

بررسی عوامل شبکه‌ای کننده مختلف بر ساختار نمدهای نانوالیاف نشاسته - پلی وینیل الکل تولید شده به روش الکتروریسی

نگار حسینی دارابی^۱، محمدرضا کلایی^{۲*}، سعیده مزینانی^۳، رامین خواجوی^۱

۱. دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۲. مرکز تحقیقات فناوری نانو، تهران، ایران

۳. پژوهشکده فناوری های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۶/۰۸

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۸/۰۳

کامپوزیت نانوالیاف آلیاژی از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این بایو مواد جدید، در سامانه ره‌ایش دارو، زخم پوش و مهندسی بافت کاربرد گسترده‌ای دارند. در این کار تحقیقاتی نانوالیاف آلیاژ نشاسته (Starch) و پلی وینیل الکل (PVA) به روش الکتروریسی تولید شد. به دلیل فرایند پذیری دشوار نشاسته، از پلی وینیل الکل به عنوان کمک فرایند استفاده شد. جهت بهبود خواص مکانیکی و کاربرد در محیط‌های آبی و انحلال پذیری آن‌ها، عملیات شبکه‌ای شدن نانو الیاف آبدوست Starch/PVA به وسیله گرما، جنیپین (Genipin)، سیتریک اسید محلول در آب، سیتریک اسید محلول در اتیل استات و گلووتارآلدهید (Glutaraldehyde) صورت گرفت. به منظور آنالیز نانو الیاف، تصاویر ریخت شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و شناسایی نانو الیاف تولید شده با روش‌های طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (WAXD) مورد ارزیابی قرار گرفت. پایداری حرارتی نانوالیاف قبل و بعد از شبکه‌ای شدن با آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) انجام شد. نتایج SEM، الیاف با قطر یکنواخت و آرایش تصادفی تولید شده است و با افزودن نشاسته کاهش قطر الیاف مشاهده شد. نتایج FTIR و WAXD، نشان دهنده برهمکنش مناسب دو جزء پلیمری و عامل شبکه‌ای کننده می باشد. نتایج انحلال پذیری و TGA نشان داد نانوالیاف شبکه‌ای شده با گلووتارآلدهید در مقایسه با سایر عوامل شبکه‌ای شده مورد استفاده در این تحقیق، بالاترین میزان پایداری ساختاری را دارد، نتایج حاکی از این است که نانوالیاف Starch/ PVA (GA) قابلیت کاربرد در زمینه زیست پزشکی را خواهند داشت.

چکیده

نشاسته، پلی وینیل الکل، الکتروریسی، نانوالیاف، شبکه‌ای کردن

واژگان کلیدی

Analysis the effect of different cross-linking agents on the structure of Starch-Poly (vinyl) alcohol nanofiber mats produced by electrospinning method

Negar Hosseini Darabi¹, Mohammad Reza Kalaei^{1,2*}, Saeedeh Mazinani³, Ramin Khajavi¹

1. Faculty of Chemical and Polymer Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Nanotechnology Research Center, Tehran, Iran

3. New Technologies Research Center, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

The production of nanofiber composite as a blend of natural and synthetic polymers has received much attention in recent years. These new and advanced biomaterials are widely used in the field of biomedicine, especially drug release systems, wound dressings, tissue engineering, etc. In this research work, starch and PVA blend nanofibers were produced by electrospinning method. In fact, due to the hard processability of starch, polyvinyl alcohol was used as a processing aid. Considering the poor mechanical properties and the possibility of using these nanofibers in aqueous environments and the issue of their solubility, different cross-linking operations on starch/PVA hydrophilic nanofibers including heat, genipin, citric acid soluble in water, citric acid soluble in ethyl acetate and glutaraldehyde is investigated here. In order to ensure the achievement of the nanoscale and accurate measurement of the diameter of nanofibers, morphological images by means of a scanning electron microscope (SEM) and identification of the produced nanofibers by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and X-ray Diffraction (XRD) was evaluated. Thermal stability of nanofibers before and after cross-linking was performed by thermal gravimetric analysis (TGA). Examination of morphological properties showed that fibers with uniform diameter and random arrangement were produced. With the addition of starch, a decrease in fiber diameter was observed. The results of FTIR spectroscopy and XRD studies show the proper interaction between the two polymer components and the cross-linking agent. The results obtained from solubility and TGA showed that nanofibers networked with glutaraldehyde have the highest structural stability. Finally, the results of this research indicate that Starch/PVA(GA) nanofibers will have the potential to be used in the field of biomedicine.

Keywords

Starch, Poly(vinyl alcohol), Electrospinning, Nanofiber, Crosslinking

۱- مقدمه

با توجه به اینکه، نمد های نانوالیاف آبدوست تولید شده دارای خواص مکانیکی ضعیفی هستند و به آسانی قابلیت انحلال در آب را دارند، بنابراین بهبود خواص مکانیکی و نامحلول ساختن این نانوالیاف سازگار با محیط زیست در آب به وسیله مکانیسم شبکه ای کردن بسیار مورد استقبال قرار گرفت. در سال های اخیر، فناوری الکتروریسی به عنوان یک تکنیک قدرتمند برای تولید نانوالیاف بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. اگرچه الکتروریسی یک تکنیک ساده است، اما این فرآیند توسط چندین پارامتر کنترل می شود که بر شکل گیری و ریخت شناسی الیاف تأثیر زیادی می گذارند. پارامترهای الکتروریسی (ولتاژ اعمال شده، فاصله نوک سوزن تا جمع کننده، سرعت جریان، نوع جمع کننده و ...)، محلول (غلظت پلیمر، گرانیوی، حلال ها، کشش سطحی و ...) و شرایط محیطی (دما، رطوبت) به شدت بر تولید، اندازه، ریخت شناسی و خواص نانوالیاف تأثیر گذار هستند. برای تولید نانوالیاف بدون نقص با اندازه و جهت گیری کنترل شده این پارامترها باید بهینه سازی شوند [۳-۱]. الکتروریسی، یک فناوری پرکاربرد برای تشکیل الیاف الکترواستاتیکی است که با استفاده از میدان های الکتریکی ولتاژ بالا، الیاف پلیمری را با قطرهایی از چند نانومتر تا چند میکرومتر تولید می کند. امروزه میکرو/نانوالیاف الکتروریسی تولید شده نه تنها بر پایه پلیمرها بلکه از سرامیک، فلزات، اکسیدهای فلزی کامپوزیت های آلی و معدنی نیز تشکیل شده اند [۴]. الکتروریسی با توانایی ساخت نانو ساختارها از طیف گسترده ای از مواد خام، از جمله کامپوزیت های پلیمری طبیعی و مصنوعی (اعم از آلی و معدنی)، دانشمندان بیشتری را برای تهیه بسیار کارآمد نانو ساختارهای مختلف جذب می کند. نانوالیاف الکتروریسی شده چشم انداز کاربرد گسترده ای در زمینه های مختلف ایجاد کرده است، مانند مهندسی بافت، دارورسانی، پروتزهای پزشکی، اندام های مصنوعی، پانسمان زخم، مهندسی بافت استخوان، فیلتراسیون و حسگرها [۵،۶]. طی ۲۰ سال گذشته، الکتروریسی جهشی بزرگ در زمینه فناوری نانو داشته و ثابت کرده است که یک فناوری قدرتمند برای ایجاد انواع نانو ساختارها برای کاربردهای مختلف است. در مقایسه با فناوری سنتی آماده سازی نانوالیاف، الکتروریسی می تواند الیافی با سطح ویژه بالا، اندازه منافذ یکنواخت و تخلخل بالا تولید کند که به طور قابل توجهی عملکرد نانوالیاف را بهبود می بخشد [۷].

