

بررسی خواص سطح پارچه نظامی بعد از اعمال محلول پلی‌اوره و سیال آمینوسیلیکونی با غلظت‌های مختلف بر سطح آن به منظور مقابله با عامل شیمیایی خردل

حسن توکلی^۱، حسین قنبری کلجاهی^۲، مهدی غلام پور^۳، مجید امیرزاده^۴

چکیده

عامل خردل ترکیبی شیمیایی دارای عنصرهای کلر و گوگرد است که برای اولین بار در طول جنگ جهانی اول و در ۱۲ جولای سال ۱۹۱۷ توسط ارتش آلمان در شهر ایپر مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس آمار منتشرشده در طول جنگ تحمیلی بین ایران و عراق، گاز خردل و عامل اعصاب بیشترین عامل‌های شیمیایی مورد استفاده توسط ارتش عراق بودند. گاز خردل از طریق تنفس و پوست به بدن آسیب می‌رساند. این گاز از طریق واکنش با DNA سلول و جلوگیری از تقسیم آن به بدن آسیب می‌رساند، لذا هنگام مواجهه شدن با آن باید به صورت عملیات دفاعی را انجام داد. از طرفی نیز حمل لباس‌های ضد عامل شیمیایی به صورت دائم کاری غیر ممکن است، بنابراین باید به دنبال راه حلی سریع و فوری جهت مقابله با عامل شیمیایی خردل در مواجهه ناگهانی بود. در این تحقیق با استفاده از ترکیب پلی‌اوره و سیال آمینوسیلیکونی محلولی ساخته شد که پس از لایه‌نشانی آن بر روی پارچه نظامی، هم از طریق فیزیکی به طور کامل مانع از نفوذ گاز خردل می‌شد و هم از طریق واکنش با گاز خردل باعث از بین رفتن آن می‌شد. در واقع این محلول با بستن روزه‌های میان تار و پود لباس از عبور آن جلوگیری می‌کند. همچنین از طرفی نیز با آب دوست کردن سطح پارچه از جذب گاز خردل به سطح پارچه جلوگیری میکرد. ضمناً سیال آمینوسیلیکونی نیز به عنوان عامل فداشونده با عامل خردل وارد واکنش آلکیل‌شدن می‌شود و ساختار آن را تخریب می‌کند.

کلمات کلیدی: عامل خردل، خواص سطح پارچه، محلول پلی‌اوره و سیال آمینوسیلیکونی، نفوذپذیری، واکنش آلکیل‌شدن

^۱ (نویسنده مسئول): استادیار گروه شیمی، دانشگاه افسری امام علی (ع)، تهران، ایران ایمیل :

hs.Tavakoli51@gmail.com

^۲ دانشجوی دکتری فیزیک دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

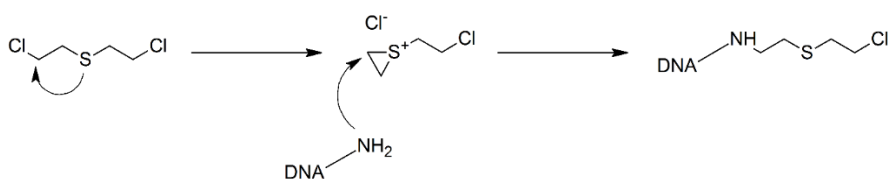
^۳ استادیار گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی (ع)

^۴ گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه افسری امام علی (ع)

