



بررسی افزودن پلیمر طبیعی آلزینات بر ساختار نانوالیاف زیست سازگار پلی وینیل الکل در فرایند الکتروریسی

مریم نجفی اصل^۱(MSc)، شهریار عصفوری^{۱*}(PhD)، رضا آذین^۲(PhD)، ساسان زائری^۳(PhD)

^۱ بخش مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

^۲ بخش مهندسی نفت، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر، ایران

^۳ بخش فارماکولوژی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی بوشهر، بوشهر، ایران

(دریافت مقاله: ۹۷/۶/۱۷ - پذیرش مقاله: ۹۷/۸/۹)

چکیده

زمینه: امروزه به منظور حفظ محیط زیست و توسعه پایدار استفاده از منابع طبیعی و تجدیدپذیر اولویت صنایع می باشد. علاوه بر کارایی بالای مواد نانو- زیست سازگار، ساختار این مواد به دلیل پتانسیل خاص مرفولوژیکی، به شدت توجه محققین را به خود جلب کرده است. در این تحقیق با هدف ارتقا زیست سازگاری نانوالیاف پلی وینیل الکل و بررسی تأثیر عوامل محلول بر مرفولوژی نانوالیاف، پلیمر آلزینات که عموماً از منابع دریایی همچون جلبک ها تهیه می شود به این ماده افزوده شد.

مواد و روش ها: نانوالیاف پلی وینیل الکل در غلظت های مختلف به منظور بررسی اثر غلظت، افزودن پلیمر آلزینات و ماده فعال سطحی تربتون ایکس-۱۰۰ با روش الکتروریسی تولید شده و با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه رئومتر و تنسیومتری کیفیت نانوالیاف و رفتار رئولوژیکی محلول های پلیمری، ارزیابی گردید.

یافته ها: نتایج نشان داد که با افزایش غلظت محلول پلیمری، قطر نانوالیاف و همچنین ویسکوزیته محلول افزایش یافته، به طوری که از محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۱۰ درصد وزنی نانوالیاف یکنواخت تری تولید شده است. در ابتدا، افزودن پلیمر آلزینات به محلول پلی وینیل الکل، موجب نقصان فرایند الکتروریسی گردید که با افزایش غلظت محلول پلی وینیل الکل به ۱۰ درصد وزنی فرایند تولید نانوالیاف اصلاح گردید. همچنین نتایج نشان داد در اثر افزودن ماده فعال سطحی تربتون ایکس-۱۰۰ به محلول پلیمری، مکانیزم غالب در الکتروریسی در غلظت های ۶ و ۱۰ درصد وزنی پلی وینیل الکل به ترتیب تحت تأثیر کاهش کشش سطحی و ویسکوزیته محلول می باشد.

نتیجه گیری: تحت شرایط بهینه شده ی عوامل محلول، نانوالیاف مناسب تولید خواهد شد که در بسیاری صنایع از جمله دارورسانی بسیار کاربردی خواهد بود.

واژگان کلیدی: نانوالیاف، زیست سازگار، مرفولوژی، آلزینات، الکتروریسی

**بوشهر، دانشگاه خلیج فارس، دانشکده مهندسی نفت، گاز و پتروشیمی

مقدمه

با گسترش روزافزون فناوری نانو، محصولات متنوعی در ابعاد نانو تولید شده است. نقاط کوانتومی یا نانوذرات مواد صفر بعدی، نانوالیاف، نانومیلها، نانوسیمها، نانوتسمه‌ها و نانولوله‌ها، مواد یک بعدی (۱) و نانو صفحات دو بعدی از جمله این محصولات محسوب می‌گردند. در دهه گذشته، نانوالیاف به علت ویژگی‌ها و کاربردهای منحصر به فرد و متنوعشان به شدت مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. بازده بالای بارگذاری دارو، تخلخل زیاد و انعطاف‌پذیری نسبت به فرمولاسیون اشکال گوناگون (۲)، نسبت سطح به حجم بالا، ابعاد تخلخل بسیار ریز و خواص مکانیکی فوق العاده (۳) از جمله ویژگی‌های نانوالیاف می‌باشند. نانوالیاف محدوده وسیعی از کاربردها از ذخیره انرژی تا زیست پزشکی را در بر می‌گیرند. از فلزات، سرامیک‌ها، مواد پلیمری و مواد ترکیبی می‌توان نانوالیاف مختلف در زمینه‌هایی همچون باتری‌های یونی لیتیومی (۱)، سلول‌های سوختی، سلول‌های خورشیدی (۴)، کاتالیست‌ها (۵)، فیلترها (۱)، بسته‌بندی مواد گوناگون، فوق جاذب‌ها، ترکیبات حفاظتی یا پوششی و غیره. تولید کرد. کاربرد نانوالیاف زیست تخریب‌پذیر به ویژه در فرایندهای زیستی بسیار گسترده و رو به پیشرفت می‌باشد. در دندان پزشکی نانوالیاف تقویت شده و داربست‌ها (۱) و در زیست پزشکی، جداسازی انتخابی با استفاده غشاهای نانوفیبری (۶)، حس‌گرهای زیستی (۷) و پانسمان زخم (۸) از جمله کاربردهای نانوالیاف می‌باشند. به طوری که، سرعت ترمیم زخم در

پانسمان‌های با پوشش پلیمری در مقایسه با پانسمان‌های سنتی روند بسیار بهتری از خود نشان داده‌اند (۹). بازسازی پوست، استخوان، عروق قلبی و شبکه‌های عصبی، کاربردهای منحصر بفرد نانوالیاف در مهندسی بافت می‌باشند (۲). همچنین نانوالیاف در انتقال داروهای آنتی‌بیوتیک، داروهای ضدسرطان، انتقال ژن و مولکول‌های زیستی (۱)، داروهای آنتی‌باکتریال (۱۰)، داروهای مؤثر بر ترمیم زخم (۱۱) و یا ترکیبات مختلف آنتی‌اکسیدان طبیعی یا سنتزی (۱۲) و ماسک‌های پوست (۱۳) مورد استفاده قرار می‌گیرند.