طراحی و ساخت کامپوزیت های نانوالیاف بر پایه بیوپلیمرهای طبیعی و مصنوعی از طریق تکنیک متداول الکتروریسی از اهمیت به سزایی برخوردار می باشد. ثابت شده است که نمد های کامپوزیت نانوالیاف الکتروریسی شده متشکل از بیوپلیمرهای طبیعی و مصنوعی، دارای خواص بیولوژیکی ذاتی بیوپلیمرهای طبیعی، همراه با ویژگی های

مکانیکی بالاتر و سرعت تخریب کمتر بیوپلیمرهای مصنوعی به طور همزمان هستند. در سال های گذشته پلیمرهای طبیعی مانند نشاسته به دلیل زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و قیمت پایین بسیار مورد توجه قرار گرفته اند تا به طور گسترده در بیشتر کاربردهای زیست پزشکی مورد استفاده قرار گیرند. نشاسته به طور ذاتی، توانایی فرایندپذیری محدودی دارد و الکتروریسی آن می تواند یک فرآیند کاملاً چالش برانگیز باشد. با این حال برخی از معایب نشاسته مانند سختی الکتروریسی، خواص مکانیکی ضعیف و سرعت تخریب سریع را می توان با ایجاد اتصالات عرضی و همچنین اختلاط با سایر پلیمرهای مصنوعی مانند پلی وینیل الکل برطرف کرد. از آنجایی که امکان الکتروریسی نشاسته به تنهایی وجود ندارد، پلی وینیل الکل برای بهبود قابلیت الکتروریسی و خواص مکانیکی استفاده می شود. خواص ذاتی نشاسته را می توان با کمک پلی وینیل الکل که یک پلیمر مصنوعی غیر سمی و محلول در آب است اصلاح کرد که می تواند نیروهای دافعه ایجاد شده در محلول نشاسته را کاهش دهد و در نتیجه امکان الکتروریسی الیاف را فراهم کند. PVA یک پلیمر زیست سازگار، زیست تخریب پذیر با کاربردهای زیست پزشکی گسترده در مهندسی بافت و زخم پوش است [۸-۱۱].

سیتریک اسید یک ماده زیست سازگار است که برای اکثر بایوپلیمرها به عنوان عامل شبکه ای کننده مورد استفاده قرار می گیرد. برای پلیمرهایی که به علت مقاومت ضعیف در برابر آب محدودیت در کاربرد دارند، به عنوان یک عامل ایجاد اتصالات عرضی به کار برده می شود. سیتریک اسید یک اسید آلی آلیفاتیک با سه اتم هیدروژن قابل یونیزاسیون است که می تواند بدون آزاد کردن محصولات جانبی سمی تجزیه شود. این ماده نه تنها به عنوان عامل شبکه ای کننده، بلکه به عنوان تقویت کننده های موثر برای بهبود خواص مکانیکی، ضد باکتری و زیست تخریب پذیری استفاده می شود. اثر بخشی باکتریایی به دلیل اسیدیته آن است و در نتیجه برای کاربردهای زیست پزشکی مناسب می باشد. غیر سمی، در دسترس و ارزان است و پلیمرهای عامل دار شده با این اسید آلیفاتیک، ذاتاً در برابر اشعه ماوراء بنفش مقاومند و مستعد زرد شدن نیستند. به عنوان یک مونومر طبیعی چند منظوره است که نقش حیاتی در تنظیم متابولیک، پیشگیری از سنگ کلیه و تنظیم تحریک پذیری عصبی در بافت های بیولوژیکی دارد. این اسید آلی به دلیل سازگاری با محیط زیست، زیست تخریب پذیری و سهولت متابولیزه شدن و حذف آن از بدن مورد تایید سازمان جهانی غذا و دارو ایالات متحده (FDA) قرار گرفته است و کاربرد بالقوه آن در زمینه مواد غذایی، دارویی و آرایشی می باشد. اسید سیتریک یک اسید آلی با سه گروه کربوکسیلیک است و در این کار تحقیقاتی ایجاد اتصالات عرضی از طریق واکنش استری بین گروه های کربوکسیلیک

۲- تجربی**۲-۱- مواد**

پلی وینیل الکل (PVA) (گرید ۵۶۳۹۰۰، با جرم مولکولی ۱۳۰۰۰۰ و درجه هیدرولیز ۹۹٪) و نشاسته سیب زمینی (Starch) محلول در آب (گرید 4251S) از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. گلو تار آلدهید ۲۵٪ (درجه خلوص ۹۸٪)، اتیل استات (درجه خلوص ۹۹/۵٪)، اتانول (درجه خلوص ۹۹/۹٪) و استون (درجه خلوص ۹۹/۸٪) از شرکت Merck، جنیپین (درجه خلوص ۹۸٪) از شرکت Titra Chem و سیتریک اسید (درجه خلوص ۹۹٪) از شرکت Ensign خریداری شد.

۲-۲- دستگاه ها

فرایند الکترورسی با استفاده از دستگاه الکترورسی مدل SP102 ساخت شرکت نانو فناوریان مقیاس ایران انجام شد. بررسی تصاویر شکل شناسی نانوالیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل AIS2000 ساخت شرکت Seron-Technology کره انجام شد. برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه های عاملی نانوالیاف از دستگاه طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR-ATR) مدل AVATAR ساخت شرکت Thermo امریکا استفاده شد. بررسی بلورینگی نانوالیاف با دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) مدل PW1730 ساخت شرکت PHILIPS کره صورت گرفت. ارزیابی پایداری حرارتی نانوالیاف به وسیله آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) مدل Q600 ساخت شرکت TA امریکا انجام شد.

۲-۳- محلول سازی

ابتدا محلول ۸٪ وزنی پلی وینیل الکل در آب دیونیزه (تحت شرایط دمایی 85°C و مدت زمان ۴ ساعت) و محلول ۴٪ وزنی نشاسته نیز در آب دیونیزه (تحت شرایط دمایی 80°C و مدت زمان ۴۰ دقیقه) تهیه شد. سپس محلول Starch/PVA با نسبت های وزنی ۸۰/۲۰، ۷۰/۳۰، ۶۰/۴۰، ۵۰/۵۰، ۴۰/۶۰، ۳۰/۷۰، ۲۰/۸۰ و ۱۰/۹۰ روی همزن مغناطیسی قرار گرفت (به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط). ده محلول جهت انجام فرایند الکترورسی آماده سازی شد.

۲-۴- فرایند الکترورسی

در فرایند الکترورسی، الکتروود مثبت با ولتاژ ۱۵ kV به سرنگ ml ۱۰ حاوی محلول پلیمری و الکتروود منفی به جمع کننده دستگاه متصل شد. سرعت تغذیه ۰/۵ ml/h و فاصله نوک سوزن تا جمع کننده، ۱۲ cm در نظر گرفته شد.

