توان به‌منظور جلوگیری از رشد باکتری‌ها در سطوح مختلف و نیز برای محدود کردن شیوع عفونت‌های باکتریایی در بسیاری از وسایل مانند دستگاه‌های پزشکی، تجهیزات بیمارستانی، سامانه‌های تصفیه و خنک‌کننده آب [۸]، زخم‌پوش‌ها [۱۵، ۱۶]، پوشش چرم‌ها [۱۷]، کف‌پوش‌های بیمارستانی، بسته‌بندی مواد غذایی و دارویی و محصولات بهداشتی به‌کار برد [۱۸].

در این مقاله، ابتدا انواع روش‌های تهیه پوشش‌های پلیمری ضدباکتری مروری شده و سپس پلی‌یورتان‌ها و پلی‌یورتان‌های آب‌پایه معرفی می‌شوند. در ادامه، مطالعات انجام‌شده در زمینه تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه ضدباکتری با استفاده از راهکارهایی مانند افزودن نانو ساختارها، آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری، بارگذاری دارو، استفاده از مونومرهای ضدباکتری و اصلاح سطح پلیمر مروری می‌شوند.

۲- روش‌های ایجاد خاصیت ضدباکتری در پلیمرها

شیوع عفونت‌ها و رشد باکتری‌های مقاوم به مواد ضدباکتری، سبب شده است که پژوهشگران از روش‌های جدید به‌منظور ایجاد رفتار ضدباکتری استفاده کنند. به‌همین دلیل در سال‌های اخیر، پژوهشگران برای ایجاد رفتار ضدباکتریایی در پوشش‌های پلیمری تلاش کرده‌اند. در حال حاضر، پوشش‌های ضدباکتری در بسیاری از زمینه‌ها به‌ویژه پزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند که از جمله این کاربردها می‌توان به تولید تجهیزات پزشکی اشاره کرد [۱۹]. در ادامه، انواع روش‌های ایجاد خاصیت ضدباکتری در پلیمرها معرفی شده‌اند.

۲-۱ استفاده از نانو ساختارها

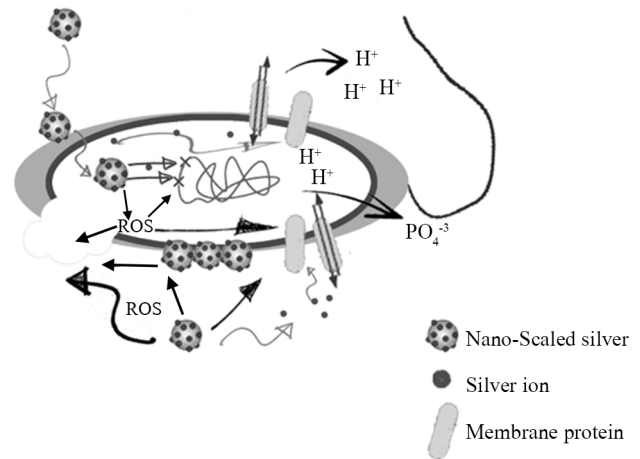
امروزه نانوفناوری به‌عنوان رویکرد جدیدی به‌طور گسترده به توسعه زمینه‌های هوافضا، الکترونیک، محیط‌زیست، پزشکی و به‌ویژه درمان و تشخیص بیماری‌ها کمک فراوانی کرده است [۲۳-۲۰]. مطالعات اخیر حاکی از آن است که سمیت ناشی از نانو ساختارها به نوع ماده و خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها بستگی دارد و نیز می‌تواند تحت تأثیر عوامل مختلفی مانند جذب یاخته‌ای نانو ساختار و برهم‌کنش آن‌ها با یاخته‌ها قرار گیرد [۲۱]. نانومواد فلزی بار سطحی داشته و قابلیت برهم‌کنش با پروتئین و DNA میکروارگانیزم‌ها را دارند و سبب مهار آن‌ها می‌شوند.

از آن در لایه‌های محافظ خوردگی استفاده کرد. خاصیت ضدباکتری نانوساختار روی اکسید به اندازه ذرات و غلظت آن بستگی دارد. این نانوساختار خاصیت ضدباکتری دوگانه دارند. بدین معنا که بر باکتری‌های گرم مثبت و نیز گرم منفی اثر دارد و چرخه رشد این میکروارگانیسم‌ها را متوقف می‌کند [۲۴،۳۳].

نانوساختارهای تیتانیوم اکسید (TiO_2) نیز خاصیت نورکاتالیزی و ضدباکتری زیادی دارند. با تابش نور فرابنفش، این نانوساختارها فعال می‌شوند و الکترون تولید می‌کنند. همچنین این مواد با جذب آب، گونه‌های اکسیژن واکنش پذیر (ROS) تولید می‌کنند که به دلیل داشتن قدرت اکسندگی زیاد، با چسبیدن به غشای باکتری و نفوذ به داخل آن به مهار یا کشته شدن باکتری‌ها منجر می‌شوند. از این نانوساختار در مواد پوششی استفاده می‌شود که پس از تابش نور فرابنفش، خاصیت خودسترون‌کنندگی (self-sterilizing)، ضدباکتری و ضدچسبندگی ایجاد می‌کند [۶،۳۴]. نانوساختارهای هیبریدی مانند SiO_2 -GO می‌تواند خواص پلیمر را کنترل کرده و نیز اثر هم‌افزایی در پلیمر ایجاد کنند. افزون بر خاصیت ضدباکتری، این ساختارها بر خواص مکانیکی نیز اثرگذارند [۳۵]. در جدول ۱ چند مثال از نانوساختارهای مهم دارای خاصیت ضدباکتری آمده است.

۲-۲ آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری

آمیخته‌سازی ماتریس پلیمری با پلیمرهای طبیعی که خواص ضدباکتری دارند، سبب ایجاد خواص ضدباکتری در پلیمر نهایی می‌شوند. برتری این ترکیبات، کاهش مشکلات زیست‌محیطی، کاهش سمیت مواد پسماند و مواد غیرفرار و افزایش کارایی آن‌هاست [۲۴]. در جدول ۲، نمونه‌هایی از پلیمرهای ضدباکتری معرفی شده است.



شکل ۱- سازوکار برهم‌کنش نقره با یاخته باکتری.

Fig. 1. Mechanism of silver interaction with bacteria cell.

با گروه‌های تیول (-SH) پروتئین‌های سطحی دیواره باکتری واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌های غشای باکتری، عمل انتقال مواد معدنی را به‌عهده دارند که یون‌های نقره با اثر روی این پروتئین‌ها باعث غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشا و در نهایت باعث مرگ یاخته می‌شوند. همچنین، تعداد زیادی از این تماس‌ها موجب اکسایش مولکول‌های سطحی میکروب‌ها و مرگ سریع آن‌ها می‌شوند [۲۸-۳۱]. نانوساختارهای روی اکسید (ZnO) به دلیل زیست‌سازگاری مطلوب، خاصیت ضدباکتری زیاد، قدرت کاتالیزگری، ضدسرطانی، دسترس‌پذیری آسان و مقرون به‌صرفه بودن بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸،۳۲]. نانوساختار روی اکسید با داشتن گروه‌های هیدروکسیل، آب‌دوست است، اما با اصلاح سطح روی اکسید می‌توان

جدول ۱- نمونه‌هایی از نانوذرات ضدباکتری.

Table 1. Examples of an antibacterial nanoparticles.

Antibacterial nanostructures	Property	Ref.
Silver (Ag)	High surface area, electrically conductive	36
Zinc oxide (ZnO)	Semiconductor, rough surface, hybridizability	37
Titanium oxide (TiO_2)	Photocatalytic properties and high oxidation	6
Magnesium oxide (MnO_2)	High surface area, biocompatible, easy preparation	38
Copper oxide (CuO)	Electrical conductor	39
Carbon nanotubes (CNTs)	Crystalline structure, enhance mechanical and cost-effective properties	40
Reduced graphene oxide (rGO)	Layered structure, electrical and thermal conductivity	41
Layered double hydroxides (LDH)	Layered structure, non-toxic, biocompatible, mechanical and thermal properties	42
Iron (III) oxide (Fe_2O_3)	High paramagnetic and mechanical properties, biocompatible, non-toxic	43

جدول ۲- نمونه‌ای از پلیمرهای ضدباکتری.

Table 2. Sample of antibacterial polymers.

Polymer	Property	Ref.
Chitin	Biocompatible, low molecular weight, non-toxic, low solubility	44
Chitosan	Biocompatible, non-toxic	45

از راهکارهای تهیه پوشش‌های ضدباکتری بوده است [۲۴]. مطالعات متعددی بارگذاری دارو را در نانوالیاف تهیه‌شده از روش الکتروریسی بررسی کرده‌اند. الکتروریسی روش ساده‌ای به‌منظور تولید نانوالیاف از محلول پلیمری یا مذاب پلیمری با استفاده از یک میدان الکتریکی ایجادشده توسط اختلاف ولتاژ است [۵۲]. نانوالیاف به‌دست‌آمده خواص منحصر به‌فردی از جمله وزن بسیار کم، سطح تماس زیاد و تخلخل دارند که بسیار مورد توجه پژوهشگران در زمینه غشا، زخم‌پوش و نساجی قرار گرفته‌اند [۵۳]. به‌دام‌افتادن داروهای ضدباکتری درون این نانوالیاف برتری‌های از جمله واپایش رهایش دارو و رهایش مداوم در محل زخم دارد [۱۶]. در جدول ۴ نمونه‌ای از داروهای با خاصیت ضدباکتری معرفی شده‌اند.

۲-۵ اصلاح سطح پلیمر

اصلاح سطح به روش‌هایی گفته می‌شود که سبب تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی سطح مانند کشش سطحی، قطبیت و آب‌دوستی یا آب‌گریزی سطح می‌شود. روش‌های اصلاح سطح شامل تابش (پرتوهای X، الکترونی و گاما)، لیزر، پلاسما و پیوندزنی هستند [۵۸]. Hung و همکاران [۵۹] با تابش پرتوگاما عمل پیوندزنی کیتوسان را انجام دادند. ثابت شده است، گروه‌های NH_2 کیتوسان ممکن است با سایر ترکیبات فعال ترکیب شوند.

۳- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

پلی‌یورتان پلیمری شامل واحدهای کاربامات است که اولین بار توسط دانشمند آلمانی، Otto Bayer در دهه ۱۹۳۰ تهیه شد. پلی‌یورتان‌ها طی واکنش پلی‌ال (از نوع پلی‌اتر یا پلی‌استر)، ایزوسیانات (از نوع آروماتیک یا آلیفاتیک) و زنجیرافزا (نوع الکلی یا آمینی) از پلیمرشدن توده یا پیش‌پلیمر تولید می‌شوند. از لحاظ شکل‌شناسی، پلی‌یورتان‌ها از قطعه‌های گرماسخت ساخته شده‌اند، قطعه‌های نرم از پلی‌ال‌ها و قطعه‌های سخت از دی‌ایزوسیانات‌ها و زنجیرافزاها به‌وجود می‌آیند. خواص شیمیایی و فیزیکی پلی‌یورتان‌ها را

۲-۳ استفاده از مونومرهای ضدباکتری

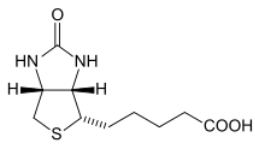
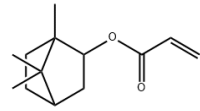
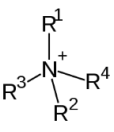
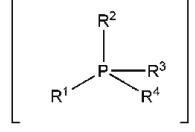
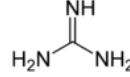
استفاده از مونومرهایی دارای گروه‌های عاملی ضدباکتری، پلیمرهایی دارای گروه نیتروژن، گوآنیدین، هالوژن، سولفور، فسفر، فنول و ترکیبات آلی فلزی و گونه‌هایی با بار مثبت (نمک آمونیوم نوع چهارم، نمک فسفونیوم) به‌طور ذاتی خاصیت ضدباکتری دارند [۲۴]. از سایر مونومرهای ضدباکتری می‌توان به ترکیبات دارای حلقه تری‌آزول به‌دست‌آمده از واکنش کلیدک بین آزیدآلکین‌ها اشاره کرد که در این راستا یگانه و همکاران در پژوهشی خاصیت ضدباکتری این ترکیبات را ارزیابی کرده‌اند [۴۶]. در جدول ۳ چند مونومر با خاصیت ضدباکتری معرفی شده‌اند.

۲-۴ بارگذاری دارو

بارگذاری دارو در ماتریس پلیمر و ایجاد خاصیت ضدباکتری یکی

جدول ۳- مونومرهای دارای خواص ضدباکتری.

Table 3. Monomers with antibacterial properties.

Monomer	Structure	Ref.
Biotin		47
Isobornyl acrylate		48
Quaternary ammonium salts		49
Quaternary phosphonium salt		50
Guanidine		51

جدول ۴- نمونه‌ای از داروهای ضدباکتری.