اکثر پلیمرها توان تولید نانوالیاف را دارند لیکن از یک سو به علت الزامات توسعه پایدار و توجه انسان به محیط زیست و از طرف دیگر به علت کاربردهای زیستی آن‌ها، توجه محققین به توسعه الیاف زیست‌سازگار معطوف شده است. محدوده وسیعی از پلیمرهای زیستی، طبیعی و سنتزی، دارای توان تولید نانوالیاف هستند. پلیمرهای طبیعی در مقایسه با پلیمرهای سنتزی، زیست‌سازگاری بهتر و ایمنی بالاتری دارند. این مواد معمولاً به سه دسته کلی پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدها و لیپیدها تقسیم‌بندی می‌گردند. پروتئین‌ها می‌توانند منشأ گیاهی همچون زین^۱ (۶) و پروتئین سویا؛ یا منشأ حیوانی همچون کاسین^۲ (۱۴)، کلاژن^۳ (۱۵)، ژلاتین (۱۶)، فبرین ابریشم^۴، الاستین^۵ (۶)، کراتین، سرم آلبومین گاوی، هموگلوبین (۱۴) و گلوتن^۶ (۶) داشته باشند. آلژینات (۱۷)، کیتوزان (۱۸) و سلولز (۱۹) از جمله پلی‌ساکاریدهای طبیعی می‌باشند. چنین الیاف طبیعی از لحاظ ماهیت شیمیایی، خاصیت مکانیکی، زیست‌سازگاری و قابلیت جذب مجدد زیستی متفاوت هستند (۶).

1 Zein

2 Casein

3 Collagen

4 Silk fibroin

5 Elastin

6 Gluten

نانوالیاف می‌توانند با استفاده از روش‌های بسیاری همچون استفاده از مواد طبیعی (همچون سلولز یا الیاف پروتئینی) توسط جداسازی فیزیکی یا روش‌های شیمیایی (۶)، یا از طریق جداسازی فازی، سنتز از الگو (۲۰)، خودسامانگی (۲۱)، کشش (۲۲)، طراحی سه بعدی (۲۳)، الکتروریسی (۲۴)، ریسندگی گریز از مرکز (۳)، و ریسندگی تر (۲۰) تولید گردند. در میان این روش‌ها، الکتروریسی ساده‌ترین روش برای تولید نانوالیاف یکنواخت با ساختارهای مشخص و قابلیت تولید در مقیاس صنعتی را دارا هستند (۶).

اگر چه الکتروریسی روش مؤثری برای تولید نانوالیاف از بسیاری مواد است اما این روش برای تهیه نانوالیاف طبیعی دشوار می‌باشد. در صورت استفاده از محلول پلیمری طبیعی، نانوالیاف کوتاه و دارای گره تولید خواهد شد و با افزایش غلظت، ویسکوزیته محلول به شدت افزایش می‌یابد به گونه‌ای که محلول پلیمری قابل تزریق نخواهد بود. با توجه به اصل کنترل تبدیل محلول کلوییدی به ژل^۷، با استفاده از افزودنی‌هایی همچون کمک پلیمر، ماده فعال سطحی و یا کمک حلال می‌توان نانوالیاف طبیعی را تولید کرد و مشکل افزایش ویسکوزیته در اثر افزایش غلظت پلیمر طبیعی را برطرف کرد (۲۵). از سوی دیگر، گاهی اصلاح خواص نانوذره یا به طور کلی ترکیب مورد نظر به سادگی با استفاده از روش‌های فیزیکی همچون آسیاب گلوله‌ای امکان‌پذیر خواهد بود (۲۶) اما گاهی لازم است با استفاده از ترکیب پلیمر مصنوعی و طبیعی روشی مناسب برای بهبود و یا اصلاح خواص فیزیکوشیمیایی مواد پلیمری اتخاذ گردد (۲۷).

یکی از پرکاربردترین پلیمرها برای تولید نانوالیاف ماده پلی‌وینیل الکل می‌باشد (۶). این پلیمر مصنوعی

زیست‌سازگار، زیست تخریب‌پذیر و کشسانی می‌باشد لیکن به دلیل آبدوستی زیاد و پایداری ضعیف در آب، در کاربردهای پزشکی باید به صورت اتصال عرضی با پلیمر طبیعی دیگر استفاده شود (۲۸). ضمن اینکه افزودن پلیمرهای طبیعی به محلول پلیمری موجب افزایش خاصیت زیست‌سازگاری نانوالیاف نیز می‌شود. آلژینات یکی از پلیمرهای طبیعی است که پیشنهاد مناسبی برای افزودن به پلیمر مصنوعی پلی‌وینیل الکل می‌باشد و معمولاً در طبیعت به صورت نمک آلژینات سدیم وجود دارد. این ماده پلیمری غیرسمی، زیست‌سازگار و پلی‌ساکاریدی است که معمولاً از جلبک‌های قهوه‌ای دریایی استخراج می‌شود (۲۹). آلژینات به دلیل اینکه دارای گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل آزاد در طول ستون اصلی^۸ خود می‌باشد انتخاب ایده‌آلی برای عاملدار شدن شیمیایی با دیگر پلیمرها از جمله پلی‌وینیل الکل خواهد بود (۳۰).

به منظور تولید نانوالیاف به روش الکتروریسی برای کاربردهای ویژه باید عوامل محلول، فرایندی و محیطی بهینه شوند. وزن مولکولی، غلظت، ویسکوزیته و رسانایی الکتریکی پلیمر (۳۱) از جمله عوامل محلول و ولتاژ، نرخ تزریق و فاصله بین نوک سوزن و صفحه جمع‌کننده (۳۲) نیز عوامل فرایندی؛ و همچنین دما و رطوبت نسبی (۳۳) نیز عوامل محیطی می‌باشند.