۲-۵- شبکه ای کردن نانوالیاف**۲-۵-۱- شبکه ای کردن گرمایی (H)**

جهت شبکه ای کردن نانوالیاف Starch/PVA به روش گرمایی مدت زمان مختلف ۱۰ دقیقه، ۱۵ دقیقه، نیم ساعت، یک ساعت و دو

اسید سیتریک و گروه های هیدروکسیل مولکول های PVA و نشاسته ایجاد می شود [۱۷-۱۲].

جنیپین یک ماده غیرسمی و طبیعی می باشد که از عصاره میوه گیاه گاردنیا تهیه شده است. سمیت جنیپین به طور قابل توجهی کمتر از دیگر عوامل شبکه ای کننده شیمیایی است و گزارش شده است که جنیپین حدود ۵۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ برابر کمتر از گلو تار آلدهید سمیت دارد. به عنوان یک عامل اتصال عرضی برای مواد زیستی، مثل پلی ساکاریدها، پروتئین، کیتوسان، کلاژن، ژلاتین و فیبروئین ابریشم مورد بررسی قرار گرفته است. اثبات شده است که زیست سازگاری جنیپین بهتر از عوامل اتصال عرضی مصنوعی مانند گلو تار آلدهید، فرمالدهید و ترکیبات اپوکسی می باشد. از همه مهمتر، دارای استحکام مکانیکی و مقاومت بالا در برابر تخریب آنزیمی در شرایط آزمایشگاهی است. از جمله کاربرهای آن در زمینه مهندسی بافت، دارورسانی، زخم پوش ها و ... می باشد [۲۱-۱۸].

گلو تار آلدهید اتصالات عرضی موثرتری نسبت به سایر آلدییدها ایجاد می کند و یکی از رویکردهای بررسی شده گلو تار آلدهید، قرار گرفتن نانوالیاف در معرض فاز بخار آن است، زیرا اثر سمیت کمتر و یا عدم سمیت دارد. شبکه ای شدن در فاز بخار همراه با راندمان بالا، زمان واکنش کوتاه و هزینه کم می باشد. واکنش شبکه ای شدن به دلیل تشکیل پل های استال بین گروه های هیدروکسیل در پلی وینیل الکل و مولکول آلدیید گلو تار آلدهید است. این واکنش های ایجاد شده بین پلی وینیل الکل و گلو تار آلدهید می تواند پیوندهای عرضی درون مولکولی و یا بین مولکولی باشد. گلو تار آلدهید برای ایجاد اتصالات عرضی پلیمرهای حاوی هیدروکسیل مانند پلی وینیل الکل و ژلاتین بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در مقایسه با سایر عوامل اتصال عرضی، گلو تار آلدهید دارای سمیت کمتر و زیست سازگارتر است و خواص مکانیکی مطلوبی ایجاد می کند. در تحقیقات اثبات شده است، با ایجاد اتصال عرضی غشاهای نانوالیاف بر پایه نشاسته توسط بخار گلو تار آلدهید، مقاومت در برابر آب، خواص حرارتی و مکانیکی آن افزایش می یابد. بررسی اثر اتصال عرضی گلو تار آلدهید بر ساختار، خواص حرارتی و مکانیکی و آب دوستی غشاهای نانوالیاف نشاسته نشان داده است که گلو تار آلدهید یک عامل اتصال عرضی موثر است که می تواند این خواص غشاهای نشاسته را بدون تغییر ریخت شناسی در لیاف بهبود بخشد [۲۲-۲۵]. در این پژوهش ابتدا نانوالیاف بر پایه نشاسته و پلی وینیل الکل به روش الکترورسی تولید شد. سپس شبکه ای شدن این نانوالیاف به وسیله گرما، جنیپین، سیتریک اسید و گلو تار آلدهید مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

شبکه ای نشدن و حتی تخریب الیاف را به همراه داشت.

۲-۵-۴- شبکه ای کردن با گلوکارآلدئید (GA)

با وجود اینکه شبکه ای شدن نانوالیاف با گرما و جنیبین به صورت مطلوبی صورت گرفته است اما با توجه به استفاده از این نانو الیاف در محیط آبی ممکن است پایداری نانوالیاف شبکه ای شده با گرما و جنیبین به اندازه ای نباشد که چند روز در محلول بافر فسفات سالین (PBS) بدون تغییر در ساختار باقی بماند. به همین دلیل از گلوکارآلدئید (۲۵٪) به عنوان یک عامل شبکه ای کننده دیگر استفاده شد. ابتدا نانوالیاف (Starch/PVA(GA)) به مدت ۲۴ ساعت در معرض بخار گلوکارآلدئید در یک خشکانه و سپس ۴ ساعت تحت دمای 60°C در گرمخانه قرار گرفت تا عامل شبکه ای کننده خارج شود. بعد از انجام آزمون انحلال پذیری حفظ ریخت شناسی در نانوالیاف مشاهده شد.

شکل ۱، چکیده تصویری از فرایند تولید نانوالیاف Starch/PVA و شبکه ای شدن آن را نشان می دهد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی اثر درصد نشاسته بر قطر نانوالیاف

شکل ۲ تصاویر SEM نانوالیاف الکتروریسی شده Starch/PVA با نسبت های مختلف را نشان می دهد. در تصویر «الف» الکتروریسی نشاسته خالص (Starch) به صورت پاشش قطره انجام شد، در نتیجه تشکیل الیاف نشاسته خالص با شکست مواجه شد. در تصویر «ب» قطر نانوالیاف پلی وینیل الکل خالص (PVA) حدود $490 \pm 25 \text{ nm}$ می باشد. با افزودن PVA به محلول نشاسته، توانایی الکتروریسی محلول به دلیل کاهش کشش سطحی افزایش یافت و منجر به شکل گیری نانوالیاف شد. در تصویر «ج» مشاهده می شود که با افزودن درصد کمی نشاسته به محلول پلی وینیل الکل قطر نانوالیاف به $20 \pm 34 \text{ nm}$ کاهش یافت و در تصاویر

ساعت و دمای 60°C ، 120°C ، 140°C و 150°C در نظر گرفته شد [۲۶]. در نهایت پس از انجام آزمون انحلال پذیری روی نانوالیاف Starch/PVA (H) تحت کلیه شرایط ذکر شده، دمای 120°C و مدت زمان ۱۰ دقیقه تنظیم شد. دماهای بالاتر از 120°C به علت تغییر رنگ در نانوالیاف و دماهای پایین تر هم به علت انحلال پذیری نانوالیاف در آب و شبکه ای نشدن انتخاب نگردید.