Table 4. Sample of antibacterial drugs.

Drug	Polymer matrix	Application	Reference
Curcumin	Polyurethane	Coating	7
Doxorubicin	Waterborne polyurethane	Micelles containing drug	54
Ampicillin	Polyurethane	Wound dressing	55
Mupirocin	Polyurethane	Wound dressing	56
Cis-platin	Waterborne polyurethane	Drug-containing polymer matrix	57
Streptomycin	Polyurethane	Wound dressing	16

ساخت. اما، این روش به رسوب‌دهی ذرات و نبود پایداری مناسب منجر می‌شود که به موجب آن یکپارچگی، مقاومت شیمیایی و خواص فیلم‌های تهیه‌شده کیفیت خوبی ندارند [۶۶-۶۸].

روش‌های متفاوتی برای سنتز پلی‌یورتان‌های آب‌پایه معرفی شده است که متداول‌ترین آن‌ها روش پیش‌پلیمر است. در این فرایند ابتدا پیش‌پلیمر با انتهای ایزوسیاناتی از واکنش دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌های مناسب با مقادیر اضافی از دی‌ایزوسیانات‌ها تهیه و سپس زنجیرافزا و امولسیون‌کننده اضافه می‌شود تا پراکنش پلیمر در آب را امکان‌پذیر سازد [۶۹]. از سایر روش‌ها می‌توان روش‌های استون، مذاب و کتامین-کتازین (ketamine-ketazine) را نام برد که از میان روش‌های مزبور، فرایند استون متداول‌ترین روش برای سنتز WPU است. در این روش از استون به‌عنوان حلال به‌منظور کنترل گران‌روی طی مرحله افزایش زنجیر استفاده می‌شود. در نهایت، پلی‌یورتان با وزن مولکولی زیاد تهیه شده و در نهایت نیز به‌کمک خلأ استون خارج می‌شود [۷۱-۶۹].

۴- سنتز پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان آب‌پایه

روش تهیه آسان، قیمت کم، پایداری زیاد در بلندمدت، چسبندگی مطلوب به سطوح، استحکام کششی، انعطاف‌پذیری، قابلیت افزایش روی سطوح، زیست‌سازگاری، سمی نبودن و خاصیت ضدباکتری از جمله برتری‌های پوشش‌های ضدباکتری بر پایه WPU است [۴، ۶۱]. باکتری‌ها به‌شدت به سطح فیلم پلی‌یورتانی می‌چسبند و به‌سرعت رشد می‌کنند و تشکیل کلونی می‌دهند [۷۲]. به‌منظور جلوگیری از رشد باکتری‌ها روی سطوح، پژوهش‌های بسیاری انجام شده است. پژوهشگران راهکارهای مختلفی از جمله استفاده از پلیمرها، مونومرها و ساختارهای ضدباکتری، بارگذاری دارو و اصلاح سطح پلیمر را به‌منظور تهیه پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان آب‌پایه بیان

می‌توان با انتخاب مونومرهای متفاوت از انواع دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌ال‌ها و زنجیرافزاها کنترل کرد. به‌دلیل انعطاف‌پذیری، استحکام و چقرمگی زیاد، مقاومت سایشی و شیمیایی مطلوب، پلی‌یورتان‌ها می‌توانند به‌صورت الیاف، الاستومرها، پوشش‌ها، درزگیرها، چسب‌ها و اسفنج‌ها در صنایعی نظیر ساختمان، خودرو، مهندسی پزشکی و نساجی به‌کار روند [۲۵، ۶۰]. پلی‌یورتان‌های متداول به‌دلیل فرایند بهتر، به‌طور کلی دارای حلال و ترکیبات آلی فرار (VOCs) هستند. از این‌رو، وجود این مواد در فرمول‌بندی آن‌ها سبب آسیب‌های جدی به محیط‌زیست و سلامتی انسان‌ها می‌شود. در سالیان اخیر، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه (waterborne polyurethane, WPU)، به‌دلیل گران‌روی کم، قدرت چسبندگی زیاد به انواع سطوح، مقاومت سایشی زیاد و قابلیت پخش انواع افزودنی‌ها، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۶۱].

پلی‌یورتان‌ها در محیط آبی پراکنش خوبی ندارند. بنابراین، به‌منظور پخش آن‌ها با پایداری مطلوب، ضروری است تا ساختار اصلی آن‌ها اصلاح شود [۶۲]. پلی‌یورتان آب‌پایه سامانه کلونیدی است که ذرات آب‌گریز پلی‌یورتانی در فاز آبی پراکنده شده‌اند. دلیل پراکنش این ذرات آب‌گریز در فاز آبی، استفاده از امولسیون‌کننده‌هاست. امولسیون‌کننده موجب پایداری ذرات آب‌گریز پلی‌یورتان در آب می‌شوند. این امولسیون‌کننده به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم‌بندی می‌شوند [۶۱]. معمولاً با افزایش مقدار امولسیون‌کننده، اندازه ذرات پلی‌یورتانی پراکنده در آب کاهش می‌یابد [۶۳]. در توجیه این مشاهده دلایل متفاوتی از جمله افزایش خاصیت آب‌دوستی و در نتیجه کاهش اندازه ذرات WPU ارائه شده است [۶۴، ۶۵].

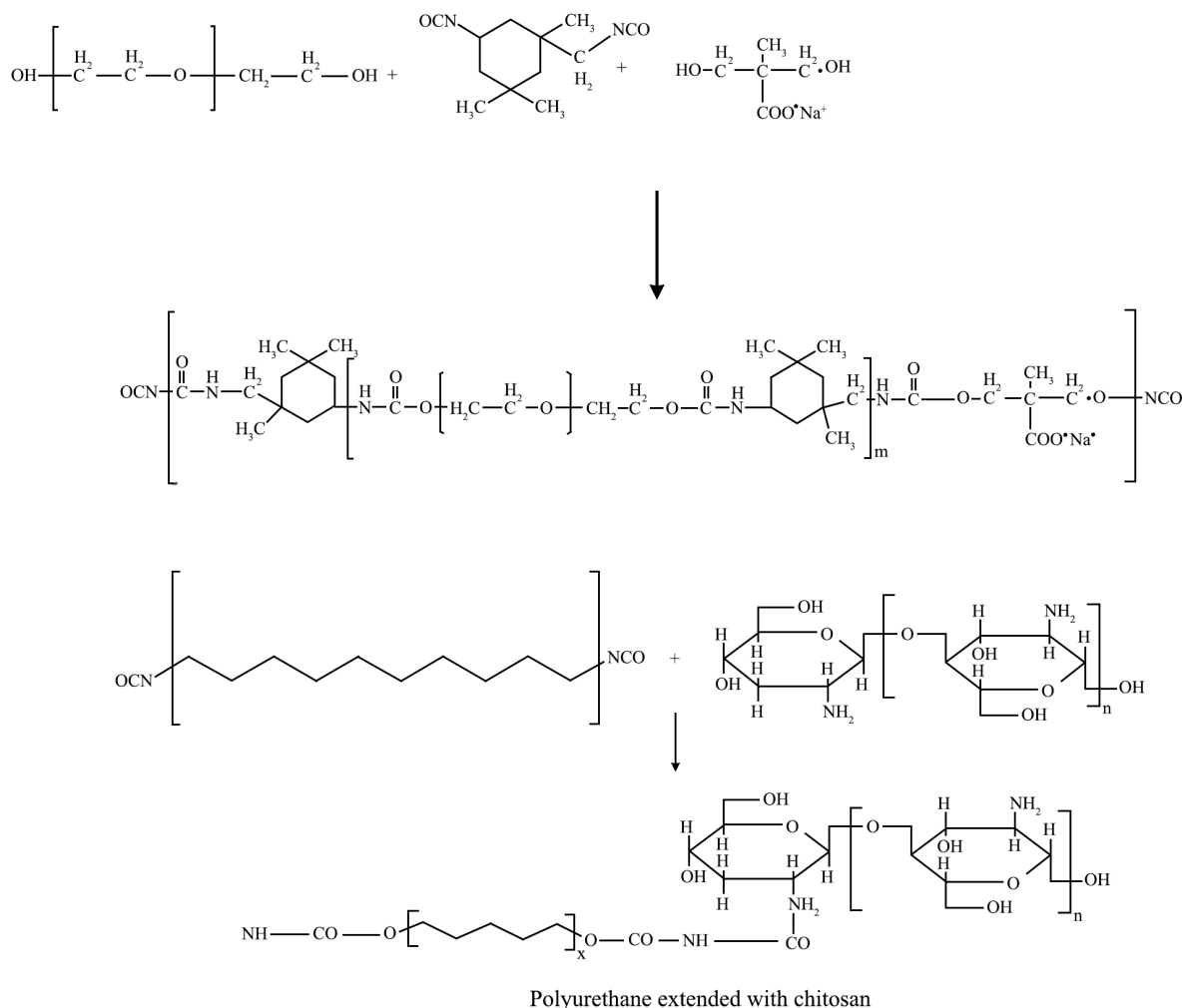
امولسیون‌کننده‌های داخلی که در زنجیر اصلی پلی‌یورتان قرار می‌گیرند، می‌توانند غیر یونی (مانند پلی‌اتیلن اکسید)، کاتیونی (مانند آمین‌های نوع سوم آلکیل‌دار شده) و آنیونی (مانند گروه‌های کربوکسیلات یا سولفونات) باشند. همچنین پلی‌یورتان‌های با وزن مولکولی زیاد را می‌توان با امولسیون‌کننده‌های خارجی در آب پایداری

کرده‌اند. در ادامه، برخی از این روش‌ها مرور می‌شوند.

۱-۴ استفاده از پلیمرهای ضدباکتری

کیتوسان زیست‌پلیمری خطی و شکل n -استیل‌زدایی‌شده از کیتین است که گروه‌های $-NH_2$ و هیدروکسیل دارد [۷۳]. فعالیت ضدباکتری کیتوسان در برابر باکتری‌ها و قارچ‌ها به‌اثبات رسیده و اثر آن‌ها در کاهش تشکیل زیست‌فیلم به‌وسیله باکتری‌ها به‌وفور گزارش شده است. کیتوسان به‌دلیل داشتن گروه‌های الکلی و آمینی به‌خوبی قابلیت واکنش با گروه‌های ایزوسیاناتی را دارد [۴۴، ۷۴]. با وجود این، کیتوسان به‌دلیل حل‌پذیری ضعیف، فعالیت ضدباکتری خود را فقط در محدوده اسیدی نشان می‌دهد [۷۵]. در همین راستا El-Sayed و همکاران [۴۵] از کیتوسان به‌عنوان زنجیرافزا در ساخت WPU استفاده کرده و فعالیت ضدباکتری پوشش WPU را بررسی کردند (شکل ۲).

Arshad و همکاران [۶۴] نیز به‌منظور ایجاد خاصیت ضدباکتری در پوشش‌های WPU، از کیتوسان با مقدارهای وزنی متفاوت (۲ و ۴٪ وزنی) به‌عنوان افزودنی زیستی استفاده کرده‌اند. نتایج این مطالعه نشان داد، پس از جاگذاری کیتوسان در ساختار اصلی زنجیر پلی‌یورتان، نتایج شایان توجهی در بهبود فعالیت ضدباکتری حاصل شده است. افزون بر این، افزایش تدریجی غلظت کیتوسان، افزایش شایان توجهی را در برابر فعالیت باکتریایی نشان می‌دهد که دلیل آن وجود گروه‌های $-NH_2$ با بار مثبت و برهم‌کنش با دیواره یاخته‌ای باکتری با بار منفی است. گفتنی است، این پوشش‌های سنتز شده ضد میکروب دوست‌دار محیط‌زیست نیز هستند. یکی از محدودیت‌های استفاده از کیتوسان حل‌پذیری آن در محیط اسیدی است. از معایب مهم کیتوسان از دست‌دادن خواص ضدباکتری آن در شرایط قلیایی است که سبب می‌شود، ماهیت کاتیونی کیتوسان از دست برود و دیگر قابلیت چسبیدن به دیواره یاخته‌ای



شکل ۲- سنتز پلی‌یورتان آب‌پایه همراه با کیتوسان.