در این مطالعه به منظور افزایش زیست‌سازگاری نانوالیاف پلی‌وینیل الکل اثر افزودن پلیمر طبیعی آلژینات بر روی مرفولوژی نانوالیاف تولید شده با استفاده از روش الکتروریسی مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین به منظور دستیابی به الیافی با ضخامت کمتر، اثر افزودن ماده فعال سطحی غیرسمی تریتون X۱۰۰ نیز مورد ارزیابی قرار می‌گیرد. برای یافتن مکانیزم غالب در فرایند

⁷ Sol-gel

⁸ Backbone

Anton paar MCR 301 در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد. کشش سطحی نمونه ها نیز توسط دستگاه تنسیومتری مدل LAUDA/TD1C اندازه گیری گردید. همچنین برای تولید نانوالیاف پلیمری از دستگاه الکترورسی Full Option Lab 2ESII-II (Nanoazma-Co./Iran) استفاده شد. برای این منظور محلول های پلیمری درون سرنگ مخصوص الکترورسی با اندازه سوزن ۱۹G (۰/۹۶ میلی متر) منتقل کرده و تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده ۱۵ سانتی متر، نرخ جریان ۰/۳ میلی لیتر بر ساعت، دمای محیط و رطوبت نسبی ۵۰ درصد الکترورسی گردید. علاوه بر این برای شناخت مورفولوژی الیاف از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (Serontechnologies، AIS2100) استفاده گردید.

یافته ها

ساختار نانوالیاف الکترورسی می تواند تحت تأثیر عوامل فرایندی شامل ولتاژ الکتریکی، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده، قطر سوزن، نرخ جریان و عوامل محلول همچون غلظت پلیمر، نوع حلال، کشش سطحی محلول و نسبت ترکیب محلول قرار گیرد. طرح آزمایش انجام شده با هدف بررسی عوامل محلول همچون تأثیر غلظت، ویسکوزیته و کشش سطحی با استفاده از تغییر غلظت پلیمر اصلی، ترکیب پلیمر با پلیمر دیگر و افزودن ماده فعال سطحی، به ترتیب انجام گردید. شکل ۱ اثر غلظت پلیمر پلی وینیل الکل بر مورفولوژی نانوالیاف تولید شده را نشان می دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که با افزایش غلظت پلیمر، ساختار از نانوالیاف دارای گره به نانوالیاف یکنواخت و بدون گره تغییر می کند به طوری که با استفاده از محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۱۰

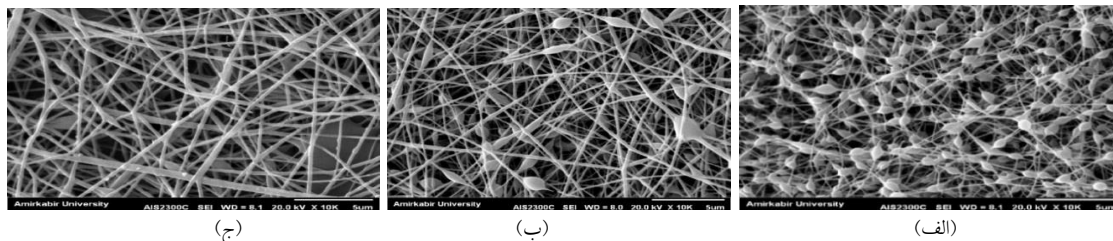
الکترورسی، در هر مرحله از افزودن کمک پلیمر و ماده فعال سطحی، رفتار رئولوژیکی و کشش سطحی محلول های پلیمری نیز مورد مطالعه قرار خواهد گرفت.

مواد و روش ها

نمک سدیم اسید آلزینیک (ویسکوزیته متوسط ۳۵۰۰ سانتی پویز و ۲ درصد وزنی/ حجمی محلول آبی در ۲۵ درجه سانتی گراد) به عنوان پلیمر آنیونی، کمک پلیمر پلی وینیل الکل با درجه پلیمریزاسیون ۱۷۰۰ و ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X از شرکت سیگما آمریکا خریداری و بدون خالص سازی استفاده شد. از آب میلی پور به عنوان حلال برای آماده سازی همه محلول ها استفاده گردید. به منظور بررسی اثر آلزینات و ماده فعال سطحی بر روی ساختار نانوالیاف، آزمایش ها در سه عامل غلظت محلول پلیمر پلی وینیل الکل (۶، ۸، ۱۰) درصد وزنی، پلیمر آلزینات در غلظت ۲ درصد وزنی و ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X در غلظت ۱ درصد حجمی/ حجمی انجام شد.

محلول پلی وینیل الکل مطابق با غلظت های ارائه شده با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳ تا ۴ ساعت در دمای ثابت ۸۰ درجه سانتی گراد آماده گردید. محلول ۲ درصد وزنی آلزینات در آب میلی پور نیز با هم زدن پیوسته در دمای اتاق همگن گردید. سپس محلول پلی وینیل الکل و آلزینات با نسبت حجمی ۴ به ۱ با هم مخلوط شدند و محلول حاصل به مدت ۲۰ ساعت توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق همگن شد. همچنین برای بررسی اثر ماده فعال سطحی، ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X با نسبت حجمی ۱ درصد به محلول پلیمری تهیه شده در مرحله قبل افزوده شد و به مدت ۱ تا ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی همگن گردید. خواص رئولوژیکی و ویسکوزیته نمونه ها با استفاده از دستگاه رئومتر مدل

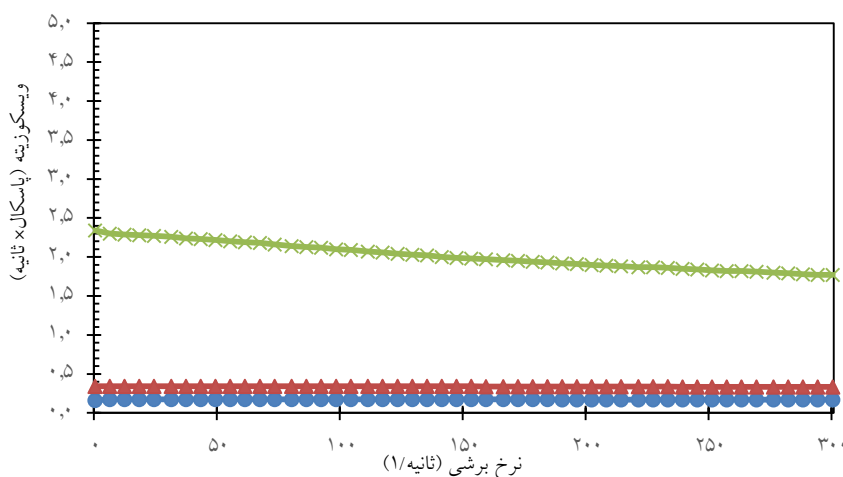
درصد وزنی الیاف بدون گره یکنواخت‌تری تولید شده است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت پلیمر از ۶ درصد به ۱۰ درصد قطر نانوالیاف نیز از 60 ± 1 نانومتر به 130 ± 3 نانومتر افزایش یافته است.