مقدمه

گاز خردل به واسطه واکنش با DNA سلول منجر به بروز عوارض دیررس در سیستم تنفسی، چشم‌ها و پوست‌ها می‌شود (لودلوم و همکاران، ۱۹۹۴). از جمله آسیب‌های گاز خردل می‌توان به عوارض مزمن ریوی مانند برونشیت، فیبروز ریه، آسم و ...، عوارض مزمن چشمی مانند کراتیت تاخیری که به مرور باعث کاهش بینایی و در نهایت منجر به نابینایی می‌شود و عوارض مزمن پوستی مانند خشکی پوست، خارش‌های مقاوم به درمان اشاره کرد (فیسستر و همکاران، ۱۹۹۱؛ پولینگر و همکاران، ۱۹۹۶). گاز خردل ممکن است منجر به تضعیف سیستم ایمنی بدن نیز بشود (هکتون و همکاران، ۱۹۲۱). عامل خردل یکی از ترسناک‌ترین سلاح‌های مورد استفاده در تاریخ بشریت است. آثار و جراحات ناشی از آن نیز بسیار دردآور و مزمن است (بوراک و همکاران، ۱۹۹۲؛ فرهودی و همکاران، ۱۹۸۶؛ بورنز و همکاران، ۱۹۸۷). در گذشته محققان روی گاز خردل و اثرات ناشی از آن مطالعات بسیاری انجام داده‌اند (استد و همکاران، ۱۹۸۷؛ کیس و همکاران ۱۹۵۵؛ قبیلی و همکاران، ۲۰۱۰؛ سولبرگ و همکاران، ۱۹۹۷). بروکس و لاوالی (بروکس و همکاران، ۱۹۶۰)، به بررسی نحوه واکنش گاز خردل با نوکلئیک اسید پرداختند. در پژوهشی دیگر سالبرگ (سالبرگ و همکاران، ۱۹۹۷)، اثرات چشمی ناشی از گاز خردل را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در نتیجه مطالعات خود اعلام کردند آسیبی که محدود به بخش قدامی چشم وارد می‌شود، ممکن است باعث ناتوانی طولانی مدت در بسیاری از آسیب‌دیدگان شود. با توجه به بررسی آماری که قبیلی (قبیلی و همکاران، ۲۰۱۰)، در اکثر بیماران، جدی‌ترین پیامدهای بالینی طولانی مدت مسمومیت با گاز خردل بر روی سیستم تنفسی است، اما اثرات آن بر روی پوست و سایر سیستم‌ها نیز تأثیر قابل توجهی بر کیفیت زندگی دارد. مومنی (مومنی و همکاران، ۱۹۹۲)، ۵۳۵ نفر از مصدومان جنگ ایران و عراق که در معرض گاز خردل قرار گرفته بودند را مورد بررسی قرار دادند. با توجه به نتایج، ضایعات پوستی شروع زودرس یا دیررس داشتند. ضایعات اولیه شامل آریتمی (۷۶٪)، تاول (۵۵٪) و پورپورا (۱،۱٪) بود. این ضایعات بیشتر بر روی صورت و چین‌های پوستی دیده می‌شد. علائم دیررس شامل، تشکیل رنگدانه (۲۰،۴٪) و پوسته پوسته شدن (۱۱،۲٪) بود. سایر عوارض نیز شامل عوارض چشمی (۸۵٪)، ریوی (۱۵٪) و گوارشی (۱۰٪) بود. لنفوپنی (۷٪) جدی‌ترین اختلال آزمایشگاهی گزارش شده بود. همه بیماران به عنوان سوختگی با استفاده از سولفادایزین و فوراسین درمان شدند و در یک دوره ۱۵ تا ۴۵ روزه

بهبود یافتند. طی یک پیگیری ۶ ماهه که بعد از درمان انجام شد، هیچ مرگ و میری مشاهده نشد. سومانی (سومانی و همکاران، ۱۹۸۹)، نیز گاز خردل از جنبه سم‌شناسی مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. بر اساس گزارش آن‌ها، اثرات مسمومیت با خردل ممکن است موضعی، سیستمیک و یا هر دو باشد که نوع، میزان و شدت آن به شرایط محیطی، اندام‌های در معرض قرار گرفته و میزان و مدت مواجهه بستگی دارد. بهشتی (بهشتی و همکاران، ۲۰۰۶)، اثرات طولانی مدت گاز خردل بر سیستم تنفسی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در یک مطالعه مقطعی، ۲۳ بیمار در معرض گاز خردل گوگرد را که در طول جنگ ایران و عراق (۱۹۸۸-۱۹۸۰) مجروح شده بودند، مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها تاریخچه بالینی، معاینه فیزیکی، تست عملکرد ریوی، اسکن توموگرافی کامپیوتری با وضوح بالا را مطالعه کردند. سایر علل بالقوه بیماری ریوی، از جمله کشیدن سیگار، حذف شدند. همه ۲۳ بیمار سرفه، تنگی نفس و یا احساس تنگی در قفسه سینه داشتند. شایع ترین سلول التهابی در مایع نوتروفیل (۸۸٪) بود. از ۲۳ مورد، بافت کافی برای ارزیابی دقیق در ۲۲ مورد وجود داشت. از نظر بافت شناسی، ۱۱ مورد آسیب اپیتلیال راه هوایی را نشان داد، و ۹ مورد از ۱۴ بیوپسی ریه با آلوئول و تغییرات هیستوپاتولوژیک قابل تشخیص داشتند. استنشاق گاز خردل می تواند منجر به بیماری ریوی پایدار و از نظر بالینی مهم از جمله برونشیت شود. صفری نژاد (صفری نژاد و همکاران، ۲۰۰۱)، در پژوهشی ۸۱ بیمار که در معرض خردل قرار گرفته بودند و دارای علائم ناباروری بودند، را تحت ارزیابی سیستم تولید مثل قرار داد. سه آنالیز مایع منی، تعیین هورمون‌های سرم (هورمون لوتئینی‌زه‌کننده، هورمون محرک فولیکول و تستوسترون) و معاینات تناسلی برای همه بیماران و همچنین نمونه‌برداری از بیضه در ۲۴ بیمار انجام شد.