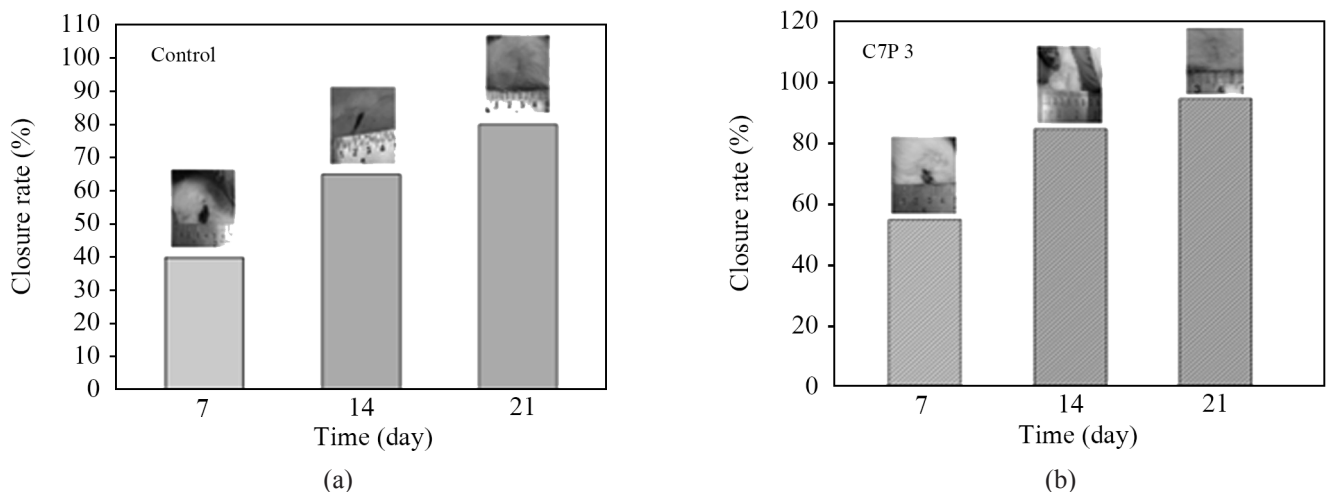
Fig. 2. The synthesis of waterborn polyurethane with chitosan.

یاخته‌ها و رشد آن‌ها سرعت بیشتری می‌گیرد [۷۹]. Zhang و همکاران [۸۰] فیلم‌های هیدروژلی با مقاومت مکانیکی زیاد را از پلی‌یورتان آب‌پایه-ژلاتین کربوکسی‌متیل کیتوسان (CMCS/WPU-g-GH) آب‌کافت‌شده برای تهیه زخم‌پوش با خواص مکانیکی مطلوب تهیه کردند. با آزمون XPS و FTIR تأیید شد، پیوند هیدروژنی قوی بین مولکول‌های CMCS و WPU-g-GH ایجاد شده است. افزون بر این، فیلم‌های هیدروژلی تهیه‌شده قابلیت جذب آب، رفتار تورمی مطلوب در محلول بافر فسفات (PBS) و زیست‌تخریب‌پذیری کنترل‌پذیر را نشان می‌دهند. همچنین این فیلم‌ها عملکرد ضدباکتریایی خوبی را در برابر *S. aureus* و *E. coli* نشان دادند. هنگامی که مقدار CMCS در هیدروژل ۶٪ وزنی بود، ناحیه بازدارندگی باکتری‌های *S. aureus* و *E. coli* به ترتیب به ۱۶ و ۲۰ mm رسید. همچنین، هرچقدر pH کمتر و غلظت H^+ در محلول بیشتر باشد، فیلم‌های هیدروژل تهیه‌شده فعالیت ضدباکتریایی بیشتری را می‌دهند که متناسب با روند طبیعی بهبود زخم است. افزون بر این، فیلم‌های هیدروژلی CMCS/WPU-g-GH فرایند تخریب کنترل‌پذیر دارند که با استانداردهای مربوط به زخم‌پوش‌ها در پزشکی مدرن مطابقت دارند.

در پژوهش دیگری Bankoti و همکاران [۸۱] داربست‌های هیدروژلی متخلخل WPU-کیتوسان غیرسمی با چسبندگی مطلوب به محل زخم را به‌منظور ترمیم زخم‌های پوستی معرفی کردند. بر اساس این مطالعات بهترین نمونه مدنظر، نمونه C7P3 (شکل ۳) با نسبت مولی کیتوسان به پلی‌یورتان آب‌پایه ۳:۷ بوده که طبق نتایج، این نمونه روند سریع‌تری در ترمیم زخم نسبت به پانسمان تجاری تگادرم (Tegaderm) نشان داد.

باکتری را نداشته باشد [۷۶]. همچنین، می‌توان ترکیبات زیستی دیگری را به‌منظور افزایش زیست‌سازگاری کیتوسان به آن اضافه کرد. از جمله این ترکیبات آلژینات بوده که زیست‌سازگار نیز است. بنابراین، با اصلاح سطح کیتوسان با آلژینات زیست‌سازگاری را می‌توان بهبود داد [۷۷]. Zhang و همکاران [۷۸] مجموعه مواد کامپوزیتی با ترکیب کربوکسی‌متیل کیتوسان در WPU را بر پایه روغن کرچک تهیه کردند و شبکه‌های پلیمری نیمه‌درهم‌نفوذکننده (semi-IPNs) تشکیل داده‌اند. در این مطالعه، اثر مقدار کربوکسی‌متیل کیتوسان بر پتانسیل زتا، توزیع اندازه ذرات، پایداری گرمایی، خواص مکانیکی، سختی و ترشوندگی سطح فیلم‌های کامپوزیت بررسی و بحث شد. با افزایش مقدار کربوکسی‌متیل کیتوسان از ۰ به ۱۰٪ وزنی، مقدار چگالی اتصال عرضی از $11/97 \text{ mol/m}^3$ به $178/67 \text{ mol/m}^3$ و مدول یانگ از $1/24 \text{ MPa}$ به $6/7 \text{ MPa}$ افزایش یافت. همچنین مقاومت کششی، سختی، آب‌دوستی و چسبندگی فیلم‌های تهیه‌شده با افزایش مقدار کربوکسی‌متیل کیتوسان به‌دلیل ورود تعداد زیادی از گروه‌های آب‌دوست افزایش یافت.

از پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به‌دلیل وجود حلال آب و تولید مقدار کم یا صفر ترکیبات آلی فرار، سمی‌نبودن، زیست‌سازگاری، خاصیت سدی، نفوذپذیری اکسیژن، چسبندگی مطلوب به سطح زخم، کنترل مناسب رطوبت زخم، قابلیت جذب و کنترل ترشحات زخم، می‌توان در تهیه زخم‌پوش‌های نیمه‌تراوا استفاده کرد. وجود آب در ساختار WPU باعث می‌شود، یاخته‌ها تمایل بیشتری به چسبیدن به سطح زخم‌پوش داشته باشند. به‌طور خلاصه اگر زخم‌پوش شباهت بیشتری به ساختار پوست داشته باشد، روند ترمیم زخم، رگ‌زایی، چسبیدن



شکل ۳- روند بهبود و سرعت ترمیم زخم‌های درمان‌شده با (a) Tegaderm (کنترل) و (b) C7P3 به مدت ۲۱ روز.

Fig. 3. Wound healing process and wound healing of (a) Tegaderm (control) and (b) C7P3 for 21 days.

هفتم شروع به دفع ماتریس خارج یاخته‌ای (ECM) روی داربست کردند که به معنی فعالیت متابولیکی زیاد یاخته‌های استئوبلاست است. همچنین یاخته‌های استئوبلاست به خوبی چسبیده و تکثیر شده‌اند. چسبندگی و تکثیر زیاد یاخته‌های استئوبلاست مشاهده شده نشان می‌دهد، داربست CMCS/WPU به‌عنوان ساختارهای مهندسی شده بافت استخوان بالقوه است.

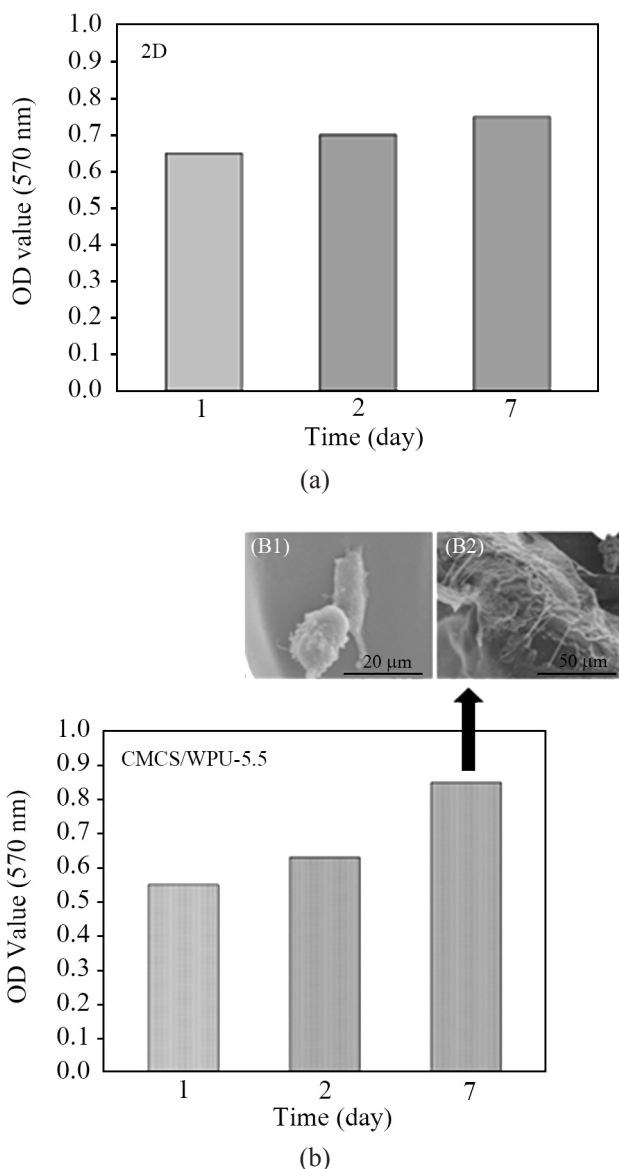
۴-۲ استفاده از مونومرهای ضدباکتری

بیشتر پوشش‌های ضدباکتری با افزودن عوامل ضدباکتری مانند پراکسیدها و نانوساختارهای نقره کاربردی می‌شوند. با وجود این، پوشش‌های ضدباکتری معایب زیادی مانند سمیت، هزینه زیاد و فعالیت ضدباکتری ناپایدار ایجاد می‌کنند که دامنه خدمات و کاربرد آن‌ها را محدود می‌کند [۸۳]. روش جدیدی که خاصیت ضدباکتری آن به اثبات رسیده است، استفاده از مونومرهای ضدباکتری، گونه‌هایی با بار مثبت (نمک آمونیوم نوع چهارم، فسفونیوم) مانند ترکیبات گوانیدین، در زنجیر اصلی یورتان‌هاست [۸۴]. Liu و همکاران [۵۱] پوشش پلی‌یورتان آب‌پایه ضدباکتری اصلاح شده با کیتوسان-گوانیدین هیدروکلرید تهیه کردند. از آنجا که گوانیدین قابلیت برقراری پیوندهای هیدروژنی با غشای باکتری دارد، پژوهشگران از پلیمرهای دارای گوانیدین برای ساخت پوشش‌های ضدباکتری استفاده کردند. نتایج آزمون ضدباکتری این پوشش‌ها در برابر *E. coli* و *S. aureus* به ترتیب ۸۷/۲ و ۹۰/۱ بود.

در دهه‌های گذشته، نمک‌های آمونیوم نوع چهارم به دلیل فعالیت ضدباکتری برای گستره‌ای از باکتری‌ها و سمیت کم بررسی شده‌اند [۸۵]. Fan و همکاران [۳۵] پوشش پلی‌یورتان آب‌پایه جدیدی تهیه کردند که با زنجیرافزای آمونیوم نوع چهارم اصلاح شده بود. پلیمرهای بر پایه آمونیوم نوع چهارم، در برابر گستره‌ای از میکروارگانیسم‌ها از جمله باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت خاصیت ضدباکتری مطلوبی دارند. سازوکار ضدباکتری این ترکیبات هنوز اثبات نشده اما، طبق گفته پژوهشگران، این عملکرد احتمالاً به واسطه اتصال گروه آمونیوم به غشای باکتری با جذب الکتروستاتیکی و تغییر شکل غشا و در نهایت مرگ باکتری است [۸۶، ۸۷].