شکل (۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف پلی‌وینیل‌الکل الکتروریسی شده با غلظت‌های (الف) ۶، (ب) ۸ و (ج) ۱۰ درصد وزنی

باعث تولید نانوالیاف بدون گره شده است و این عامل نقش کلیدی در فرایند کشش الیاف از نوک سوزن تا جمع‌کننده داشته است، به گونه‌ای که در غلظت ۱۰ درصد وزنی پلیمر، ویسکوزیته به اندازه‌ای افزایش یافته است که محلول توانایی تحمل ولتاژ اعمالی را داشته و باعث کشیده شدن مناسب الیاف تا جمع‌کننده شده و الیاف بدون گره تولید می‌گردد.

عامل مهم دیگری که در ساختار نانوالیاف تولیدی بسیار مؤثر است، ویسکوزیته محلول پلیمری می‌باشد. شکل ۲ نشان دهنده ویسکوزیته محلول‌های پلیمری استفاده شده می‌باشد. همان‌گونه که نشان داده شده است، ویسکوزیته محلول پلیمری پلی‌وینیل‌الکل در اثر افزایش غلظت پلیمر افزایش یافته است. مقایسه نتایج ویسکوزیته محلول‌های پلیمری و مرفولوژی الیاف تولید شده نشان می‌دهد که افزایش ویسکوزیته محلول



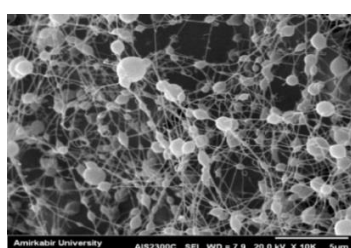
شکل (۲) نمودارهای ویسکوزیته پلی‌وینیل‌الکل با غلظت‌های ۶ (●)، ۸ (▲) و ۱۰ درصد وزنی (■)

پلیمرهای طبیعی همچون آلژینات در نسبت‌های مختلف با پلیمر مصنوعی استفاده کرد. بر این اساس

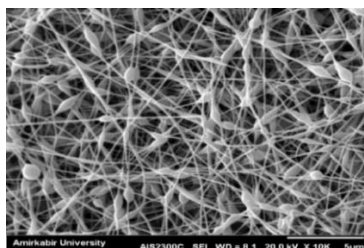
به منظور کاهش استفاده از پلیمرهای مصنوعی و ایجاد زیست‌سازگاری بیشتر این پلیمرها، می‌توان از ترکیب

پلیمر طبیعی آلژینات با غلظت ۲ درصد وزنی با نسبت حجمی ۱ به ۴ با پلیمر مصنوعی پلی وینیل الکل ترکیب و اثر این پلیمر طبیعی بر مرفولوژی نانوالیاف الکتروریسی شده مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۳ مقایسه اثر افزودن آلژینات و ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X بر مرفولوژی نانوالیاف الکتروریسی شده را نشان می دهد. مقایسه شکل های ۳- الف با ۳- ب نشان می دهد که افزودن آلژینات به محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۸ درصد وزنی سبب می شود که فرایند الکتروریسی به صورت کامل انجام نشود و بجای الیاف مقدار زیادی گره تولید شود. همچنین مقایسه شکل های

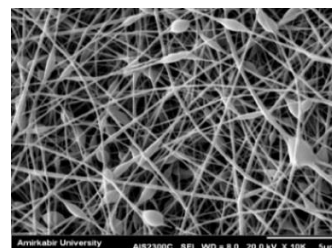
۳- د و ۳- ه نشان می دهد که این پدیده در محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۱۰ درصد وزنی کمتر به چشم می خورد و فرایند تولید نانوالیاف الکتروریسی شده کامل تر می باشد. از سوی دیگر، شکل ۳) و اثر ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X بر مرفولوژی نانوالیاف تولید شده از محلول با غلظت پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی و آلژینات ۲ درصد وزنی را نشان می دهد. مقایسه تصاویر ۳- ج و ۳- و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می دهد که افزایش غلظت پلیمر پلی وینیل الکل از ۸ درصد به ۱۰ درصد باعث شده که گره های موجود در الیاف به شدت کاهش یابد.



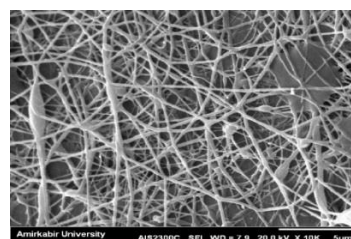
(ج)



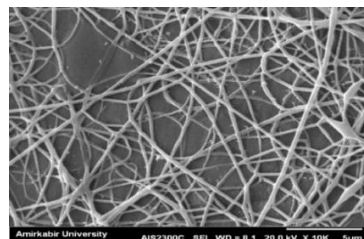
(ب)



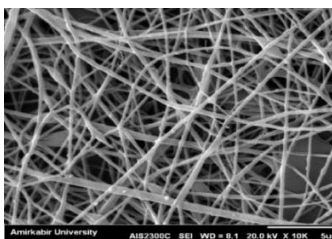
(الف)



(و)



(ه)



(د)