شکل ۱. واکنش آلكیلاسیون گاز خردل با DNA

گاز خردل یک عامل آلکیله‌کننده قوی می‌باشد و پس از اتصال به نوکلئوفیل، DNA و پروتئین‌ها و دیگر اجزاء سلولی؛ موجبات مرگ سلول را فراهم آورده و آثار کوتاه مدت و دراز مدتی بر روی بافت‌ها و ارگان‌های مختلف بدن بر جای می‌گذارد. جذب خردل از طریق پوستی و استنشاقی به راحتی انجام می‌شود. همان‌طور که ذکر شد گاز خردل اثرات بلند مدت بسیاری بر سلامتی افراد دارد، گاز خردل به واسطه واکنش با DNA سلول منجر به بروز عوارض دیررس در سیستم تنفسی، چشم‌ها و پوست‌ها می‌شود (مان و همکاران، ۱۹۴۶). البته میزان اثرگذاری آن تابعی از میزان تماس افراد با این گاز است. از جمله آسیب‌های گاز خردل می‌توان به عوارض مزمن ریوی مانند برونشیت، فیبروز ریه، آسم و ...، عوارض مزمن چشمی مانند کراتیت تاخیری که به مرور باعث کاهش بینایی و در نهایت منجر به نابینایی می‌شود و عوارض مزمن پوستی مانند خشکی پوست، خارش‌های مقاوم به درمان اشاره کرد. تاخیری که به مرور باعث کاهش بینایی و در نهایت منجر به نابینایی می‌شود و عوارض مزمن پوستی مانند خشکی پوست، خارش‌های مقاوم به درمان اشاره کرد (فستر و همکاران، ۱۹۹۱). گاز خردل ممکن است منجر به تضعیف سیستم ایمنی بدن نیز بشود (هکتوان و همکاران، ۱۹۲۱)، در طول جنگ تحمیلی نیز استفاده ارتش عراق از سلاح‌های شیمیایی منجر به خسارات جانی و شهادت بسیاری از رزمندگان و مردم عادی شد. لذا با توجه به اهمیت موضوع، در این تحقیق تصمیم گرفتیم پس از بررسی ماهیت این گاز، اسپری مناسبی را به منظور جلوگیری از آسیب‌های پوستی این گاز تولید کنیم. این اسپری باید به صورت فوری و قابل استفاده در هر آب و هوا می‌بود. در این محلول از پلی اوره که می‌تواند با سلولز لباس پیوند برقرار کرده و به آن بچسبد و همچنین روزه‌ها را پوشش دهد و سیال آمینوسیلیکونی که می‌تواند با استفاده از واکنش آلکیله شدن گاز خردل را تخریب کند استفاده شده است.