از سایر مونومرهای ضدباکتری می‌توان به N-متیل‌دی‌اتانول‌آمین (نوعی نمک آمونیوم نوع چهارم) اشاره کرد. در همین راستا Liang و همکاران [۸۸] به منظور بهبود خواص مکانیکی، گرمایی و ضدباکتریایی پلی‌یورتان آب‌پایه، از روغن کرچک و N-متیل‌دی‌اتانول‌آمین برای تهیه پراکنه آبی پلی‌یورتان کاتیونی استفاده کردند. نتایج نشان داد، با افزودن N-متیل‌دی‌اتانول‌آمین به‌عنوان زنجیرافزا

و همکاران [۸۲] فعالیت یاخته‌ای، یاخته‌های استئوبلاست روی داربست‌های CMCS/WPU (۵:۵) بررسی کردند. همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، فعالیت یاخته‌ای به‌طور مداوم تا روز هفتم افزایش یافته و این فعالیت روی داربست‌ها بیشتر از نمونه کنترل (2D) بوده است. این نتایج با ریزنگارهای SEM مطابقت داشت. در ریزنگارهای SEM شکل ۴ مشخص شد، یاخته‌ها در روز



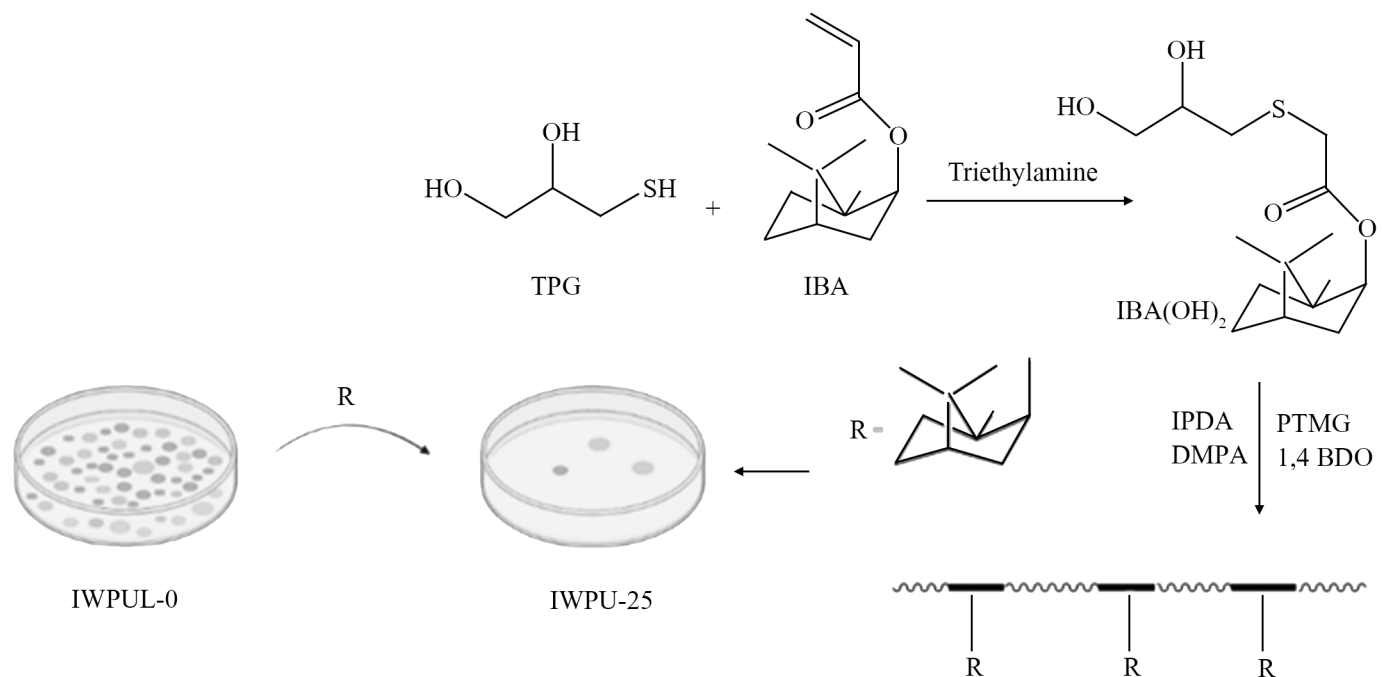
شکل ۴- سنجش متابولیکی در روزهای ۱، ۲ و ۷ و ریزنگارهای SEM در روز هفتم پس از کاشت یاخته‌های استئوبلاست روی داربست‌های CMCS/WPU (۵:۵).

Fig. 4. Metabolic assay on 1st, 2nd, and 7th day and SEM micrographs on 7th day after seeding osteoblast cells onto CMCS/WPU-5:5 scaffolds.

زخم با پوشش دارای آمونیوم نوع چهارم، طی ۱۴ روز سریع‌تر بهبود یافته و محل زخم به‌خوبی ترمیم شده است. اخیراً ترکیبات طبیعی با نام بورنتول (borneol) به‌دلیل خواص چسبندگی عالی، به‌عنوان ماده چسبنده ضدباکتریایی ایده‌آل معرفی شده‌اند. بورنتول‌ها دارای چهار پیکربندی هستند که با موقعیت‌های مختلف گروه هیدروکسیل مطابقت دارد. در این راستا، Wu و همکاران [۹۰] نوعی پلی‌یورتان آب‌پایه ضدباکتری جدید با استفاده از ایزوبورنیل آکریلات و افزودنی تیول (به‌عنوان زنجیرافزا) را با واکنش افزایشی Michael و پلیمرشدن تراکمی، تولید کرده‌اند (شکل ۵). هدف آن‌ها توسعه روش ساده‌ای برای تهیه پوشش‌های پلی‌یورتانی سازگار با محیط‌زیست، با خاصیت ضدباکتری و بادوام است. فعالیت ضدباکتری آن‌ها نشان داد، ایزوبورنیل آکریلات سبب بهبود عملکرد ضدباکتری فیلم‌های پلی‌یورتان می‌شود. با توجه به شکل ۵، زمانی که مقدار وزنی ایزوبورنیل آکریلات به ۲۵٪ می‌رسد، این فیلم‌ها خاصیت ضدباکتری با نسبت بازدارندگی ۸۰/۴ و ۸۹/۳٪ را به ترتیب در برابر *S. aureus* و *E. coli* با مقاومت بسیار خوبی نشان می‌دهند. با وجود این، پژوهش‌های کمی درباره پلی‌یورتان‌های دارای ترکیبات بورنتول و مشتقات آن انجام شده است. افزون بر این، طراحی رویکردی کارآمد برای ترکیبات بورنتول، در حالی که فعالیت ضدباکتریایی زیاد آن‌ها حفظ شود، مسئله چالش‌برانگیز است. اخیراً، ساختارهایی با خواص مشابه نمک‌های آمونیوم نوع چهارم،

به‌دلیل برهم‌کنش قوی با گروه‌های یورتانی، پراکنه پایداری تشکیل شد. همچنین، با افزایش درصد وزنی N-متیل‌دی‌اتانول‌آمین (از ۰/۶۹ به ۱/۱۹ مولار)، فعالیت ضدباکتری فیلم‌ها تغییر کرد (ناحیه مهار باکتری از ۱۱/۴ mm به ۱۱/۹۴ mm افزایش یافت). زیرا به‌دلیل افزایش این ترکیب که نشان‌دهنده افزایش گروه‌های آمونیوم نوع چهارم است، فعالیت ضدباکتری پلی‌یورتان آب‌پایه بهبود یافته است. این پراکنه آبی پلی‌یورتان کاتیونی بر پایه روغن کرچک، با خواص مکانیکی و ضدباکتریایی خوب می‌تواند به‌عنوان پوشش در ابزار پزشکی و مواد غذایی استفاده شود.

یکی دیگر از کاربردهای ترکیبات آمونیوم نوع چهارم در پراکنه‌های آبی پلی‌یورتان، تهیه زخم‌پوش‌های پلیمری ضدباکتری است [۱۳، ۸۹]. Kim و همکاران [۱۳] زخم‌پوش پلیمری بر پایه WPU دارای ترکیبات آمونیوم نوع چهارم طراحی کرده‌اند. هدف از به‌کارگیری PU، دستیابی به زخم‌پوشی انعطاف‌پذیر با خاصیت چسبندگی مطلوب و غیرسمی بوده است. در این پژوهش، خاصیت ضدباکتری ترکیبات آمونیوم نوع چهارم باعث افزایش مقدار رشد و تکثیر یاخته‌های فیروبلست شد و زمان بهبود زخم کاهش یافت. برای اثبات خاصیت ضدباکتری این ترکیبات، آزمایشی روی موش انجام شد تا روند بهبودی زخم با استفاده از گاز سترون (بدون ماده ضدباکتری) و زخم‌پوش دارای N-وینیل‌پیرولیدون (آمونیوم نوع چهارم) طی دو هفته مقایسه شود. طبق مشاهده‌های انجام‌شده، درمان



شکل ۵- طرح کلی سنتز پلی‌یورتان آب‌پایه با خاصیت ضدباکتری دارای ایزوبورنیل آکریلات.

Fig. 5. Scheme of antibacterial WPU synthesis containing isobornyl acrylate.

دارد: (۱) استفاده از AgNPs در ساخت نانوکامپوزیت و (۲) ساخت AgNPs به‌طور درجا در WPU. اخیراً روش دوم بسیار مورد توجه قرار گرفته است. زیرا، می‌تواند بر مشکلات انعقادی و ژل‌شدن ناشی از اتصال زنجیرهای WPU به‌وسیله یون‌های Ag^+ غلبه کند و نیز امکان افزودن مقدار بیشتری یون Ag^+ را فراهم می‌کند [۱]. استفاده از نمک‌های نقره برای ساخت نانوساختارهای نقره نیازمند به‌کارگیری عوامل کاهنده برای کاهش درجاست [۹۶]. نکته شایان توجه هنگام افزودن نانوساختار نقره به پراکنه‌های آبی پلی‌یورتان، تغییر رنگ محلول پلیمری از شیری به قهوه‌ای تیره است. کاهش یون‌های نقره با یکی از اجزای به‌کاررفته در پلی‌یورتان آب‌پایه مانند جزء پلی‌ال یا استفاده از موادی که قابلیت کاهش یون‌های نقره را داشته باشند، مانند $NaBH_4$ ، DMF [۸۵]، دوپامین [۹۷] و کلیکس‌آرن‌ها [۹۸] انجام می‌شود.

در مطالعه‌ای Tsou و همکاران [۲۶] با سنتز ترکیب پیریدینی توانستند یون نقره را کاهش دهند. ترکیبات پیریدینی با برهم‌کنش کوئوردیناسیونی با یون‌های نقره باعث کاهش نقره شده سپس طی واکنش با پیش‌پلیمر یورتانی به‌عنوان زنجیرافزا وارد زنجیر اصلی پلیمر می‌شوند. پیریدین‌ها ترکیباتی آب‌گریز و ضدباکتری هستند و مانع از چسبندگی و تشکیل زیست‌فیلم به‌وسیله باکتری‌ها می‌شوند. نتایج نشان داده است، در این فیلم‌ها با افزایش محتوای ترکیب پیریدینی، مدول یانگ، دمای گذار شیشه‌ای، آب‌گریزی و زاویه تماس افزایش یافته و دمای تخریب اولیه و مقاومت کششی کاهش یافته است. افزون بر این، فیلم‌ها فعالیت‌های ضدباکتریایی بسیار خوبی نسبت به *E. coli* و *S. aureus* (۹۹/۹٪) نشان دادند. مقدار خاصیت ضدباکتری در محتوای پیریدینی بیشتر افزایش می‌یابد.

Zhong و همکاران [۸۳] نانوکامپوزیت‌های WPU/Ag را با ساخت نانوساختارهای نقره به‌روش درجا با استفاده از $NaBH_4$ در ماتریس پلی‌یورتان سنتز کردند. گروه‌های کربوکسیلات آنیونی در WPU به‌عنوان عامل تثبیت‌کننده نانوساختارهای نقره عمل می‌کند. نتایج نشان داد، نانوساختار نقره تشکیل‌شده کروی شکل به‌طور یکنواخت در ماتریس WPU توزیع شدند و پراکنش خوبی را بدون تجمع نشان دادند. افزون بر این، وجود نانوساختار نقره، رفتار ضدباکتری شایان توجهی در برابر باکتری *E. coli* نشان داد. همچنین با افزایش مقدار نانوساختارهای نقره، خاصیت ضدباکتری فیلم‌ها نیز افزایش یافته است.

مشکل پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه دارای نانوذرات تهیه‌شده از کاهش درجای یون‌های نقره، لخته‌شدن میسل‌های پلی‌یورتانی است. زیرا، برهم‌کنش یون‌های نقره با گروه‌های کربوکسیلات زنجیرهای

به‌کمک نمک‌های فسفونیوم نوع چهارم معرفی شده‌اند [۹۱،۹۲]. در بسیاری از گزارش‌ها نشان داده شده است، این نمک‌ها فعالیت ضدباکتری بهتری نسبت به نمک‌های آمونیوم نشان می‌دهند. از این‌رو انتظار می‌رود، با ورود نمک‌های فسفونیوم نوع چهارم به پلی‌یورتان‌ها بتوان خاصیت ضدباکتری را به ماتریس پلیمری منتقل کرد. در این مطالعه، Wang و همکاران [۸۵] به‌منظور ارائه رویکردی آسان برای تهیه WPU ضد میکروبی با گروه‌های فسفونیوم نوع چهارم برآمده‌اند. همچنین پایداری گرمایی و اثر ضدباکتری آن‌ها ارزیابی شد. با افزایش درصد وزنی نمک‌های فسفونیوم نوع چهارم (از ۰ به ۲۰٪ وزنی) مقدار مهار باکتری نمونه WPU20 تا ۸۵٪ افزایش یافت. نسبت مهار کمتری (۸۱٪) برای مقاومت در برابر باکتری گرم منفی *E. coli*، به‌دست آمد. نتایج نشان داد، فیلم‌های WPU دارای نمک‌های فسفونیوم نوع چهارم فعالیت ضدباکتری گسترده‌ای نشان می‌دهند و رشد *S. aureus* (باکتری گرم مثبت) را تا حد بیشتری مهار می‌کنند.