شکل ۳) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف الکتروریسی شده با غلظت های الف) پلی وینیل الکل ۸ درصد وزنی، ب) ترکیب پلی وینیل الکل ۸ درصد وزنی و آلژینات ۲ درصد وزنی، ج) ترکیب پلی وینیل الکل ۸ درصد وزنی و آلژینات ۲ درصد وزنی و تریتون ۱ درصد، د) ترکیب پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی، ه) ترکیب پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی و آلژینات ۲ درصد وزنی و و) ترکیب پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی، آلژینات ۲ درصد وزنی و تریتون ۱ درصد

محلول در اثر افزودن آلژینات بیشتر شده لیکن نتایج شکل ۳- ب بیانگر این مطلب است که افزودن آلژینات موجب نقصان فرایند الکتروریسی شده است. نتایج نشان می دهد که افزودن ماده فعال سطحی نیز اثر قابل ملاحظه ای بر تغییر ویسکوزیته این محلول پلیمری

جدول ۱ نتایج کشش سطحی و ویسکوزیته محلول پلی وینیل الکل - آلژینات با ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X و بدون آن را نشان می دهد. در مقایسه با ویسکوزیته محلول پلی وینیل الکل با غلظت ۸ درصد، (شکل ۱)، مشاهده می شود علی رغم اینکه ویسکوزیته

ندارد. عدم وجود یون آزاد در ترکیب پلیمر و ماده فعال سطحی غیریونی باعث می‌شود که پیوند و اتصال مشترکی بین این دو ماده ایجاد نشود. لذا انتظار می‌رود در اثر افزودن ماده فعال سطحی به این محلول پلیمری ویسکوزیته تغییرات قابل ملاحظه‌ای نداشته باشد. در خصوص محلول پلیمری با غلظت ۱۰ درصد از پلیمر پلی‌وینیل‌الکل رفتار محلول متفاوت است. با توجه به نتایج نشان داده شده در جدول ۱ مشاهده می‌شود در حضور ماده فعال سطحی تریتون ۱۰۰X، افزایش غلظت ماده پلیمری پلی‌وینیل‌الکل به شدت ویسکوزیته محلول را افزایش داده و به همین دلیل در شکل ۳- و دیده می‌شود که فرایند الکتروریسی کامل انجام شده و تعداد گره‌ها به نسبت محلول حاوی ۸ درصد وزنی پلیمر پلی‌وینیل‌الکل، آلزینات و ماده فعال سطحی، شکل ۳- ج، کاهش یافته است. در حقیقت افزایش

ویسکوزیته محلول پلیمری توانایی تحمل ولتاژ اعمالی را افزایش می‌دهد و باعث کشیده شدن مناسب الیاف تا جمع‌کننده شده و الیاف بدون گره تولید می‌گردد. علاوه بر این، نتایج جدول ۱ نشان می‌دهد که استفاده از ماده فعال سطحی باعث کاهش کشش سطحی در هر سه غلظت محلول پلی‌وینیل‌الکل شده است. با این تفاوت که کاهش کشش سطحی در پلی‌وینیل‌الکل با غلظت ۶ درصد وزنی نسبت به پلی‌وینیل‌الکل در غلظت‌های ۸ درصد وزنی و غلظت ۱۰ درصد وزنی کاهش بیشتری را نشان می‌دهد. بنابراین انتظار می‌رود میزان تأثیر ماده فعال سطحی بر محلول پلیمری با توجه به غلظت پلیمر، متفاوت باشد. ایجاد پیوند هیدروژنی در محلول پلیمری- ماده فعال سطحی غیریونی می‌تواند باعث کاهش تبخیر حلال شود و ضمن اختلال در فرایند الکتروریسی موجب تولید گره در نانوالیاف شود.

جدول ۱) کشش سطحی و ویسکوزیته محلول ترکیبی آلزینات و پلی‌وینیل‌الکل با ماده فعال سطحی و بدون آن				
ترکیب نمونه	کشش سطحی (میلی‌نیوتن بر متر)		ویسکوزیته (پاسکال × ثانیه)	
	بدون تریتون ۱۰۰X	با تریتون ۱۰۰X (۱ درصد)	بدون تریتون ۱۰۰X	با تریتون ۱۰۰X (۱ درصد)
پلی‌وینیل‌الکل ۶ درصد وزنی / آلزینات ۲ درصد وزنی	۵۲±۰/۳	۳۲±۰/۳	۰/۳	۰/۶
پلی‌وینیل‌الکل ۸ درصد وزنی / آلزینات ۲ درصد وزنی	۵۷±۰/۷	۴۳±۰/۴	۰/۶	۱
پلی‌وینیل‌الکل ۱۰ درصد وزنی / آلزینات ۲ درصد وزنی	۱۱۴±۰/۸	۱۱۰±۰/۶	۴/۱۴	۷۶/۵

جدول ۲ نشان دهنده مقایسه بین قطر نانوالیاف الکتروریسی شده پلی‌وینیل‌الکل بدون آلزینات و افزودن محلول ۲ درصد وزنی آلزینات را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزودن پلیمر طبیعی آلزینات باعث افزایش قطر نانوالیاف شده است. این افزایش قطر نانوالیاف به علت افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری حاصل از افزودن پلیمر طبیعی آلزینات

می‌باشد. از طرف دیگر با افزایش ماده فعال سطحی و به تبع آن، کاهش کشش سطحی باعث می‌شود که جهت محلول پلیمری با سرعت بیشتری به سمت جمع‌کننده حرکت کند و الیاف نازک‌تری تولید شود. مقایسه شکل‌های ۳- و ۳- هـ نشان می‌دهد که استفاده از ماده فعال سطحی باعث کاهش قطر نانوالیاف از 160 ± 5 نانومتر به 110 ± 5 نانومتر شده است.