روش انجام تحقیق

در این تحقیق برای بررسی امکان نفوذ عامل خردل در داخل پارچه نظامی تست نفوذ هوا بر روی پارچه انجام شد. چرا که اندازه مولکول‌های هوا از مولکول‌های گاز خردل کوچک‌تر بود و در صورتی که راه نفوذ هوا بسته می‌شد، راه نفوذ عامل خردل هم سد می‌شد. برای کاهش نفوذپذیری هوا و سیالات به درون پارچه، از مواد پلیمری نیز در کنار مواد نانو استفاده شد. در این تحقیق پلی اوره به صورت صنعتی از شرکت فراز اندیشان راستین تهیه شد. نسبت اختلاط وزنی آن یک به چهار و استحکام کششی آن 213 N/mm^2 بود. سیال آمینوسیلیکونی

نیز با فرمول شیمیایی $C_6H_{17}NO_3Si$ محصول شرکت Merck با خلوص ۹۹,۹ درصد تهیه شد. سه نمونه محلول، با ترکیب درصد‌های متفاوت تهیه شدند. سپس پارچه نظامی در ابعاد یک کاغذ A4 برش داده شدند. محلول‌های تهیه‌شده که دارای یک جزء اصلی و یک جزء سفت‌کننده بودند. برای اعمال این محلول‌ها روی سطح پارچه، ابتدا دو محلول باهم مخلوط شده و به روی پارچه اسپری شدند. لازم به ذکر است، فرآیند اختلاط و اعمال محلول بر سطح پارچه در زمان بسیار کوتاهی قابل انجام بود. پس از تهیه محلول‌ها و اعمال آن‌ها بر سطح پارچه، سطح پارچه‌ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی و با پارچه خالص مقایسه شد. در ادامه نیز با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری نفوذ هوا میزان نفوذ هوا مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث‌ها

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

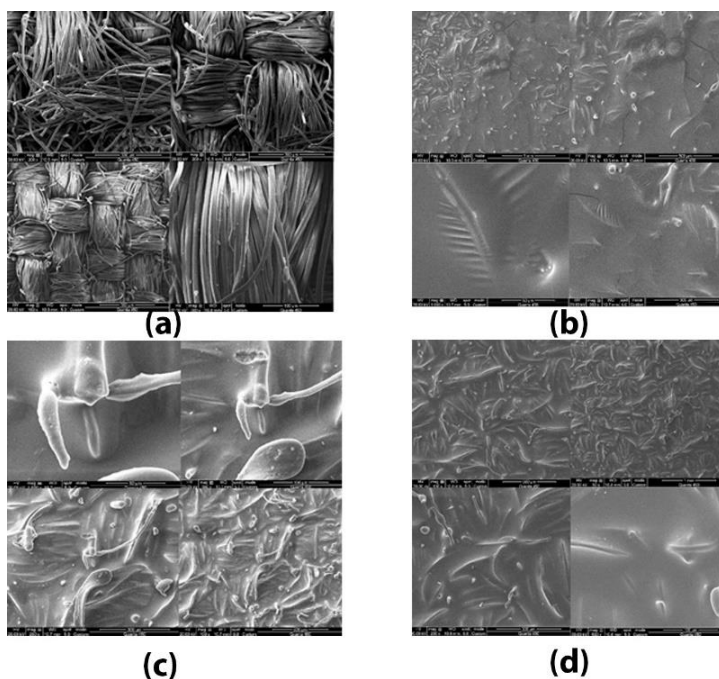
شکل‌های ۲ پارچه‌های بدون لایه‌نشانی و لایه‌نشانی‌شده با استفاده از محلول‌های (۱) تا (۳) را نشان می‌دهند. همانطور که قابل مشاهده است، پارچه تمیز دارای منافذ بسیاری است در حالیکه در پارچه‌های لایه‌نشانی‌شده با استفاده از محلول‌های (۱) و (۲) تقریباً تمامی منافذ گرفته شده‌اند. این موضوع نشان می‌دهد محلول‌های ساخته‌شده به خوبی توانسته‌اند منافذ را ببندند.