۳-۴ استفاده از نانوساختارهای ضدباکتری

نانوساختارهای فلزی با سمیت کم، مقاوم در گرما و اثر ضدباکتریایی در برابر باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت شناخته شده‌اند [۹۳]. در داخل زیست‌فیلم‌ها، امکان تبادل ژن‌های آنتی‌بیوتیک وجود دارد که سبب تشکیل یاخته‌های بسیار مقاوم نسبت به بسیاری از گونه‌های باکتریایی می‌شود و مقاومت دارویی ایجاد می‌کند [۶]. در پوشش‌های نانوکامپوزیتی ضدباکتری معمولاً فعالیت ضدباکتری با افزایش محتوای نانوساختارها تا سطح مطلوب افزایش می‌یابد که به ویژگی‌های نانوساختار بستگی دارد. شایان ذکر است، فعالیت ضدباکتری پوشش‌ها به آب‌دوستی و آب‌گریزی سطح نیز بستگی دارد [۹۴].

ترکیب نانوساختارها با خاصیت ضدباکتری در پلی‌یورتان‌های آب‌پایه توجه بسیاری را به‌ویژه در کاربردهای پزشکی و نساجی جلب کرده است. پراکنندگی همگن چنین نانوساختارهایی در ماتریس WPU می‌تواند به‌طور شایان توجهی کارایی ضدباکتریایی نانوکامپوزیت‌های حاصل را برای کاربردهای مختلف از جمله سوندهای کاهش‌دهنده التهاب بهبود بخشد [۹۴،۹۵].

۱-۳-۴ نانوساختارهای نقره

نانوساختار نقره (AgNPs) در کامپوزیت‌های پلیمری به‌منظور افزایش خواص ضدباکتری به‌کار می‌روند [۸۸،۹۶]. همچنین گزارش شده است، نقره موجب افزایش خواص مکانیکی نیز می‌شود [۸۳]. دو نوع راهکار برای ساخت نانوکامپوزیت‌های WPU/Ag وجود

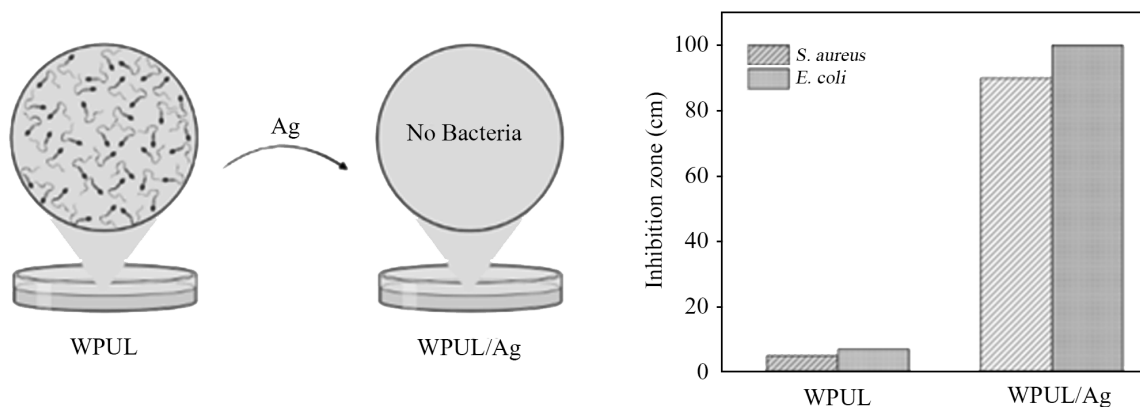
برهم‌کنش‌هایی باعث کاهش تحرک کاتیون‌های نقره، جلوگیری از تشکیل ذرات بزرگ و تثبیت نانوساختار نقره می‌شود. نتایج نشان داد، با افزودن ۱۰٪ وزنی نانوبلورهای میله‌ای شکل سلولوز، مقاومت کششی فیلم‌های WPU، $33/7$ MPa افزایش می‌یابد. در مقابل، مقاومت کششی فیلم‌های WPU با افزایش مقدار نقره، کاهش می‌یابد. افزایش طول تا پارگی با افزایش نانوبلورهای میله‌ای شکل سلولوز، بسیار کاهش یافته (از ۲۰۴۱٪ به ۱۷۴۰٪) و با افزایش مقدار نقره، کمی افزایش (از ۱۸۱۴٪ به ۱۸۵۷٪) می‌یابد. از همه مهم‌تر، فیلم‌های نانوکامپوزیت WPU/CCNs/AgNPs نشان‌دهنده فعالیت ضدباکتری قوی در برابر *E. coli* و *S. aureus* به ترتیب ۹۹/۵٪ و ۸۷/۷٪ است. بنابراین طبق نتایج، نانوکامپوزیت‌های حاصل می‌توانند به عنوان پوشش‌های ضدباکتری به کار برده شوند.

در پژوهش دیگری Park و همکاران [۱۰۰] تهیه نانوالیاف WPU دارای پلی (وینیل الکل) (PVA) و نقره را با روش الکترورسی گزارش کردند. با توجه به نتایج، خواص مکانیکی، گرمایی و ضدباکتریایی نانوالیاف WPU/PVA/Ag نسبت به نانوالیاف PVA بهبود یافته است. با افزایش مقدار وزنی نانوساختار نقره تا ۱٪، نانوالیاف شکننده‌تر شده است. نتایج TGA نیز حاکی از آن است که پایداری گرمایی نانوکامپوزیت دارای ۱٪ وزنی از نانوساختار نقره، در کاهش وزن ۴٪ حدود 50°C نسبت به آمیزه خالص WPU/PVA بهبود یافته است. همچنین فعالیت ضدباکتری آن با افزایش مقدار وزنی نقره از ۰ تا ۱٪ وزنی نیز افزایش یافته و هیچ باکتری رشد نکرده است.

۴-۳-۲ نانوساختارهای روی اکسید

افزون بر کاربردهای گرمایی، نوری و نیمه‌رسانای نانوساختار روی اکسید (ZnO)، این نانوساختار به دلیل خاصیت ضدباکتری خود با

پلی‌یورتان به اتصال‌های عرضی منجر می‌شوند. از این رو، مطالعاتی در این زمینه برای رفع مشکل نام‌برده انجام شده است [۹۹]. پژوهشگران طی پژوهش‌هایی دریافته‌اند، با کوئوردیناسیون نقره و سپس کاهش آن می‌توان بر این مشکل غلبه کرد [۱]. همچنین استفاده از این رویکرد سبب بهبود در تثبیت و محافظت از نانوساختارها می‌شود. در همین راستا محمدی و همکاران [۱] نوعی لیگاند باز شیف را سنتز و از آن به عنوان زنجیرافزا در سنتز پلی‌یورتان آب‌پایه استفاده کردند. نکته بسیار مهم در این مطالعه، استفاده از پلی‌ال به عنوان عامل کاهنده یون‌های نقره و لیگاند باز شیف به عنوان عامل تثبیت‌کننده نانوذرات نقره است. طبق نتایج، به دلیل برهم‌کنش کوئوردیناسیونی، یون‌های نقره به خوبی در ماتریس پلیمر پخش می‌شوند. مطابق شکل ۶، دو نوع فیلم پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه شده است، که یکی لیگاند باز شیف و دیگری لیگاند باز شیف به همراه نانوساختار نقره دارد که رفتار ضدباکتری آن‌ها در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بررسی شده است. بر اساس پژوهش‌های گذشته که حاکی از رفتار ضدباکتری قوی نانوساختار نقره در برابر دو سویه از باکتری‌هاست، این مطلب به خوبی در این شکل نشان داده شده است. فیلمی که فقط لیگاند باز شیف دارد، هیچ رفتار ضدباکتری نشان نداده است. اما فیلمی که دارای لیگاند باز شیف و نانوساختار نقره است، از ناحیه عدم رشد باکتری (inhibition zone) بسیار مطلوبی برخوردار است. Liu و همکاران [۲۹] نمونه دیگری از نانوکامپوزیت پلی‌یورتان آب‌پایه-نقره تهیه کردند که هدف آن‌ها بهبود هم‌زمان خواص مکانیکی و ضدباکتری پلی‌یورتان آب‌پایه بود. نانوبلورهای میله‌ای شکل سلولوز (CCNs) قابلیت زیادی در جذب کاتیون‌های فلزی دارند و به دلیل برهم‌کنش قوی بین گروه هیدروکسیل با کاتیون نقره، باعث پراکنش یکنواخت نانوساختار نقره در ماتریس پلیمر می‌شوند. همچنین،



شکل ۶- رفتار ضدباکتری فیلم پلی‌یورتان آب‌پایه در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی.

Fig. 6. Antibacterial behavior of waterborne polyurethane film against gram-positive and gram-negative bacteria.

تولید گونه‌های دارای اکسیژن واکنش‌پذیر، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) و تخریب مکانیکی غشای یاخته به‌خوبی شناخته شده‌اند [۹۴]. Zhang و همکاران [۱۰۱] نانویوسکرهای ZnO را با روش آب‌گرمایی سنتز و با آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) اصلاح کردند تا برهم‌کنش بین نانویوسکرها و گروه‌های یورتانی بهبود یابد. خواص نانوکامپوزیت WPU/ZnO مانند مقاومت مکانیکی، پایداری گرمایی و نیز اثر ضدباکتریایی همگی تحت تاثیر نانویوسکرهای ZnO قرار گرفتند. فیلم‌های WPU/ZnO اثر ضدباکتریایی قوی علیه *E. coli* و *S. aureus* نشان دادند. طبق نتایج، با افزایش درصد وزنی نانویوسکر ZnO درصد بقای باکتری‌ها کاهش یافت و بهترین فعالیت ضدباکتریایی با ۴٪ وزنی نانویوسکر ZnO گزارش شد. مشخص شد، نانوکامپوزیت WPU/ZnO سنتز شده به دلیل خواص مکانیکی و ضدباکتریایی مطلوب، به عنوان پوشش‌های کارآمد مفید هستند.

۳-۳-۴ نانولوله‌های هالوسیت

نانولوله‌های هالوسیت (halloysite nanotubes, HNTs) نوع خاصی از نانولوله‌ها هستند که ساختاری بلوری دارند. سطح خارجی این نانولوله‌ها متشکل از گروه‌های Si-O و سطح داخلی آن از گروه‌های Al-OH تشکیل شده است که به آن‌ها قابلیت حمل دارو و سایر نانومواد را می‌دهد. هالوسیت‌ها از نظر ساختار بسیار شبیه به نانولوله‌های کربن بوده و به دلیل مقرون به‌صرفه بودن جایگزین مناسبی برای نانولوله‌های کربن هستند [۷۳]. در پژوهشی Fu و همکاران [۱۰۲] با اصلاح سطح هالوسیت‌ها به کمک کیتوسان و نانوساختارهای نقره، پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه ساختند. خواص گرمایی و مکانیکی بهبود یافته به نانوساختارهای Ag-HNT نسبت داده شد. در اختلاط مستقیم WPU و نانوساختار نقره (بدون HNT)، نانوساختارهای نقره تمایل به تجمع دارند، به‌طور یکنواخت توزیع نمی‌شوند و خواص ضدباکتری ضعیفی نشان می‌دهند (۶۹/۵٪). در حالی که در نمونه‌های WPU/Ag-HNT، نانوساختار نقره روی سطح HNT‌ها قرار می‌گیرند و ذرات Ag-HNT به‌طور یکنواخت درون ماتریس WPU پراکنده می‌شوند. فعالیت ضدباکتریایی فیلم دارای HNT/Ag در برابر *E. coli* و *S. aureus* به ترتیب ۹۱/۸٪ و ۹۹/۹٪ است.

۳-۳-۴ نانوصفحه‌های گرافن اکسید

گرافیت ساختار سه‌بعدی متشکل از میلیون‌ها لایه گرافن است. زمانی که گرافیت به‌وسیله عوامل اکسند قوی اکسید شود، گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار وارد ساختار گرافیت شده که نه تنها باعث جدایی لایه‌ها از یکدیگر می‌شود، بلکه آن را به ماده‌ای آب‌دوست نیز تبدیل می‌کند.