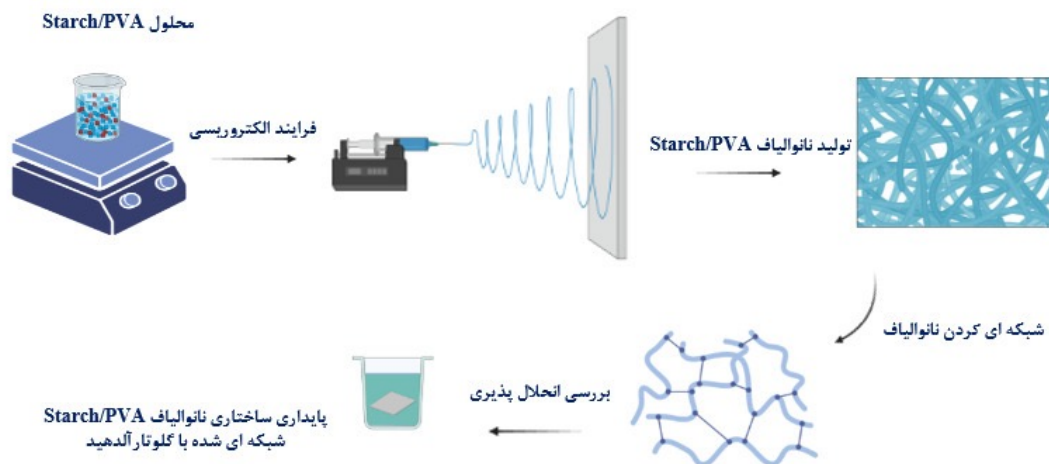
۲-۵-۲- شبکه ای کردن با جنیبین (GN)

برای شبکه ای کردن نانوالیاف با جنیبین (GN) Starch/PVA، محلول جنیبین در اتانول با غلظت های مختلف ۰/۱٪، ۰/۵٪، ۱٪، ۱/۵٪ و ۲٪ آماده سازی شد و نانوالیاف Starch/PVA در مدت زمان ۶، ۱۲، ۱۸ و ۲۴ ساعت در جنیبین با غلظت های ذکر شده قرار گرفت [۲۷]. پس از انجام آزمون انحلال پذیری روی نانوالیاف، جنیبین با غلظت ۲٪ و مدت زمان ۲۴ ساعت جهت شبکه ای کردن نانوالیاف Starch/PVA انتخاب شد. در غلظت های کمتر و مدت زمان کوتاه تر نانوالیاف هنوز کامل شبکه ای نشده و قابلیت انحلال پذیری داشت.

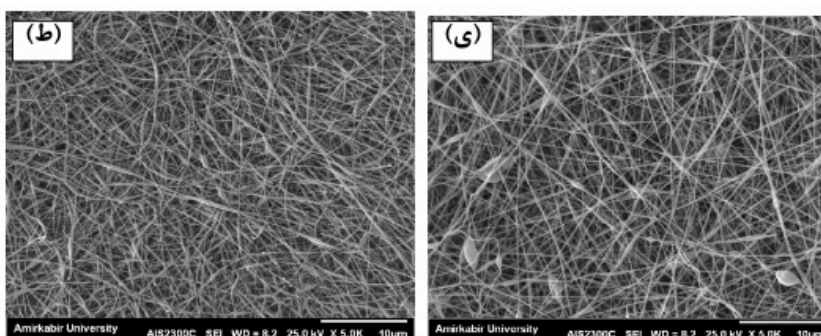
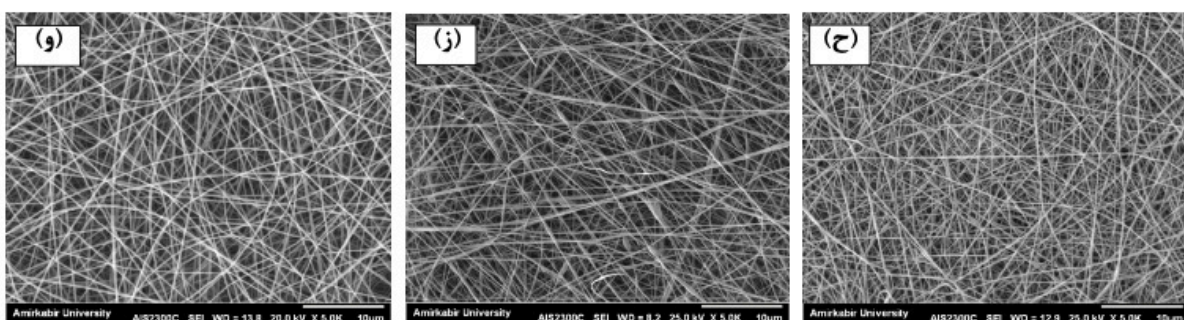
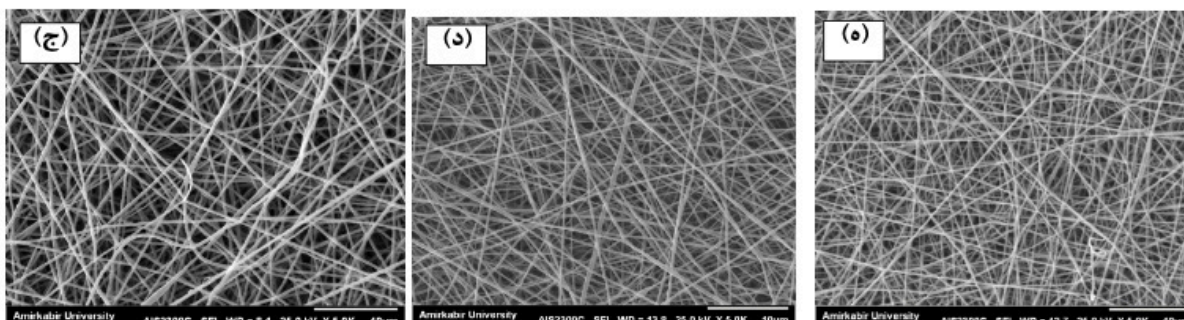
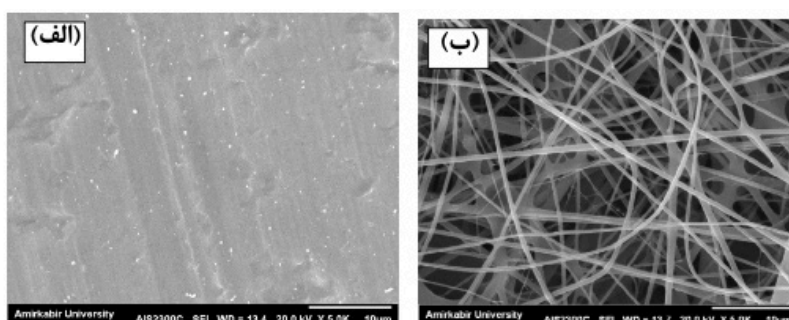
۲-۵-۳- شبکه ای کردن با سیتریک اسید محلول در آب

(CA1) و (CA2) در اتیل استات

در روش شبکه ای کردن با سیتریک اسید، ابتدا محلول سیتریک اسید در آب با غلظت های مختلف آماده سازی شد. محلول سیتریک اسید در آب با غلظت ۷۰٪ انتخاب شد و نانوالیاف Starch/PVA(CA1) در مدت زمان های مختلف در سیتریک اسید محلول در آب قرار گرفت اما در همان دقایق اولیه حل شدن الیاف مشاهده شد. پس از آن حلال اتیل استات انتخاب و محلول سیتریک اسید در اتیل استات با غلظت ۱۵٪ آماده سازی شد. نانوالیاف Starch/PVA(CA2) را در محلول غوطه ور کرده، اما در این محلول نیز حل شد. انتخاب حلال استون و اتانول برای سیتریک اسید نیز همان نتایج انحلال پذیری،



شکل ۱- تصویر فرایند تولید نانوالیاف Starch/PVA



شکل ۲- تصاویر SEM نانوالیاف الف (Starch، ب) PVA، ج) Starch/PVA (۱۰/۹۰)، د) Starch/PVA (۲۰/۸۰)، ه) Starch/PVA (۳۰/۷۰)، و) Starch/PVA (۴۰/۶۰)، ز) Starch/PVA (۵۰/۵۰)، ح) Starch/PVA (۶۰/۴۰)، ط) Starch/PVA (۷۰/۳۰)، ی) Starch/PVA (۸۰/۲۰)