جدول ۱. ترکیب درصد محلول‌های تهیه‌شده

شماره محلول	درصد اتانول	درصد سیال آمینوسیلیکونی	درصد پلی‌اوره	میزان نفوذپذیری
محلول (۱)	۵	۹,۵	۸۵,۵	۰,۰۰
محلول (۲)	۵	۱۴,۲۵	۸۰,۷۵	۰,۰۰
محلول (۳)	۵	۱۹	۷۶	۰,۰۰

جدول ۲. میزان نفوذپذیری هوا در پارچه تمیز و پارچه لایه‌نشانی شده با محلول‌های مختلف

شماره محلول	درصد اتانول	درصد سیال آمینوسیلیکونی	درصد پلی‌اوره
محلول (۱)	۵	۹,۵	۸۵,۵
محلول (۲)	۵	۱۴,۲۵	۸۰,۷۵
محلول (۳)	۵	۱۹	۷۶



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) از پارچه تمیز بدون هرگونه لایه‌نشانی (b) از پارچه بعد از لایه‌نشانی محلول (۱) (c) از پارچه بعد از لایه‌نشانی محلول (۲) (d) روبشی از پارچه بعد از لایه‌نشانی محلول (۳)

نتایج آزمایش میزان نفوذپذیری هوا

جهت اندازه‌گیری میزان عبور فشار هوا از دستگاه Fabric air permeability testing device شرکت SDL (شرلی) انگلستان استفاده شده‌است آزمایش‌های نفوذپذیری هوا با توجه

به استاندارد ASTM D737 انجام گرفت. در این آزمایش میزان اختلاف فشار ۱۰۰ پاسکال برای ۱ سانتی‌متر مربع از سطح پارچه به مدت یک ثانیه اعمال شد. نتایج مربوطه در جدول (۲) قابل مشاهده هستند. ضمناً استفاده از الکل باعث شده میزان نفوذپذیری تا صفر نیز کاهش یابد. علت این مساله کاهش ویسکوزیته محلول به علت استفاده از الکل و نفوذ کامل محلول به روزنه‌ها و میان الیاف پارچه است.

آزمایش زاویه تماس

پس از لایه‌نشانی محلول‌های (۱) تا (۳) زاویه تماس آب روی پارچه اندازه‌گیری شد. شکل‌های (۶) تا (۸)، تصاویر به دست‌آمده با استفاده از دوربین اندازه‌گیری زاویه تماس را نشان می‌دهند.

شکل ۳. تصویر مربوط به زاویه تماس برای پارچه لایه‌نشانی‌شده با استفاده از (a) محلول ۱ (b) محلول ۲ (c) محلول ۳



نتایج مربوط به زاویه تماس در جدول (۳) خلاصه شده است.

جدول (۳) زاویه تماس در پارچه لایه‌نشانی‌شده با محلول‌های مختلف

شماره محلول	درصد اتانول	درصد سیال آمینوسیلیکونی	درصد پلی‌اوره	زاویه تماس
محلول (۱)	۵	۹,۵	۸۵,۵	۸۹,۳
محلول (۲)	۵	۱۴,۲۵	۸۰,۷۵	۶۸,۵۶
محلول (۳)	۵	۱۹	۷۶	۵۹,۶۲

باتوجه به جدول (۳)، مشاهده می‌شود افزایش درصد پلی‌اوره منجر به افزایش زاویه تماس می‌شود. از طرفی نیز افزایش درصد سیال آمینوسیلیکونی باعث کاهش زاویه تماس می‌شود. علت این موضوع می‌تواند ناشی از حضور گروه‌های آب‌دوست در ساختار سیال آمینوسیلیکونی باشد. گاز خردل ذاتاً آبگریز می‌باشد. با توجه به این موضوع اگر سطح پارچه نیز آبگریز باشد، گاز خردل به سطح پارچه می‌چسبد که نامطلوب است. بنابراین هر چقدر زاویه تماس سطح کمتر باشد برای مقابله با گاز خردل مطلوب‌تر است. این مساله در خصوص پارچه‌های لایه‌نشانی‌شده با محلول‌های (۱) تا (۳) صدق می‌کند. مشاهده می‌شود با افزایش درصد سیال آمینوسیلیکونی در ساختار محلول زاویه تماس به دلیل حضور گروه‌های آب‌دوست در ساختار سیال آمینوسیلیکونی کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه زاویه تماس در محلول (۳) در کمترین مقدار است لذا نتیجه می‌شود محلول سوم بهینه‌ترین حالت در بین محلول‌ها برای مقابله با گاز خردل است.