میرمحسنی و همکاران [۱۰۴] پژوهشی در زمینه اصلاح گرافن اکسید به منظور بهبود رسانندگی الکتریکی و رفتار ضدباکتری و پراکندگی بهتر در ماتریس WPU گزارش کرده‌اند. اهمیت اصلی این پژوهش تهیه نانوهیبرید گرافن اکسید تک‌لایه کاهش‌یافته-مس (Cu/rSLGO) بود که از فلز مس به منظور اصلاح گرافن اکسید کاهش‌یافته استفاده شده است. نتایج شمارش کلونی نشان داد، نانوهیبرید Cu/rSLGO دارای فعالیت ضدباکتری بسیار قوی ۸۰٪ و ۹۲٪ به ترتیب برای باکتری‌های *E. coli* و *S. aureus* است. عملکرد ضدباکتری نانوهیبرید Cu/rSLGO به کمک تماس نانوساختار مس و یون‌های مس آزاد شده و آسیب‌های فیزیکی نانوصفحه‌های rSLGO روی غشای باکتری توجیه می‌شود. همچنین، وجود نانوساختار Cu باعث ایجاد مسیرهای رسانندگی بین نانوصفحه‌های rSLGO می‌شود. بنابراین، این نانوهیبریدها می‌توانند خاصیت ضدایستا را به پوشش اصلاح‌شده WPU القا کنند. اختلاط نانوهیبرید Cu/Rslgo در WPU نه تنها مقاومت گرمایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد، بلکه خواص مکانیکی آن را نیز افزایش می‌دهد. دلیل آن وجود حلقه‌های آروماتیک روی هم و تشکیل ساختار لایه‌ای و بلوری است.

۳-۳-۵ هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای

هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDH) به عنوان نانوساختارهای دارای بار لایه‌ای مثبت و آنیون‌های بین‌لایه‌ای شناخته می‌شوند. این نانوساختارها خواص فیزیکی و شیمیایی بسیار شبیه به هیدروتالسیت (hydrotalcite) دارند [۱۰۵]. ساختار پایه لایه‌های LDH بر اساس ساختار بروسیت ($Mg(OH)_2$, brucite)، است و از جانشینی بخشی از کاتیون‌های دو ظرفیتی شبکه بروسیت با کاتیون‌های سه ظرفیتی به‌وجود می‌آید که موجب ایجاد بار مثبت در صفحه‌ها می‌شود [۱۰۶]. از ویژگی منحصر به فرد

فعالیت ضدباکتریایی و بازده مهار خوردگی علیه *E. coli* و *S. aureus* به ترتیب ۹۴/۳۵ و ۹۳/۳۰٪ حاصل شد.

۴-۴ بارگذاری دارو

بارگذاری مواد آنتی‌بیوتیک در پوشش‌های ضدباکتری نیز یکی از رویکردهای در حال توسعه است. پوشش‌هایی که حاوی دارو هستند، می‌توانند آزادسازی دارو را به‌طور کنترل‌شده انجام دهند و مانع از سمیت حاصل از آزادسازی یکباره دارو شوند [۱۱۱]. Chang و همکاران [۱۷] به‌منظور تولید پوششی ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان آب‌پایه برای پوشش‌دهی چرم، کاپلمری با وزن مولکولی کم شامل داروی ضدباکتری سیپروفلاکسوسین و آکرلیک اسید تهیه کردند. هدف از استفاده از این کاپلیمر همراه با WPU، سازگاری مطلوب آن با WPU و رهایش آهسته آن، زیست‌سازگاری و ایجاد خاصیت ضدباکتریایی بلندمدت روی چرم بود. بر اساس نتایج، کاپلیمر ضد میکروب محلول در آب به افزایش عملکرد ضد میکروبی پوشش‌های WPU منجر شد و همچنین، طول عمر محصولات چرمی را افزایش داد.

۴-۵ اصلاح سطح پلیمر

روش‌های متفاوتی به‌منظور اصلاح سطح پلیمرها وجود دارد. یکی از انواع این روش‌ها، اصلاح با پرتو فرابنفش (UV) است. این رویکرد نشان داده است، فناوری پیشرفته برای بهبود عملکرد سامانه‌های WPU است. در سال‌های اخیر، تقاضا برای پوشش‌هایی کارا، با هزینه مناسب و سازگاری بیشتر با محیط‌زیست، به بهبود فرایندهای تولید UV-WPU منجر شده است [۱۱۲]. در همین راستا Liu و همکاران [۱۱۳] WPU-آکریلات بر پایه روغن کرچک را به‌عنوان عامل سازگار با محیط‌زیست، سنتز کردند. همچنین بارگذاری آنزیم لیزوزیم اصلاح‌شده با پیوند دوگانه در پوشش WPU با پخت UV نشان‌دهنده مسیری برای توسعه سطوح ضدباکتری بسیار کاراست. این پوشش‌ها به‌محض تماس با آنزیم ضدباکتری، قابلیت از بین بردن *S. aureus* و *E. coli* را دارند و می‌توانند در استفاده بلندمدت کارآمد باشند. بازده مهار باکتری‌ها با افزودن ۱/۵٪ وزنی آنزیم لیزوزیم نسبت به نمونه کنترل، از ۱۰٪ به ۶۸٪ افزایش یافت. در مقابل به‌طور کلی، خواص مکانیکی و گرمایی پوشش آنزیمی بهتر از پوشش کنترل است. پوشش‌های WPU اصلاح‌شده با پرتو فرابنفش (UV)، در حال حاضر به‌عنوان پوشش ضدباکتری، ضدایستا و تأخیرانداز شعله برای محافظت از سطح چوب، پلاستیک و فلز با انتخاب مناسب نانوساختار، مواد افزودنی، مونومرها و زنجیرافزا کاربردهای فراوانی یافته‌اند [۱۱۲].

LDHها می‌توان به سمی نبودن، ارزان بودن، زیست‌سازگاری خوب، خواص گرمایی، مکانیکی و ضدباکتریایی مطلوب، سطح تماس زیاد و ظرفیت زیاد تبادل آنیون‌های بین‌لایه‌ای اشاره کرد. با توجه به خواص نام‌برده این مواد قابلیت زیادی برای کاربرد در زمینه‌های کاتالیزگری در واکنش‌های شیمیایی، پوشش‌های ضدخوردگی، افزودنی‌های پلیمری و رهایش دارو نشان داده‌اند [۱۰۶، ۱۰۷].

در همین راستا Yang و همکاران [۱۰۸] از MgAl-LDH میان‌لایه‌ای شده با پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید (*p*-BzOH) برای ساخت WPU ضدباکتری استفاده کردند. هدف آن‌ها بهبود خواص مکانیکی، مقاومت در برابر آب و ایجاد خاصیت ضدباکتری از راه رهایش پاراهیدروکسی بنزوئیک اسید از میان لایه‌های Mg-Al-LDH بود. آن‌ها ابتدا پس از اصلاح MgAl-(*p*-BzOH)-LDH با IPDI، نانوکامپوزیت WPU/LDH را با خواص گرمایی و مکانیکی مطلوب با روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند. فیلم‌های نانوکامپوزیتی حاصل با بیشترین درصد وزنی از پرکننده (۲٪ وزنی) فعالیت ضدباکتری بسیار قوی در برابر *E. coli* (۹۷/۸٪) و *S. aureus* (۸۱/۵٪) نشان دادند. Hu و همکاران [۱۰۹] Mg-Al-LDH را با IPDI اصلاح کردند و سپس نانوکامپوزیت WPU/LDH را با خواص گرمایی و مکانیکی بهبودیافته با روش پلیمرشدن درجا سنتز کردند.

۴-۳-۶ نانوساختارهای هیبریدی

نانوساختارهای هیبریدی از کنار هم قرارگرفتن دو یا چند نانوساختار حاصل می‌شود. پلیمر با نانوساختار هیبریدی خواص هر یک از نانوساختارهای موجود را دارد. Xiong و همکاران [۱۱۰] نانوساختارهای ZnO را روی هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای نشانده و سپس آن را با قسمتی از ایزوفورن دی‌ایزوسیانات (IPDI) اصلاح کرده و در نهایت پراکنه آبی WPU/NiAl-LDH/ZnO را سنتز کردند. در مقایسه با WPU خالص، مقاومت کششی کامپوزیت‌های حاصل به‌دلیل تشکیل ساختار شبکه‌ای با افزایش مقدار وزنی NiAl-LDH/ZnO تا ۱/۵٪ به ۱۳/۵ MPa افزایش یافت. کامپوزیت‌های ساخته‌شده اثر ضدباکتری قوی را در برابر باکتری‌های *E. coli* (۹۹/۹٪) و *S. aureus* (۹۸/۱٪) نشان دادند. همچنین، Jiang و همکاران [۸] از نانوساختار هیبریدی rGO/GO برای ساخت نانوکامپوزیت WPU استفاده کردند که با آزمون‌های FTIR، TEM و XRD تأیید شد. آزمون‌های ضدباکتریایی نشان داد، نانوکامپوزیت‌های rGO-CuZnO به *E. coli* و *S. aureus* بسیار حساس بودند و این قابلیت را داشتند که به‌طور جدی ساختار یاخته‌ای آن‌ها را از بین ببرند. هنگامی که درصد وزنی rGO-CuZnO در تهیه پوشش WPU/rGO-CuZnO به مقدار ۲٪ بود،

۵- نتیجه‌گیری

کاربرد آن‌ها، انواع روش‌های ایجاد خاصیت ضدباکتری در پلیمرها تشریح شد. در ادامه، مواد اولیه، روش‌های سنتز و برتری‌های پلی‌یورتان‌های آب‌پایه نسبت به پلی‌یورتان بر پایه حلال‌های آلی بررسی شد. سپس مطالعات انجام‌شده در زمینه تهیه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه ضدباکتری استفاده از راهکارهایی مانند افزودن نانوساختارها، آمیخته‌سازی با پلیمرهای ضدباکتری، بارگذاری دارو، استفاده از مونومرهای ضدباکتری و اصلاح سطح پلیمر مروری شد. با توجه به زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی مطلوب پوشش‌های ضدباکتری بر پایه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه انتظار می‌رود، نتایج این پژوهش‌ها بتواند به معرفی محصولاتی جدید با امکان کاربرد در بخش‌هایی نظیر پوشش‌دهی تجهیزات پزشکی، وسایل عمومی، صنایع بسته‌بندی و تهیه زخم‌پوش‌ها کمک کند.

با توجه به شیوع عفونت‌ها و رشد باکتری‌های مقاوم به مواد ضدباکتری، پژوهشگران همواره در تلاش برای سنتز پوشش‌های پلیمری مقرون به صرفه، سازگار با محیط‌زیست و کارآمد بوده‌اند. پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به دلیل زیست‌سازگاری و خواص مکانیکی مطلوب با سرعت زیادی در صنایع پوششی در حال توسعه هستند. به همین دلیل در سال‌های اخیر، پژوهشگران در تلاش برای ایجاد رفتار ضدباکتریایی در این نوع پوشش‌های پلیمری بوده‌اند. این پوشش‌های ضدباکتری می‌توانند در بسیاری از زمینه‌های زیست‌پزشکی مانند تجهیزات پزشکی و زخم‌پوش‌ها استفاده شوند.

در این مقاله مروری افزون بر معرفی پوشش‌های ضدباکتری و

۶- مراجع

- Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., Burujeny S.B., Rudbari H.A., Kordestani N., and Najafabadi S.A.A., Silver (I) Complex with a Schiff Base Ligand Extended Waterborne Polyurethane: A Developed Strategy to Obtain a Highly Stable Antibacterial Dispersion Impregnated with In Situ Formed Silver Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122776, 2020.
- Wang F., Wang B., Li X., Wu Z., He Y., Song P., and Wang R., Antimicrobial Cationic Acrylate-Based Hybrid Coatings Against Microorganism Contamination, *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105576, 2020.
- Huang K.S., Yang C.H., Huang S.L., Chen C.Y., Lu Y.Y., and Lin Y.S., Recent Advances in Antimicrobial Polymers: A Mini-Review, *Int. J. Mol. Sci.*, **17**, 1578, 2016.
- 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.
- Mitra D., Kang E.T., and Neoh K.G., Applications and Challenges of Smart Antibacterial Coatings, *Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications*, Elsevier, 537-556, 2020.
- Eltorai A.E., Haglin J., Perera S., Brea B.A., Ruttiman R., Garcia D.R., and Daniels A.H., Antimicrobial Technology in Orthopedic and Spinal Implants, *World J. Orthop.*, **7**, 361, 2016.
- Marković Z., Kováčová M., Mičušík M., Danko M., Švajdenkova H., Kleinova A., and Špitalský Z., Structural, Mechanical, and Antibacterial Features of Curcumin/Polyurethane Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47283, 2019.
- Jiang G., Li X., Che Y., Lv Y., Liu F., Wang Y., and Wang X., Antibacterial and Anticorrosive Properties of CuZnO@RGO Waterborne Polyurethane Coating in Circulating Cooling Water, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **26**, 9027-9040, 2019.
- Fang C., Pan S., Wang Z., Zhou X., Lei W., and Cheng Y., Synthesis of Waterborne Polyurethane Using Snow as Dispersant: Structures and Properties Controlled by Polyols Utilization, *J. Mater. Sci. Technol.*, **35**, 1491-1498, 2019.
- Wang X., Zhang Y., Liang H., Zhou X., Fang C., Zhang C., and Luo Y., Synthesis and Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane/Sodium Alginate Composites with Tunable Properties, *Carbohydr. Polym.*, **208**, 391-397, 2019.
- Mohammadi A., Eslamieh M., Salehi N., and Abrishamkar S., Waterborne Polyurethane for Biomedical Applications, *Eco-Friendly Waterborne Polyurethanes*, CRC, 193-211, 2022.
- Kim B.K., Seo J.W., and Jeong H.M., Morphology and Properties of Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **39**, 85-91, 2003.
- Yoo H.J. and Kim H.D., Characteristics of Waterborne Polyurethane/Poly(N-vinylpyrrolidone) Composite Films for Wound-Healing Dressings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 331-338,