جدول ۲) قطر متوسط نانوالیاف الکترورسی شده پلی وینیل الکل با آلژینات و بدون آلژینات (نانومتر)		
ترکیب نمونه	بدون آلژینات	با آلژینات ۲ درصد وزنی
پلی وینیل الکل ۶ درصد وزنی	60 ± 1	80 ± 2
پلی وینیل الکل ۸ درصد وزنی	120 ± 2	140 ± 2
پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی	130 ± 3	160 ± 5

بحث

ساختار پلی وینیل الکل، نیمه بلوری و انعطاف پذیر می باشد (۳۴) به گونه ای که به تنهایی نیز قابلیت الکترورسی را دارد. در تحقیقی مشابه، ژانگ (Zhang) و همکاران (۳۵) با اعمال ولتاژ ۸ کیلوولت نتوانستند با غلظت بیشتر از ۸ درصد وزنی پلیمر به تولید نانوالیاف یکنواخت برسند و پلیمر به صورت دانه هایی با قطر بزرگ تولید شد. در این تحقیق با افزایش اختلاف ولتاژ به ۲۰ کیلوولت ضمن تولید الیاف در غلظت بالاتر (۱۰ درصدی پلیمر مصنوعی)، در همان غلظت ۸ درصدی از پلیمر مصنوعی نیز قطر نانوالیاف از 246 ± 0.5 نانومتر به 120 ± 2 نانومتر کاهش یافت و الیاف نازک تر و یکنواخت تری به دست آمد.

به لحاظ کریستالوگرافی، ساختار آلژینات غیربلوری و سخت بوده (۳۴) و به دلیل قدرت مکانیکی پایین آن، به تنهایی قابلیت الکترورسی ندارد. از ترکیب آلژینات با پلی وینیل الکل، پیوندهای هیدروژنی بین OH- و پلی وینیل الکل و OH- و COO- آلژینات برقرار می گردد (۳۶). با تشکیل پیوند هیدروژنی، پیوندهای کووالانسی در الکترون دهنده و الکترون گیرنده (۳۷) و واکنش های مولکولی بین آلژینات و پلی وینیل الکل، خاصیت بلوری پلی وینیل الکل را تضعیف می کند (۳۴). از این رو علی رغم اینکه با افزودن آلژینات به پلیمر پلی وینیل الکل ویسکوزیته محلول افزایش می یابد لیکن در اثر تضعیف پیوندهای کووالانسی و خاصیت مکانیکی، ترکیب پلیمری در اختلاف ولتاژ اعمالی از هم گسیخته شده و نانوالیاف از نوک سوزن تا جمع کننده کشیده

نمی شود. در این صورت ترکیب پلیمری به صورت اسپری پخش شده و گره ها بر روی نانوالیاف تولید می گردند. مقایسه نتایج به دست آمده با داده های پیشین (۲۷) نشان می دهد که در محلول حاوی پلی وینیل الکل ۱۰ درصد وزنی و آلژینات ۲ درصد وزنی با نسبت حجمی ۴ به ۱، با افزایش اختلاف پتانسیل اعمال شده از ۱۵ کیلوولت به ۲۰ کیلوولت، قطر نانو الیاف الکترورسی شده از ۲۰۰ نانومتر به 160 ± 5 نانومتر کاهش می یابد.

نتایج آزمایشگاهی نشان داد که غلظت و ویسکوزیته محلول پلیمری تحت الکترورسی، تأثیر مستقیم بر ساختار و قطر نانوالیاف آن خواهد داشت. عموماً، استفاده از ماده فعال سطحی روشی مناسب برای کاهش ویسکوزیته و غلبه بر کشش سطحی می باشد. در طول فرایند الکترورسی، در نوک سوزن محلول به شکل مخروط درآمده که به آن "مخروط تیلور" گفته می شود. هنگامی که نیروی میدان الکتریکی بر کشش سطحی محلول پلیمری غلبه کند، جت از نوک مخروط خارج می گردد. حرکات ناپایدار محلول پلیمری خروجی از نوک سوزن، عامل مهمی در تشکیل نانوالیاف نازک می باشد. ماده فعال سطحی چگالی بار خالص و حرکت ناپایدار جت را افزایش و کشش سطحی محلول پلیمری را کاهش می دهد. باید توجه داشت که تنها مواد فعال سطحی یونی (۳۸) و آمفوتریک (۳۹) باعث تغییر در چگالی بار خالص محلول پلیمری خواهند شد و مواد فعال سطحی غیر یونی همچون تریتون X ۱۰۰ باعث تغییر در چگالی بار خالص محلول پلیمری نمی گردند

(۳۸). داگاس (Dogac) و همکاران (۴۰) تحت شرایط یکسان از لحاظ غلظت محلول‌های پلیمری و همچنین شرایط الکتروریسی به جز اعمال ولتاژ ۱۵ کیلوولت و استفاده از نسبت‌های مختلف آلزینات و پلی‌وینیل‌الکل (۷۰:۳۰، ۵۰:۵۰، ۳۰:۷۰) به نانوالیاف با قطر در محدوده ۳۷۰-۱۹۰ نانومتر دست یافتند که در کار حاضر با استفاده از ولتاژ بالاتر و همچنین نسبت متفاوت از دو پلیمر، نانوالیاف با قطر 5 ± 115 نانومتر تولید گردید که بسیار نانوالیاف باریک‌تر و یکنواخت‌تری می‌باشد.

نتیجه‌گیری

با بررسی نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده گردید که مرفولوژی نانوالیاف، رفتار رئولوژیکی و کشش سطحی محلول‌های پلیمری پلی‌وینیل‌الکل در عوامل فرایندی ثابت (ولتاژ، نرخ جریان و فاصله نوک سوزن تا جمع‌کننده)، با تغییر در عوامل محلول (غلظت محلول، ویسکوزیته و کشش سطحی پلیمری)، تغییر می‌کند. مشاهده گردید قطر نانوالیاف تولیدی و همچنین ویسکوزیته محلول پلیمری با افزایش غلظت محلول پلیمری و با افزودن پلیمر طبیعی آلزینات به محلول پلیمری، افزایش یافت. به گونه‌ای که در محلول پلی‌وینیل‌الکل با غلظت ۱۰ درصد وزنی نانو الیاف بدون گره و یکنواخت تولید گردید. افزودن ماده فعال سطحی اثر قابل ملاحظه‌ای بر تغییر ویسکوزیته محلول پلیمری با غلظت‌های ۶ و ۸ درصد