بر نیروی ویسکوالاستیک غالب باشد، همچنین این امکان وجود دارد که گرانیوی بالا باعث ایجاد مشکل در گسترش جت الکتروریسی شود و در نتیجه منجر به تشکیل الیاف ضخیم شود [۳۹]. پلی وینیل الکل با کاهش کشش سطحی نشاسته باعث تغییر از حالت اسپری به تشکیل الیاف این محلول پلیمری شده است. کاهش قطر الیاف به دلیل تغییر در گرانیوی، کشش سطحی، رسانایی محلول می باشد و نتایج مطالعات نشان می دهد که گرانیوی محلول نیز تأثیر زیادی بر فرآیند الکتروریسی و قطر الیاف دارد. به نظر می رسد که به دلیل

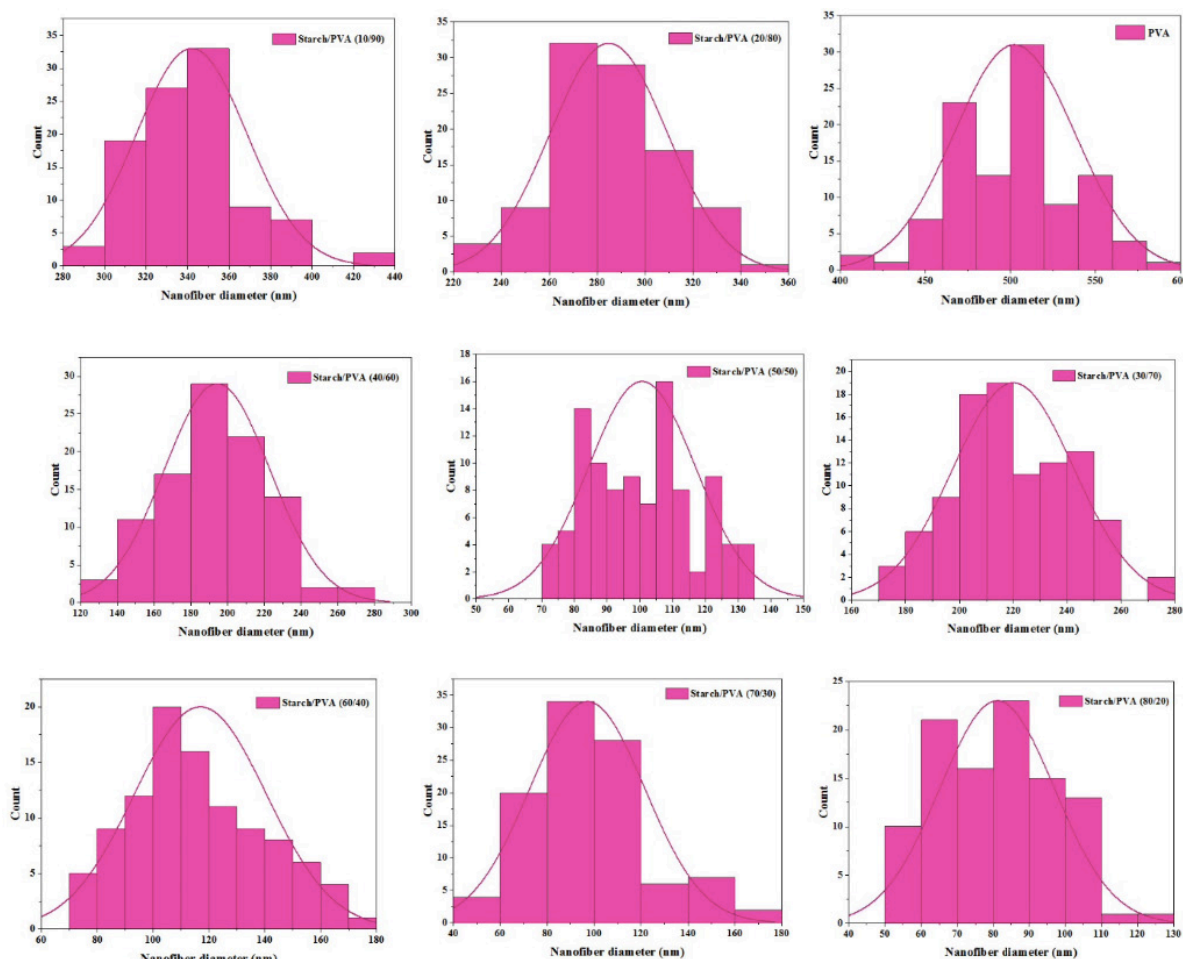
SEM نانوالیاف با ترکیب درصدهای بالاتر نشاسته نیز کاهش قطر الیاف به وضوح قابل مشاهده است. به طوری که در تصویر «ی» نانوالیاف با بیشترین درصد نشاسته Starch/PVA (۸۰/۲۰) قطر الیاف به 75 ± 15 nm رسید. مورفولوژی الیاف می تواند تحت تأثیر کشش سطحی و گرانیوی باشد. کشش سطحی تمایل به کاهش مساحت سطح بر واحد جرم را دارد و در نتیجه به تشکیل قطرات و ذرات کمک می کند در حالی که نیروی ویسکوالاستیک باعث ایجاد الیاف می شود. در مواد با گرانیوی کم، کشش سطحی ممکن است

محلول‌های با گرانی کمی، درهم‌تنیدگی‌های زنجیره پلیمری برای تثبیت جت کافی نبوده، در نتیجه کمی مهره در الیاف ایجاد شد. شکل ۳ نمودار توزیع قطر نانوالیاف Starch/PVA با ترکیب درصدی مختلف و جدول ۱ اندازه قطر این نانوالیاف را نشان می‌دهد.

قرار گرفتن ساختار حلقوی نشاسته در بین زنجیره‌های خطی پلیمر PVA، افزایش فاصله بین زنجیره‌های پلیمری ایجاد شده است. ویسکوزیته محلول به دلیل وجود نشاسته کاهش یافت، در نتیجه کاهش قطر نانوالیاف را نیز به همراه داشت. به طور کلی، ساختار نانوالیاف مطلوب، یکنواخت و بدون هیچ نقصی مشاهده شد و در

جدول ۱- قطر نانوالیاف Starch/PVA

ردیف	نمونه	قطر نانوالیاف (nm)
1	Starch	-
2	PVA	25±490
3	Starch/PVA(10/90)	20±340
4	Starch/PVA(20/80)	20±280
5	Starch/PVA(30/70)	20±220
6	Starch/PVA(40/60)	20±190
7	Starch/PVA(50/50)	20±100
8	Starch/PVA(60/40)	10±105
9	Starch/PVA(70/30)	20±90
10	Starch/PVA(80/20)	15±75