- 2008.
14. Kuan H.C., Ma C.C.M., Chang W.P., Yuen S.M., Wu H.H., and Lee T.M., Synthesis, Thermal, Mechanical and Rheological Properties of Multiwall Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposite, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1703-1710, 2005.
 15. Omrani I., Babanejad N., Shendi H.K., and Nabid M.R., Fully Glutathione Degradable Waterborne Polyurethane Nanocarriers: Preparation, Redox-Sensitivity, and Triggered Intracellular Drug Release, *Mater. Sci. Eng., C*, **70**, 607-616, 2017.
 16. Unnithan A.R., Gnanasekaran G., Sathishkumar Y., Lee Y.S., and Kim C.S., Electrospun Antibacterial Polyurethane-Cellulose Acetate-Zein Composite Mats for Wound Dressing, *Carbohydr. Polym.*, **102**, 884-892, 2014.
 17. Chang J., Yang G., Zheng Q., Wang Z., Xu Z., Chen Y., and Fan H., Poly(N-acryloyl ciprofloxacin-co-acrylic acid)-Incorporated Waterborne Polyurethane Leather Coating with Long-lasting Antimicrobial Properties, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, **112**, 15-22, 2017.
 18. Xu L.C. and Siedlecki C.A., Antibacterial Polyurethanes, *Advances in Polyurethane Biomaterials*, Chapt. 9, 247-284, 2016.
 19. Akbar M.U., Rehman F.U., Ibrahim M., Barikani M., Mohammadi M., Sobhani H., Mohammadi A., and Farrukh M.A., Processing Methods of Bionanocomposites, *Bionanocomposites*, 87-104, 2020.
 20. Ahamed M., AlSalhi M.S., and Siddiqui M.K.J., Silver Nanoparticle Applications and Human Health, *Clin. Chim. Acta*, **411**, 1841-1848, 2010.
 21. Gurunathan S., Qasim M., Park C., Yoo H., Choi D.Y., Song H., and Hong K., Cytotoxicity and Transcriptomic Analysis of Silver Nanoparticles in Mouse Embryonic Fibroblast Cells, *Int. J. Mol. Sci.*, **19**, 3618, 2018.
 22. Naz S., Islam M., Tabassum S., Fernandes N.F., de Blanco E.J.C., and Zia M., Green Synthesis of Hematite (α -Fe₂O₃) Nanoparticles Using Rhus Punjabensis Extract and Their Biomedical Prospect in Pathogenic Diseases and Cancer, *J. Mol. Struct.*, **1185**, 1-7, 2019.
 23. Valsalam S., Agastian P., Arasu M.V., Al-Dhabi N.A., Ghilan A.K.M., Kaviyarasu K., and Arokiyaraj S., Rapid Biosynthesis and Characterization of Silver Nanoparticles from the Leaf Extract of Tropaeolum Majus L. and Its Enhanced In-Vitro Antibacterial, Antifungal, Antioxidant and Anticancer Properties, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **191**, 65-74, 2019.
 24. Piriaei M. and Khodaei M., Antibacterial Materials, *8th Specialized Congress of Medical Equipment Standards and Materials in the Field of Infection Control and Sterilization*, Tehran, Iran University of Medical Sciences, 2016.
 25. Mohammadi A., Barikani M., and Lakouraj M.M., Biocompatible Polyurethane/Thiacalix [4] Arenes Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposites: Synthesis and Properties, *Mater. Sci. Eng. C*, **66**, 106-118, 2016.
 26. Tsou C.H., Lee H.T., Hung W.S., Wang C.C., Shu C.C., Suen M.C., and De Guzman M., Synthesis and Properties of Antibacterial Polyurethane with Novel Bis(3-pyridinemethanol) Silver Chain Extender, *Polymer*, **85**, 96-105, 2016.
 27. Nabipour Y., Rostamzad A., and Ahmadi S., Comparative Study of Antibacterial Effects of Silver and Zinc Nanoparticles on *Pathomonas aeruginosa* and *Staphylococcus aureus* Pathogens, *Iran. J. Public Health*, **23**, 173-181, 2015.
 28. Marambio-Jones C. and Hoek E.M., A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment, *J. Nanopart. Res.*, **12**, 1531-1551, 2010.
 29. Liu H., Song J., Shang S., Song Z., and Wang D., Cellulose Nanocrystal/Silver Nanoparticle Composites as Bifunctional Nanofillers within Waterborne Polyurethane, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2413-2419, 2012.
 30. Thiel J., Pakstis L., Buzby S., Raffi M., Ni C., Pochan D.E., and Shah S.I., Antibacterial Properties of Silver-Doped Titania, *Small*, **3**, 799-803, 2007.
 31. Mohapatra B., Kumar D., Sharma N., and Mohapatra S., Morphological, Plasmonic and Enhanced Antibacterial Properties of Ag Nanoparticles Prepared Using Zingiber Officinale Extract, *J. Phys. Chem. Solids*, **126**, 257-266, 2019.
 32. Yang R., Du H., Lin Z., Yang L., Zhu H., Zhang H., and Gui X., ZnO Nanoparticles Filled Tetrapod-Shaped Carbon Shell for Lithium-Sulfur Batteries, *Carbon*, **141**, 258-265, 2019.
 33. Mallakpour S. and Behranvand V., Nanocomposites Based on Biosafe Nano ZnO and Different Polymeric Matrixes for Antibacterial, Optical, Thermal and Mechanical Applications, *Eur. Polym. J.*, **84**, 377-403, 2016.
 34. Zhang S., Liang X., Gadd G.M., and Zhao Q., Advanced Titanium Dioxide-Polytetrafluorethylene (TiO₂-PTFE) Nanocomposite Coatings on Stainless Steel Surfaces with

- Antibacterial and Anti-Corrosion Properties, *Appl. Surf. Sci.*, **490**, 231-241, 2019.
35. Fan Z., Li Q., Cai X., and Li Z., Synthesis of Reactive Waterborne Polyurethane Modified with Quaternary Ammonium Chain Extender and Its Color Fixation Properties, *J. Text. Inst.*, **108**, 1227-1233, 2017.
 36. Chitichotpanya P., Inprasit T., and Chitichotpanya C., In Vitro Assessment of Antibacterial Potential and Mechanical Properties of Ag-TiO₂/WPU on Medical Cotton Optimized with Response Surface Methodology, *J. Nat. Fibers*, **16**, 88-99, 2019.
 37. Mirmohseni A., Azizi M., and Dorraji M.S.S., A Promising Ternary Nanohybrid of Copper[@] Zinc Oxide Intercalated with Polyaniline for Simultaneous Antistatic and Antibacterial Applications, *J. Coat. Technol. Res.*, **16**, 1411-1422, 2019.
 38. Kunkalekar R.K., Role of Oxides (Fe₃O₄, MnO₂) in the Antibacterial Action of Ag-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles, *Noble Metal-Metal Oxide Hybrid Nanoparticles*, Woodhead, 303-312, 2019.
 39. Azam A., Ahmed A.S., Oves M., Khan M.S., and Memic A., Size-Dependent Antimicrobial Properties of CuO Nanoparticles Against Gram-Positive and-Negative Bacterial Strains, *Int. J. Nanomed.*, **7**, 3527, 2012.
 40. Hendessi S., Sevinis E.B., Unal S., Cebeci F.C., Menciloglu Y.Z., and Unal H., Antibacterial Sustained-Release Coatings from Halloysite Nanotubes/Waterborne Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.*, **101**, 253-261, 2016.
 41. Ruan D., Zhang L., Zhang Z., and Xia X., Structure and Properties of Regenerated Cellulose/Tourmaline Nanocrystal Composite Films, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **42**, 367-373, 2004.
 42. Chakraborti M., Jackson J.K., Plackett D., Gilchrist S.E., and Burt H.M., The Application of Layered Double Hydroxide Clay (LDH)-Poly(lactide-co-glycolic acid)(PLGA) Film Composites for the Controlled Release of Antibiotics, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **23**, 1705-1713, 2012.
 43. Chen S., Zhang S., Jin T., and Zhao G., Synthesis and Characterization of Novel Covalently Linked Waterborne Polyurethane/Fe₃O₄ Nanocomposite Films with Superior Magnetic, Conductive Properties and High Latex Storage Stability, *Chem. Eng. Sci.*, **286**, 249-258, 2016.
 44. Zia K.M., Zuber M., Saif M.J., Jawaid M., Mahmood K., Shahid M., Anjum M.N., and Ahmad M.N.J., Chitin Based Polyurethanes Using Hydroxyl Terminated Polybutadiene, Part III: Surface Characteristics, *Int. J. Biol. Macromol.*, **62**, 670-676, 2013.
 45. El-Sayed A.A., El Gabry L.K., and Allam O.G., Application of Prepared Waterborne Polyurethane Extended with Chitosan to Impart Antibacterial Properties to Acrylic Fabrics, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **21**, 507-514, 2010.
 46. Bakhshi H., Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S., Solouk A., and Irani S., Polyurethane Coatings Derived from 1,2,3-Triazole-Functionalized Soybean Oil-Based Polyols: Studying Their Physical, Mechanical, Thermal, and Biological Properties, *Macromolecules*, **46**, 7777-7788, 2013.
 47. Muñoz-Bonilla A. and Fernández-García M., Polymeric Materials with Antimicrobial Activity, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 281-339, 2012.
 48. Wu J., Wang C., Mu C., and Lin W., A Waterborne Polyurethane Coating Functionalized by Isobornyl with Enhanced Antibacterial Adhesion and Hydrophobic Property, *Eur. Polym. J.*, **108**, 498-506, 2018.
 49. Lexing Z.H.A.N.G., Ting L.I., and Weifu D.O.N.G., Preparation of Waterborne Polyurethane Bonded with Quaternary Ammonium Salts and Antibacterial Properties via Contact-Killing, *J. Funct. Polym.*, **35**, 1-8, 2022.
 50. Wang C., Wu J., Li L., Mu C., and Lin W., A Facile Preparation of a Novel Non-Leaching Antimicrobial Waterborne Polyurethane Leather Coating Functionalized by Quaternary Phosphonium Salt, *J. Leather Sci. Eng.*, **2**, 1-12, 2020.
 51. Liu Y., Zou Y., Wang J., Wang S., and Liu X., A Novel Cationic Waterborne Polyurethane Coating Modified by Chitosan Biguanide Hydrochloride with Application Potential in Medical Catheters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50290, 2021.
 52. Yao C., Li X., Neoh K.G., Shi Z., and Kang E.T., Surface Modification and Antibacterial Activity of Electrospun Polyurethane Fibrous Membranes with Quaternary Ammonium Moieties, *J. Membr. Sci.*, **320**, 259-267, 2008.
 53. Tijing L.D., Ruelo M.T.G., Amarjargal A., Pant H.R., Park C.H., Kim D.W., and Kim C.S., Antibacterial and Superhydrophilic Electrospun Polyurethane Nanocomposite Fibers Containing Tourmaline Nanoparticles, *J. Chem. Eng.*, **197**, 41-48, 2012.
 54. Saedi S., Omrani I., Bafkary R., Sadeh E., Shendi H.K., and Nabid M.R., Facile Preparation of Biodegradable Dual Stimuli-Responsive Micelles from Waterborne Polyurethane for Efficient intracellular Drug Delivery, *New J. Chem.*, **43**,