وزنی نداشت اما کاهش کشش سطحی این محلول‌ها موجب تولید گره در نانو الیاف شده هر چند که افزایش غلظت ماده پلیمری پلی‌وینیل‌الکل به شدت ویسکوزیته محلول را افزایش داده و به همین دلیل فرایند الکتروریسی کامل انجام و الیاف بدون گره تولید گردید. ساختار مرفولوژیکی الیاف نشان داد که رفتار محلول پلیمری با غلظت ۱۰ درصد از پلیمر بسیار متفاوت از غلظت‌های ۶ و ۸ درصدی می‌باشد. ویسکوزیته این محلول به شدت تحت تأثیر افزودن ماده فعال سطحی تریتون X-۱۰۰ قرار گرفت و نانو الیافی یکنواخت با گره‌های اندکی تولید شد. یافتن شرایط بهینه غلظت‌های پلیمر مصنوعی، پلیمر طبیعی و همچنین ماده فعال سطحی، کمک می‌کند تا نانو الیافی مناسب با کمترین گره تولید شود که در بسیاری صنایع از جمله دارورسانی بسیار کاربردی و ارزشمند خواهد بود.

سپاس و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی ستاد توسعه زیست فناوری معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری انجام شده است. همچنین نویسندگان این مقاله مراتب سپاس و قدردانی خود را از دانشکده پزشکی دانشگاه علوم پزشکی بوشهر و جناب آقای دکتر مجید اسدی به جهت حمایت و همکاری‌های لازم در انجام این پژوهش اعلام می‌دارند.

تضاد منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

References:

1. Li Z, Wang C. One-Dimensional nanostructures: electrospinning technique and unique nanofibers. New York: Springer Science & Business Media, 2013, 1.
2. Mitra A.K, Cholkar K, Mandal A. Electrospun nanofibers in drug delivery, emerging nanotechnologies for diagnostics, drug delivery, and medical devices. New York: William Andrew, 2017, 190.

3. Nayak R, Padhye R, Kyrtzis L, et al. Recent advances in nanofibre fabrication techniques. *Text Res J* 2011; 82(2): 129-47.
4. Dharani S, Mulmudi H, Yantara N, et al. High efficiency electrospun TiO₂ nanofiber based hybrid organic-inorganic perovskite solar cell. *Nanoscale* 2014; 6(3): 1675-9.
5. Fang X, Ma H, Shen M, et al. Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications. *J Mater Chem* 2011; 21(12): 4493-501.
6. Langenhove L. *Advances in smart medical textiles: treatments and health monitoring*. Netherlands: Elsevier Science, 2015, 59-62.
7. Thakkar S, Misra M. Electrospun polymeric nanofibers: New horizons in drug delivery. *Eur J Pharm Sci* 2017; 107: 148-67.
8. Hu W, Wu Y, Hu Z. The development of an alginate/polycaprolactone composite scaffold for in situ transfection application. *Carbohydr Polym* 2018; 183: 29-36.
9. Ahmadi R, Osfouri Sh, Azin R. Synthesis and Characterization of Nanoparticles from Cuttle bone (sepia pharaonis) of Persian Gulf. *Iran South Med J* 2018; 21(4): 287-96. (Persian)
10. Liu X, Nielsen LH, Kłodzińska SN, et al. Ciprofloxacin-loaded sodium alginate/poly (lactic-co-glycolic acid) electrospun fibrous mats for wound healing. *Eur J Pharm Biopharm* 2018; 123: 42-9.
11. Biro K, Thaci D, Ochsendorf F, et al. Efficacy of dexpanthenol in skin protection against irritation: a double-blind, placebo-controlled study. *Contact Dermatitis* 2003; 49(2): 80-4.
12. Tort S, Acartürk F. Preparation and characterization of electrospun nanofibers containing glutamine. *Carbohydr Polym* 2016; 152: 802-14.
13. Huang Z, Zhang Y, Kotaki M, et al. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2003; 63(15): 2223-53.
14. Babitha S, Rachita L, Karthikeyan K, et al. Electrospun protein nanofibers in healthcare: A review. *Int J Pharm* 2017; 523(1): 52-90.
15. Badrossamay M, Balachandran K, Capulli A, et al. Engineering hybrid polymer-protein super-aligned nanofibers via rotary jet spinning. *Biomaterials* 2014; 35(10): 3188-97.
16. Jalaja K, James N. Electrospun gelatin nanofibers: A facile cross-linking approach using oxidized sucrose. *Int J Biol Macromol* 2015; 73: 270-8.
17. Ma G, Fang D, Liu Y, et al. Electrospun sodium alginate/poly (ethylene oxide) core-shell nanofibers scaffolds potential for tissue engineering applications. *Carbohydr Polym* 2012; 87(1): 737-43.
18. Liakos I, Rizzello L, Scurr D, et al. All-natural composite wound dressing films of essential oils encapsulated in sodium alginate with antimicrobial properties. *Int J Pharm* 2014; 463(2): 137-45.
19. Aydogdu A, Sumnu G, Sahina S. A novel electrospun hydroxypropyl methylcellulose/polyethylene oxide blend nanofibers: morphology and physicochemical properties. *Carbohydr Polym* 2018; 181: 234-46.
20. Kiyak YE, Cakmak E. Nanofiber Production Methods. *Electron J Text Technol* 2014; 8(3): 49-60.
21. Mendes A, Strohmenger T, Goycoolea F, et al. Electrostatic self-assembly of polysaccharides into nanofiber. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2017; 531: 182-8.
22. Xing X, Wang Y, Li B. Nanofibers drawing and nanodevices assembly in poly(trimethylene terephthalate). *Opt Express* 2008; 16(14): 10815-22.
23. Deng Y, Kuiper J. *Functional 3D tissue engineering scaffolds: materials, technologies, and applications*. United Kingdom: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2018, 204.
24. Bhardwaj N, Kundu S. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol Adv* 2010; 28(3): 325-47.