شکل ۳- نمودار توزیع قطر نانوالیاف Starch/PVA

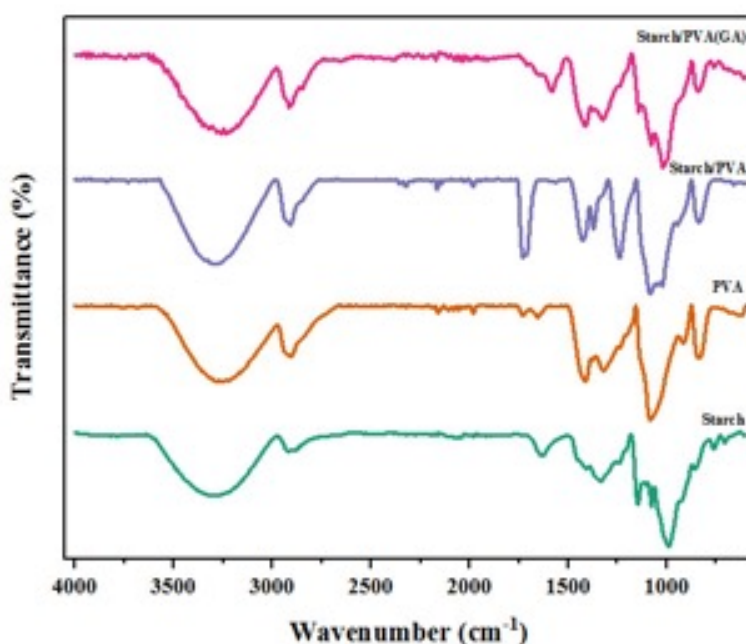
پیک 3258 cm^{-1} مربوط به گروه O-H و پیک 2913 cm^{-1} مرتبط با CH_2 می باشد. پیک های 1413 cm^{-1} و 1326 cm^{-1} به ترتیب به CH و CH_2 خمشی نسبت داده شده است. پیک 1650 cm^{-1} به $\text{C}=\text{C}$ و پیک های 1077 cm^{-1} و 1141 cm^{-1} به $\text{C}-\text{O}$ اختصاص داده شده است. پیک شاخص آلدهید در 1722 cm^{-1} نشان دهنده پیوند موفقیت آمیز گلوکوتارآلدهید با نشاسته و پلی وینیل الکل است.

۳-۳- پراش پرتو ایکس با زاویه پهن (WAXD)

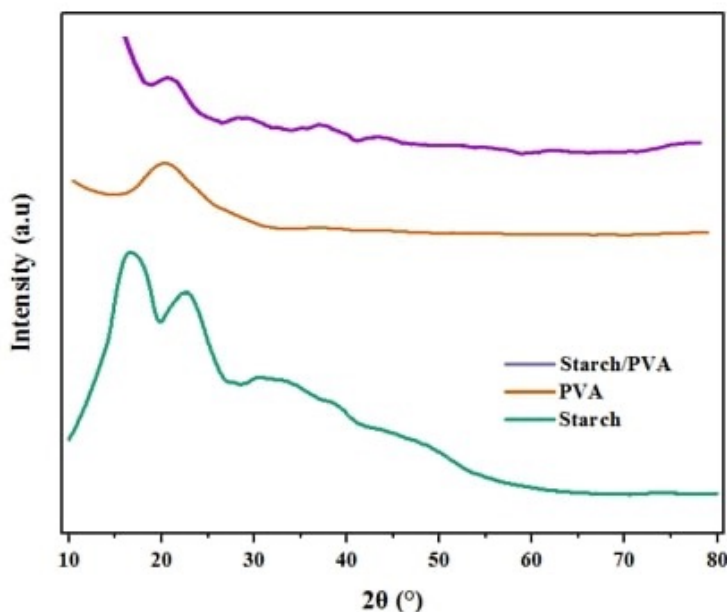
در شکل ۵ الگوهای WAXD نانوالیاف نشان داده شده است. در طیف WAXD نشاسته، دو پیک پراش در زاویه های $17/12^\circ$ و $22/49^\circ$ و برای پلی وینیل الکل پیک پراش اصلی در $19/50^\circ$ و یک پیک کوچک در $22/29^\circ$ که نشان دهنده ساختار نیمه بلورین می باشد، مشاهده شد. در طیف WAXD مربوط به نانوالیاف Strach/PVA بعد از ترکیب نشاسته با پلی وینیل الکل این پیک پهن تر شد ($19/73^\circ$) که می توان به اثر پیوندهای هیدروژنی بین پلی وینیل الکل و نشاسته و سازگاری بالای آن ها با یکدیگر اشاره کرد [۲۹]. پلی وینیل الکل به عنوان یک پلیمر نیمه بلورین و نشاسته به عنوان یک پلی ساکارید آمورف با میزان بلورینگی کمتر از پلی وینیل الکل گزارش شده است. هنگام اضافه شدن پلیمری آمورف یا نیمه بلورین با توجه به میزان درصد آن به یک پلیمر با بلورینگی بیشتر، پیک حاصله پهن تر و از شدت آن کاسته می شود. در نتیجه، پهن شدن پیک به کاهش بلورینگی پلی وینیل الکل مربوط می شود که با افزودن نشاسته ایجاد شده است.

۲-۳- طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه (FTIR-ATR)

نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR در محدوده عدد موجی $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ در شکل ۴ نشان داده شده است. در طیف مربوط به نشاسته، پیک پهن در 3279 cm^{-1} به گروه O-H کششی و پیک 2921 cm^{-1} به کششی اختصاص داده شده است. پیک های 1632 cm^{-1} و 1338 cm^{-1} به ترتیب مرتبط به O-H خمشی در آب و CH_2 خمشی می باشد. پیک های در محدوده 1147 cm^{-1} - 706 cm^{-1} متعلق به C-O کششی می باشد. در مورد طیف PVA نیز یک پیک جذب پهن در 3254 cm^{-1} مشاهده می شود که به O-H کششی نسبت داده شده است. چندین پیک جذب در 2906 cm^{-1} ، 1412 cm^{-1} و 1083 cm^{-1} به ترتیب مربوط به C-H کششی، CH_2 و C-O کششی قابل مشاهده می باشد. پیک های لرزشی در محدوده 1729 cm^{-1} را می توان به $\text{C}=\text{O}$ در وینیل استات هیدرولیز نشده در پلی وینیل الکل مرتبط دانست. پیک 1654 cm^{-1} به O-H خمشی در آب و پیک های در محدوده $1320 - 838 \text{ cm}^{-1}$ به گروه های CH_2 لرزشی اختصاص داده شده است. طیف نانوالیاف Starch/PVA پیک های جذبی شاخص اجزا تشکیل دهنده را نشان می دهد. علاوه بر این، انتقال پیک O-H به عدد موجی پایین تر در نمد نانو الیاف نسبت به مواد خالص را می توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه های هیدروکسیل در PVA و نشاسته نسبت داد. با توجه به شکل ۴ در طیف مربوط به نانو الیاف شبکه ای شده با گلوکوتارآلدهید (Strach/PVA (GA



شکل ۴- نمودار FTIR-ATR نانوالیاف Starch، PVA، Strach/PVA، Strach/PVA (GA)