- 18534-18545, 2019.
55. Sabitha M. and Rajiv S., Preparation and Characterization of Ampicillin-Incorporated Electrospun Polyurethane Scaffolds for Wound Healing and Infection Control, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 541-548, 2015.
 56. Chen X., Zhao R., Wang X., Li X., Peng F., Jin Z., and Wang C., Electrospun Mupirocin Loaded Polyurethane Fiber Mats for Anti-Infection Burn Wound Dressing Application, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **28**, 162-176, 2017.
 57. Bahadur A., Saeed A., Iqbal S., Shoaib M., ur Rahman M.S., Bashir M.I., and Mahmood T., Biocompatible Waterborne Polyurethane-Urea Elastomer as Intelligent Anticancer Drug Release Matrix: A Sustained Drug Release Study, *React. Funct. Polym.*, **119**, 57-63, 2017.
 58. Nematollahi M., Tavakoli M., and Behjat A., Surface Modification Polymers Through Plasma, *Basparesh*, **9**, 27-37, 2019.
 59. Huang W., Wang Y., Zhang S., Huang L., Hua D., and Zhu X., A Facile Approach for Controlled Modification of Chitosan under γ -Ray Irradiation for Drug Delivery, *Macromolecules*, **46**, 814-818, 2013.
 60. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Polyol Structure on the Properties of the Resultant Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 978-985, 2013.
 61. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Waterborne Polyurethanes Based on Macrocyclic Thiacalix [4] Arenes as Novel Emulsifiers: Synthesis, Characterization and Anti-Corrosion Properties, *RSC Adv.*, **6**, 87539-87554, 2016.
 62. Honarkar H., Barmar M., Barikani M., and Shokrollahi P., Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 319-329, 2016.
 63. Sukhawipat N., Saetung N., Pilard J.F., Bistac S., and Saetung A., Synthesis and Characterization of Novel Natural Rubber Based Cationic Waterborne Polyurethane-Effect of Emulsifier and Diol Class Chain Extender, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 45715, 2018.
 64. Arshad N., Zia K.M., Jabeen F., Anjum M.N., Akram N., and Zuber M., Synthesis, Characterization of Novel Chitosan Based Water Dispersible Polyurethanes and Their Potential Deployment as Antibacterial Textile Finish, *Int. J. Biol. Macromol.*, **111**, 485-492, 2018.
 65. Barikani M., Valipour Ebrahimi M., and Seyed Mohaghegh S.M., Preparation and Characterization of Aqueous Polyurethane Dispersions Containing Ionic Centers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3931-3937, 2007.
 66. Tripathi S., Mehrotra G.K., and Dutta P.K., Physicochemical and Bioactivity of Cross-Linked Chitosan-PVA Film for Food Packaging Applications, *Int. J. Biol. Macromol.*, **45**, 372-376, 2009.
 67. Kim B., *Aqueous Polyurethane Dispersions*, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599-611, 1996.
 68. Barni A. and Levi M., Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 716-723, 2003.
 69. Barni A. and Levi M., Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes, *Appl. Polym. Sci.*, **88**, 716-723, 2003.
 70. Barikani M., Valipour Ebrahimi M., and Seyed Mohaghegh S.M., Preparation and Characterization of Aqueous Polyurethane Dispersions Containing Ionic Centers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3931-3937, 2007.
 71. Jayakumar R., Nanjundan S., and Prabakaran M., Developments in Metal-Containing Polyurethanes, Co-polyurethanes and Polyurethane Ionomers, *J. Macromol. Sci. Phys., Part C: Polym. Rev.*, **45**, 231-261, 2005.
 72. Francolini I., D'Ilario L., Guaglianone E., Donelli G., Martinelli A., and Piozzi A., Polyurethane Anionomers Containing Metal Ions with Antimicrobial Properties: Thermal, Mechanical and Biological Characterization, *Acta Biomater.*, **6**, 3482-3490, 2010.
 73. Fu H., Wang Y., Chen W., and Xiao J., Reinforcement of Waterborne Polyurethane with Chitosan-Modified Halloysite Nanotubes, *Appl. Surf. Sci.*, **346**, 372-378, 2015.
 74. Najafabadi S.A.A., Mohammadi A., and Kharazi A.Z., Polyurethane Nanocomposite Impregnated with Chitosan-Modified Graphene Oxide as a Potential Antibacterial Wound Dressing, *Mater. Sci. Eng. C*, **115**, 110899, 2020.
 75. Fei Liu X., Lin Guan Y., Zhi Yang D., Li Z., and De Yao K., Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1324-1335, 2001.
 76. Fu X., Shen Y., Jiang X., Huang D., and Yan Y., Chitosan Derivatives with Dual-Antibacterial Functional Groups for Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics, *Carbohydr. Polym.*, **85**, 221-227, 2011.

77. Fan Q., Ma J., Xu Q., Zhang J., Simion D., Carmen G., and Guo C., Animal-Derived Natural Products Review: Focus on Novel Modifications and Applications, *Colloids Surf. B*, **128**, 181-190, 2015.
78. Zhang W., Deng H., Xia L., Shen L., Zhang C., Lu Q., and Sun S., Semi-Interpenetrating Polymer Networks Prepared from Castor Oil-Based Waterborne Polyurethanes and Carboxymethyl Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **256**, 117507, 2021.
79. Khil M.S., Cha D.I., Kim H.Y., Kim I.S., and Bhattarai N., Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane as Wound Dressing, *J. Biomed. Mater. Res.*, **67**, 675-679, 2003.
80. Zhang M., Yang M., Woo M.W., Li Y., Han W., and Dang X., High-Mechanical Strength Carboxymethyl Chitosan-Based Hydrogel Film for Antibacterial Wound Dressing, *Carbohydr. Polym.*, **256**, 117590, 2021.
81. Bankoti K., Rameshbabu A.P., Datta S., Maity P.P., Goswami P., Datta P., and Dhara S., Accelerated Healing of full Thickness Dermal Wounds by Macroporous Waterborne Polyurethane-Chitosan Hydrogel Scaffolds, *Mater. Sci. Eng. C*, **81**, 133- 143, 2017.
82. Zo S., Choi S., Kim H., Shin E., and Han S., Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Chitosan Scaffolds Grafted with Waterborne Polyurethane, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**, 5014-5018, 2020.
83. Zhong Z., Luo S., Yang K., Wu X., and Ren T., High-Performance Anionic Waterborne Polyurethane/Ag Nanocomposites with Excellent Antibacterial Property via In Situ Synthesis of Ag Nanoparticles, *RSC Adv.*, **7**, 42296-42304, 2017.
84. Bakhshi H., Yeganeh H., Mehdipour-Ataei S., Shokrgozar M.A., Yari A., and Saeedi-Eslami S.N., Synthesis and Characterization of Antibacterial Polyurethane Coatings from Quaternary Ammonium Salts Functionalized Soybean Oil Based Polyols, *Mater. Sci. Eng. C.*, **33**, 153-164, 2013.
85. Wang C., Wu J., Li L., Mu C., and Lin W., A Facile Preparation of a Novel Non-Leaching Antimicrobial Waterborne Polyurethane Leather Coating Functionalized by Quaternary Phosphonium Salt, *J. Leather Sci. Eng.*, **2**, 1-12, 2020.
86. Domb A.J., Beyth N., and Farah S., Quaternary Ammonium Antimicrobial Polymers, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **1569**, 97-107, 2013.
87. Shokrollahi F., Antibacterial Polyurethanes in Biomedical Applications, *Basparesh*, **7**, 3-15, 2017.
88. Liang H., Liu L., Lu J., Chen M., and Zhang C., Castor Oil-Based Cationic Waterborne Polyurethane Dispersions: Storage Stability, Thermo-Physical Properties and Antibacterial Properties, *Ind. Crops. Prod.*, **117**, 169-178, 2018.
89. Koosha M., Modern Commercial Wound Dressings and Introducing New Wound Dressings for Wound Healing: A Review, *Basparesh*, **6**, 65-80, 2017.
90. Wu J., Wang C., Mu C., and Lin W., A Waterborne Polyurethane Coating Functionalized by Isobornyl with Enhanced Antibacterial Adhesion and Hydrophobic Property, *Eur. Polym. J.*, **108**, 498-506, 2018.
91. Chen Y., Tan W., Li Q., Dong F., Gu G., and Guo Z., Synthesis of Inulin Derivatives with Quaternary Phosphonium Salts and Their Antifungal Activity, *Int. J. Biol. Macromol.*, **113**, 1273-1278, 2018.
92. Anthierens T., Billiet L., Devlieghere F., and Du Prez F., Poly(butylene adipate) Functionalized with Quaternary Phosphonium Groups as Potential Antimicrobial Packaging Material, *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, **15**, 81-85, 2012.
93. Emami-Karvani Z. and Chehrazi P., Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticle on Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria, *Afr. J. Microbiol. Res.*, **5**, 1368-1373, 2011.
94. Anil D., Berksun E., Durmuş-Sayar A., Sevinis E.B., and Ünal S., Recent Advances in Waterborne Polyurethanes and Their Nanoparticle-Containing Dispersions, *Handbook of Waterborne Coatings*, 249-302, 2020.
95. Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Synthesis and Investigation of Thermal and Mechanical Properties of In Situ Prepared Biocompatible Fe₃O₄/Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Bull.*, **72**, 219-234, 2015.
96. Patil C.K., Jirimali H.D., Paradeshi J.S., Chaudhari B.L., and Gite V.V., Functional Antimicrobial and Anticorrosive Polyurethane Composite Coatings from Algae Oil and Silver Doped Egg shell Hydroxyapatite for Sustainable Development, *Prog. Org. Coat.*, **128**, 127-136, 2019.
97. Chen J., Wang Q., Luan M., Mo J., Yan Y., and Li X., Polydopamine as Reinforcement in the Coating of Nano-silver on Polyurethane Surface: Performance and Mechanisms, *Prog. Org. Coat.*, **137**, 105288, 2019.
98. Zhou R., Teo S., and Srinivasan M.P., In Situ Formation of Silver Nanoparticle Layer by Supramolecule-Directed Assembly, *Thin Solid Films*, **550**, 210-219, 2014.
99. Hasnain S. and Nishat N., Synthesis, Characterization and

- Biocidal Activities of Schiff Base Polychelates Containing Polyurethane Links in the Main Chain, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **95**, 452-457, 2012.
100. Park J.H., Kim I.K., Choi J.Y., Karim M.R., Cheong I.W., Oh W., and Yeum J.H., Electrospinning Fabrication of Poly(vinyl alcohol)/Waterborne Polyurethane/Silver Composite Nanofiber Mats in Aqueous Solution for Anti-Bacterial Exploits, *Polym. Polym. Compos.*, **19**, 753-762, 2011.
101. Ma X.Y. and Zhang W.D., Effects of Flower-Like ZnO Nanowhiskers on the Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1103-1109, 2009.
102. Fu H., Wang Y., Li X., and Chen W., Synthesis of Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane/Silver-Halloysite Antibacterial Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **126**, 86-93, 2016.
103. Mohammadi A., Barikani M., Doctorsafaei A.H., Isfahani A.P., Shams E., and Ghalei B., Aqueous Dispersion of Polyurethane Nanocomposites Based on Calix [4] Arenes Modified Graphene Oxide Nanosheets: Preparation, Characterization, and Anti-Corrosion Properties, *Chem. Eng. Sci.*, **349**, 466-480, 2018.
104. Mirmohseni A., Azizi M., and Dorraji M.S.S., Facile Synthesis of Copper/Reduced Single Layer Graphene Oxide as a Multifunctional Nanohybrid for Simultaneous Enhancement of Antibacterial and Antistatic Properties of Waterborne Polyurethane Coating, *Prog. Org. Coat.*, **131**, 322-332, 2019.
105. Mohammadi A., Abdolvand H., and Isfahani A.P., Alginate Beads Impregnated with Sulfonate Containing Calix [4] Arene-Intercalated Layered Double Hydroxides: In Situ Preparation, Characterization and Methylene Blue Adsorption Studies, *Int. J. Biol. Macromol.*, **146**, 89-98, 2020.
106. Tao Q., Zhang Y., Zhang X., Yuan P., and He H., Synthesis and Characterization of Layered Double Hydroxides with a High Aspect Ratio, *J. Solid State Chem.*, **179**, 708-715, 2006.
107. Wang Q. and O'Hare D., Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets, *Chem. Rev.*, **112**, 4124-4155, 2012.
108. Yang Y., Xiong L., Huang X., Shi Q., and Zhang W.D., Waterborne Polyurethane Composites with Antibacterial Activity by Incorporating *p*-BzOH Intercalated MgAl-LDH, *Compos. Commun.*, **13**, 112-118, 2019.
109. Hu H., Yuan Y., and Shi W., Preparation of Waterborne Hyperbranched Polyurethane Acrylate/LDH Nanocomposite, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 474-479, 2012.
110. Xiong L., Zhang W.D., Shi Q.S., and Mai A.P., Waterborne Polyurethane/NiAl-LDH/ZnO Composites with High Antibacterial Activity, *Polym. Adv. Technol.*, **26**, 495-501, 2015.
111. Shen Y., *Drug Delivery Systems*, Springer, Berlin, 2020.
112. Agnol L.D., Dias F.T.G., Ornaghi Jr H.L., Sangermano M., and Bianchi O., UV-Curable Waterborne Polyurethane Coatings: A State-of-the-Art and Recent Advances Review, *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106156, 2021.
113. Liu K., Su Z., Miao S., Ma G., and Zhang S., UV-Curable Enzymatic Antibacterial Waterborne Polyurethane Coating, *Biochem. Eng. J.*, **113**, 107-113, 2016.