25. Bhattarai N, Li Z, Edmondson D, et al. Alginate-based nanofibrous scaffolds: structural, mechanical, and biological properties. *Adv Mater* 2006; 18(11): 1463-7.
26. Fatemi MJ, Pegahmeh M, Khajerahimi AA et al. Evaluation of Polyethylen- Vazeline guaze and melolin on healing of graft donor sites in rat. *Iran South Med J* 2014; 17(3): 298-306. (Persian)
27. Islam M, Karim M. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2010; 366(1-3): 135-140.
28. Stone S, Gosavi P, Athauda T, et al. In situ citric acid crosslinking of alginate/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers. *Mater Lett* 2013; 112: 32-35.
29. Lee K, Mooney D. Alginate: properties and biomedical applications. *Prog Polym Sci* 2012; 37(1): 106-26.
30. Jain D, Bar-Shalom D. Alginate drug delivery systems: application in context of pharmaceutical and biomedical research. *Drug Dev Ind Pharm* 2013; 40(12): 1576-84.
31. Bonino C, Krebs M, Saquing C, et al. Electrospinning alginate-based nanofibers: From blends to crosslinked low molecular weight alginate-only systems. *Carbohydr Polym* 2011; 85(1): 111-9.
32. Varshosaz J, Jajanian-Najafabadi A, Soleymani A, et al. Poly (butylene adipate-co-terephthalate) electrospun nanofibers loaded with 5-fluorouracil and curcumin in treatment of colorectal cancer cells. *Polym Test* 2018; 65: 217-30.
33. Bonino C, Efimenko K, Jeong S, et al. Three-dimensional electrospun alginate nanofiber mats via tailored charge repulsions. *small* 2012; 8(12): 1928-36.
34. Fan L, Du Y, Wang X, et al. Preparation and characterization of alginate/poly (vinyl alcohol) blend fibers. *Macromol Sci Part A* 2005; 42(1): 41-50.
35. Zhang C, Yuan X, Wu L, et al. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. *Eur Polym J* 2005; 41(3): 423-32.
36. Caykara T, Demirci S. Preparation and characterization of blend films of poly (vinyl alcohol) and sodium alginate. *Macromol Sci* 2006; 43(7): 1113-21.
37. Tarun K, Gobi N. Calcium alginate/PVA blended nano fiber matrix for wound dressing. *Indian J Fibre Text Res* 2012; 37: 127-32.
38. Zheng JY, Zhuang MF, Yu ZJ, et al. The effect of surfactants on the diameter and morphology of electrospun ultrafine nanofiber. *J Nanomater* 2014; 1-9
39. Jia L, Qin X. The effect of different surfactants on the electrospinning poly (vinyl alcohol) (PVA) nanofibers. *J Therm Anal Calorim* 2013; 112(2): 595-605.
40. Dogac Y, Devenci I, Mercimek B, et al. A comparative study for lipase immobilization onto alginate based composite electrospun nanofibers with effective and enhanced stability. *Int J Biol Macromol* 2017; 96: 302-11.

Original Article

The Effect of Adding Alginate Natural Polymer on the Structure of Polyvinyl Alcohol Biocompatible Nanofibers in Electrospinning Process

M. Najafiasl (MSc)^{1*}, S. Osfouri (PhD)^{1**}, R. Azin (PhD)², S. Zaeri (PhD)³

¹ Department of Chemical Engineering, School of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

² Department of Petroleum Engineering, School of Petroleum, Gas, and Petrochemical Engineering, Persian Gulf University, Bushehr, Iran

³ Department of Pharmacology, School of Medicine, Bushehr University of Medical Sciences, Bushehr, Iran

(Received 8 Sep, 2018 Accepted 31 Oct, 2018)

Abstract

Background: Nowadays, in order to preserve the environment and sustainable development, the use of natural and renewable resources is a priority for industries. High performance and specific structure of nano-biocompatible materials has attracted researchers. In this research, alginate polymer, which is generally obtained from marine sources such as algae, was added to polyvinyl alcohol nanofibers in order to improve their biocompatibility and investigate the effect of solution parameters on their morphology.

Materials and Methods: Polyvinyl alcohol nanofibers were produced in different concentrations by electrospinning to investigate the effect of concentration, adding alginate polymer and Triton x-100 surfactant. The quality of nanofibers and rheology behavior of polymer solutions were evaluated using scanning electron microscopy, rheometry and tensiometer.

Results: The results showed that increasing the concentration of polymer solution increased the diameter of nanofibers, as well as the viscosity of the polymer solution, such that a polyvinyl alcohol solution with 10wt.% concentration produced more uniform nanofibers. At first, adding alginate to the polyvinyl alcohol solution deteriorated electrospinning, however, production of nanofibers was improved by increasing polyvinyl alcohol solution to 10wt.%. Also, the results showed that adding Triton x-100 surfactant to the polymer solution affected the dominant mechanism in electrospinning by reducing surface tension and viscosity of the solution at polyvinyl alcohol solution 6wt.% and 10wt.%, respectively.

Conclusion: Under optimized conditions of solution parameters, suitable nanofibers will be produced, which will be applicable in many industries, such as drug delivery.

Keywords: Nanofiber, Biocompatible, Morphology, Alginate, Electrospinning

©Iran South Med J.All right reserved

Cite this article as: Najafiasl M, Osfouri S, Azin R, Zaeri S. The Effect of Adding Alginate Natural Polymer on the Structure of Polyvinyl Alcohol Biocompatible Nanofibers in Electrospinning Process. Iran South Med J 2019;22(1):29-40

Copyright © 2019 Najafiasl, et al This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-noncommercial 4.0 International License which permits copy and redistribute the material just in noncommercial usages, provided the original work is properly cited.

* Address for correspondence: Department of Chemical Engineering, School of Petroleum, Gas, and Petrochemical Eng., Persian Gulf University, Bushehr, Iran. E.mail: osfouri@pgu.ac.ir

*ORCID: 0000-0002-9411-760X

**ORCID: 0000-0002-4111-8318

Website: <http://bpums.ac.ir>

Journal Address: <http://ismj.bpums.ac.ir>