شکل ۵- نمودار WAXD نانوالیاف Starch/PVA، PVA، Starch

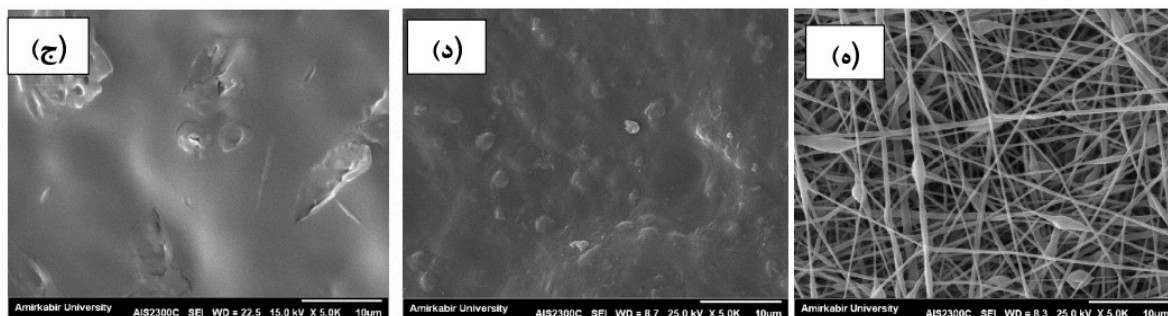
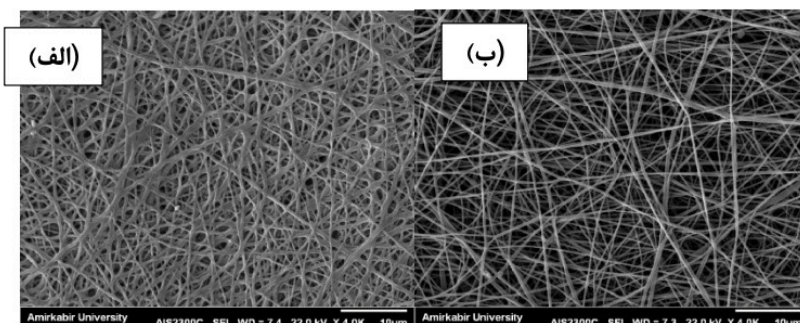
سیتریک اسید، ساختار الیاف از بین رفت و انحلال پذیری بالایی داشت.

۳-۵- بررسی انحلال پذیری نانوالیاف شبکه ای شده با گلوکارآلدهید

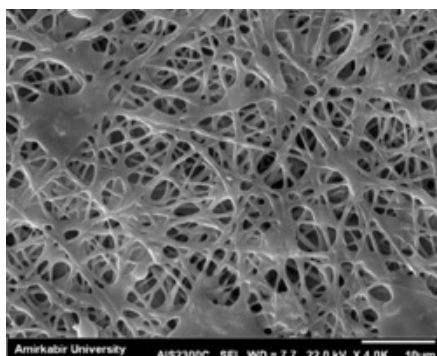
شکل ۷ تصویر SEM نانوالیاف شبکه ای شده با گلوکارآلدهید Starch/PVA(GA) پس از ۲۴ ساعت غوطه وری در آب را نشان می دهد. همان طور که در تصویر مشهود است، بعد از غوطه وری ساختار نانوالیاف حفظ شده است. با توجه به اینکه نانوالیاف از دو پلیمر

۳-۴- بررسی ریخت شناسی نانوالیاف شبکه ای شده

شکل ۶ تصاویر SEM نانوالیاف شبکه ای شده با عوامل شبکه ای کننده مختلف از جمله گرما، جنیبین، سیتریک اسید محلول در آب، سیتریک اسید محلول در اتیل استات و گلوکارآلدهید را نشان می دهد. بررسی ریخت شناسی این نانوالیاف تاییدی بر نتایج به دست آمده از انحلال پذیری می باشد. همان طور که اشاره شد در نانوالیاف شبکه ای شده با گرما، جنیبین و گلوکارآلدهید تغییری در ریخت شناسی و ساختار نانوالیاف ایجاد نشد، اما در مورد نانوالیاف شبکه ای شده با



شکل ۶- تصاویر SEM نانوالیاف شبکه ای شده (الف) Starch/PVA(H)، (ب) Starch/PVA(GN)، (ج) Starch/PVA(CA1)، (د) Starch/PVA(CA2)، (ه) Starch/PVA(GA)



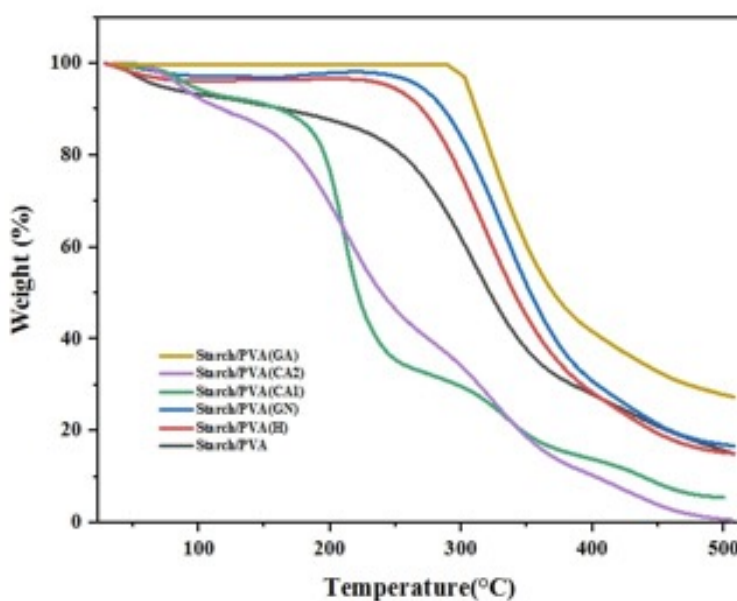
شکل ۷- تصویر SEM نانوالیاف شبکه ای شده با گلو تار آلدئید Starch/PVA(GA) پس از غوطه وری در آب

از شبکه ای شدن به وضوح قابل مشاهده است. بررسی ها نشان می دهد عملیات شبکه ای شدن نانوالیاف با گرما، جنیپین و گلو تار آلدئید با موفقیت انجام شده است اما نانوالیاف شبکه ای شده با سیتریک اسید محلول در آب و محلول در اتیل استات نتایج قابل قبولی را نشان نمی دهد. با توجه به این که دمای (۵۰٪) T برای Starch/PVA (CA1) و Starch/PVA (CA2) کمتر از دمای نانوالیاف Starch/PVA قبل از شبکه ای شدن می باشد در نتیجه سیتریک اسید عامل شبکه ای کننده مناسبی برای نانوالیاف بر پایه نشاسته و پلی وینیل الکل نمی باشد و ساختار نانوالیاف در معرض سیتریک اسید از بین رفته است. نانوالیاف شبکه ای شده با گلو تار آلدئید Starch/PVA (GA) بالاترین مقاومت حرارتی را نشان داد و (۵۰٪) T برای هر دو نمونه قبل و بعد از ایجاد اتصالات عرضی به ترتیب در دمای 323°C و 389°C به دست آمد. افزایش پایداری حرارتی حداقل حدود 60°C گزارش شد و این بهبود در پایداری ساختاری در تمام محدوده های دمایی TGA مشاهده شد. نتایج نشان می دهد

آبدوست پلی وینیل الکل و نشاسته تشکیل شده است، تورم و افزایش قطر در نانو الیاف مشاهده می شود. اما شبکه ای کردن نانوالیاف، از انحلال آن در آب جلوگیری کرده است. نانو الیاف شبکه ای شده با گرما، جنیپین، سیتریک اسید محلول در آب و اتیل استات پس از ۲۴ ساعت غوطه وری در آب، به دلیل عدم پایداری کافی تخریب شدند.