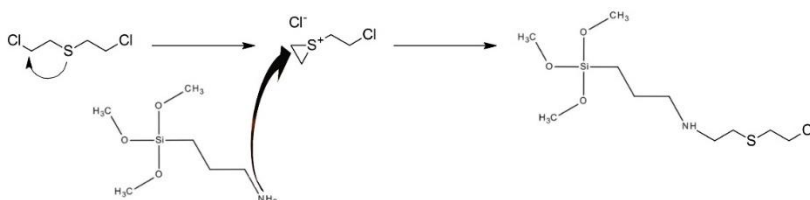
مکانیزم شیمیایی مقابله با گاز خردل

همانطور که قبلاً نیز بحث شد گاز خردل با استفاده از واکنش آلکیل‌شدن باعث آسیب به ساختار DNA سلول شده و از تقسیم آن جلوگیری می‌کند. عوامل آلکیل‌کننده عواملی هستند که یک گروه آلکیل را به مولکول DNA پیوند می‌دهند و با این روش مانع همانندسازی DNA می‌شوند. عوامل آلکیل‌دار کردن معمولاً یک گروه آلکیل را به یکی از اتم‌های نیتروژن در نوکلئوتید گوانین مولکول DNA پیوند می‌دهند. این مساله باعث تغییر شکل DNA شده و از همانندسازی آن جلوگیری می‌کند. در ساخت اسپری ضد گاز خردل در این تحقیق، به این مساله توجه شده است. طراحی محلول‌ها به گونه‌ای است که در ساختار خود دارای سیال آمینوسیلیکونی هستند. این سیال آمینوسیلیکونی دارای گروه آمینی است. این ماده به دلیل داشتن آمین و هیدروژن متصل به نیتروژن در ساختار خود می‌تواند مشابه واکنش آلکیل‌شدنی که DNA با گاز خردل انجام می‌دهد را تکرار و طبق واکنشی که در شکل ۹ نشان داده شده‌است، با گاز خردل واکنش دهد.

نتیجه‌گیری

این تحقیق به منظور تولید محلول مقابله با گاز خردل و جلوگیری از آسیب‌های آن انجام شد. به همین منظور محلولی از پلی‌اوره، سیال آمینوسیلیکونی و اتانول با ترکیب درصدی مختلف ساخته شد. پس از مشاهده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد همه

منافذ پارچه گرفته شده‌اند. همینطور تست میزان نفوذ هوا نیز انجام و مشاهده شد به هیچ وجه هوا از پارچه عبور نمی‌کند. با توجه به کوچکتر بودن اندازه مولکول هوا نسبت به عامل خردل نتیجه می‌شود، عامل خردل به طریق اولی عبور نخواهد کرد. با توجه به اینکه سطح آبدوست برای عامل خردل مطلوب نیست و بهتر است سطح آبدوست باشد، آزمایش زاویه تماس انجام شد و مشاهده شد محلول سوم از این نظر بهینه است. ضمناً سیال آمینوسیلیکونی موجود در محلول با عامل خردل واکنش داده و منجر به از بین رفتن عامل خردل با مکانیزم شیمیایی می‌شود.



شکل ۴. واکنش سیال آمینوسیلیکونی به عنوان عامل فداشونده با گاز خردل

فهرست منابع

- Ludlum, D.B., et al., Detection of sulfur mustard-induced DNA modifications. *Chemico-biological interactions*, 1994. 91(1): p. 39-49.
- Feister, A.J., Medical defense against mustard gas: toxic mechanisms and pharmacological implications. 1991.
- Mann, I. and B. Pullinger, The pathology of cholesterin and fat deposition in mustard gas injuries of the cornea. *The British Journal of Ophthalmology*, 1942. 26(11): p. 503.
- Hektoen, L. and H. Corper, The effect of mustard gas (dichlorethylsulphid) on antibody formation. *The Journal of Infectious Diseases*, 1921: p. 279-285.
- Borak, J. and F.R. Sidell, Agents of chemical warfare: sulfur mustard. *Annals of emergency medicine*, 1992. 21(3): p. 303-308.
- Farhoodi, M., Intoxications and Burns Induced by Chemical Warfare Agents. 1986.