۳-۶- آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)

ارزیابی پایداری حرارتی نانوالیاف Starch/PVA قبل از شبکه ای شدن و بعد از شبکه ای شدن با گرما، جنیپین، سیتریک اسید محلول در آب، سیتریک اسید محلول در اتیل استات و گلو تار آلدئید توسط نمودار TGA در شکل ۸ ارائه شده است. در واقع عملیات شبکه ای کردن نقش بسزایی در پایداری حرارتی نانوالیاف ایجاد می کند. بررسی (۵۰٪) T (دمای تجزیه حرارتی برای کاهش وزنی ۵۰ درصد) معیار مناسبی برای مقایسه پایداری حرارتی نانوالیاف شبکه ای شده می باشد. جهت مقایسه مقاومت حرارتی همه نمونه ها، (۵۰٪) T نانوالیاف در جدول ۲ مشخص شده است. پایداری حرارتی نانوالیاف بعد



شکل ۸- نمودار TGA نانوالیاف Starch/PVA قبل و بعد از شبکه ای شدن با گرما، جنیپین، سیتریک اسید محلول در آب، سیتریک اسید محلول در اتیل استات و گلو تار آلدئید

جدول ۲- دمای ۵۰٪ کاهش وزنی نانوالیاف Starch/PVA قبل و بعد از شبکه ای شدن

ردیف	کد	نمونه	دمای 50 درصد کاهش وزنی (°C) (T _{50%})
1	Starch/PVA	نانوالیاف Starch/PVA	323
2	Starch/PVA (H)	نانوالیاف Starch/PVA شبکه ای شده به روش گرمایی	349
3	Starch/PVA (GN)	نانوالیاف Starch/PVA شبکه ای شده با جنیپین	368
4	Starch/PVA (CA1)	نانوالیاف Starch/PVA شبکه ای شده با سیتریک اسید و آب	226
5	Starch/PVA (CA2)	نانوالیاف Starch/PVA شبکه ای شده با سیتریک اسید و اتیل استات	254
6	Starch/PVA (GA)	نانوالیاف Starch/PVA شبکه ای شده با گلوکارآلدهید	389

که نانوالیاف Starch/PVA(GA) با ساختار شبکه ای با موفقیت آماده سازی شده و نمونه های دارای اتصالات عرضی به طور کامل در آب نامحلول هستند.

۴- نتیجه گیری

هدف از این مطالعه تولید نانوالیاف Starch/PVA به روش الکتروریسی می باشد که فرایند شبکه ای کردن آن با عواملی مانند گرما، جنیپین، سیتریک اسید و گلوکارآلدهید مورد بررسی قرار گرفت. بررسی خواص ریخت شناسی به وسیله SEM نشان داد که نانوالیاف با ساختار یکنواخت و بدون نقص تولید شده و با افزایش نشاسته، کاهش قطر نانوالیاف (75 ± 15 nm) قابل مشاهده است. نتایج FTIR و WAXD نشان دهنده برهمکنش موثر نشاسته و پلی وینیل الکل و شبکه ای شدن ساختار نانوالیاف می باشد. بررسی پایداری حرارتی (TGA) و انحلال پذیری نانوالیاف در معرض هریک از عوامل شبکه ای کننده نشان داد ایجاد اتصالات عرضی با گرما، جنیپین و گلوکارآلدهید به صورت مطلوبی صورت گرفته است. اما با توجه به کاربرد این نانو الیاف در محیط های آبی ممکن است پایداری نانوالیاف شبکه ای شده با گرما و جنیپین به اندازه کافی نباشد تا بتواند چند روز در محلول PBS بدون تغییر ساختاری باقی بماند. در آزمون انحلال پذیری نانوالیاف شبکه ای شده با گلوکارآلدهید Starch/PVA (GA)، تورم در نانو الیاف مشاهده می شود، اما شبکه ای کردن از حل شدن آن جلوگیری کرده است. بنابراین گلوکارآلدهید عامل شبکه ای کننده مناسب تری جهت ادامه این کار تحقیقاتی می باشد.

۵- منابع

- [1] Rivero G, Ana A, et al, Nanocomposite electrospun micro/nanofibers for biomedical applications, *Materials for Biomedical Engineering: Biopolymer Fibers*, 2019 (89-126).
- [2] Wang Ch, Wang Ju, et al, Fabrication of Electrospun Polymer Nanofibers with Diverse Morphologies, *Molecules* 2019, 24, 834.
- [3] Gizaw M, Thompson J, et al, Electrospun Fibers as a Dressing Material for Drug and Biological Agent Delivery in Wound Healing Applications, *Bioengineering* 2018, 5, 9.
- [4] Haider A, et al, A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology, *Arabian Journal of Chemistry*, 2015. 11.015.
- [5] Liu M, Duan X, et al, Electrospun nanofibers for wound healing, *Materials Science & Engineering C*, 2017.03.034.
- [6] Lipo L.S, Rahman M, Electrospinning and Electrospun Nanofibers, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2016, 6, 45-50.
- [7] Kong B, et al, Tailoring micro/nanofibers for biomedical applications, *Bioactive Materials* 19 (2023) 328–347.
- [8] Adamu B.F, et al, A review of medicinal plant-based bioactive electrospun nanofibrous wound dressings, *Materials & Design* 209 (2021) 109942.
- [9] Kamoun E.A, et al, Recent advances in PVA-polysaccharide based hydrogels and electrospun nanofibers in biomedical applications: A review, *International Journal of Biological Macromolecules* 187 (2021) 755–768.
- [10] Ahmed A, et al, In-vitro and in-vivo study of superabsorbent PVA/Starch/g-C₃N₄/Ag@TiONPs hydrogel membranes for wound dressing, *European Polymer Journal* 130 (2020) 109650.
- [11] Waghmare V.S, et al, Starch based nanofibrous scaffolds for wound healing applications, *Bioactive Materials* xxx (2017) 1-12.
- [12] Das A, et al, Optimality of poly-vinyl alcohol/starch/glycerol/citric acid in wound dressing applicable composite films, *International Journal of Biological Macromolecules* 155 (2020) 260–272.
- [13] Rabiou Salihu R, et al, Catalyst-Free Crosslinking Modification of Nata-De-Co-co-Based Bacterial Cellulose Nano, *research square*, 2021, 10.21203.
- [14] Nataraj D, et al, Crosslinking electrospun poly (vinyl) alcohol fibers with citric acid to impart aqueous stability for medical applications, *European Polymer Journal* 124 (2020) 109484.
- [15] L. Wen L, et al, Design of multifunctional food packaging films based on carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol crosslinked network by using citric acid as crosslinker, *Polymer* 230 (2021) 124048.
- [16] Salihu R, et al, Citric acid: A green cross-linker of biomaterials for biomedical applications, *European Polymer Journal* 146 (2021) 110271.
- [17] Truong Y.B, et al, Functional Cross-Linked Electrospun Polyvinyl Alcohol Membranes and Their Potential Applications, *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 1700024.
- [18] Merk M, et al, 3D PCL/Gelatin/Genipin Nanofiber Sponge as Scaffold for Regenerative Medicine, *Materials* 2021, 14, 2006.
- [19] Ching K.Y, et al, Genipin crosslinked chitosan/PEO nanofibrous scaffolds exhibiting an improved microenvironment for the regeneration of articular cartilage, *Journal of Biomaterials Applications*, 2021, 1-14.
- [20] Frohbergh M.E, et al, Electrospun hydroxyapatite-containing chitosan nanofibers crosslinked with genipin for bone tissue engineering, *Biomaterials* 33 (2012) 9167-9178.
- [21] Aramwit P, et al. Formulation and characterization of silk sericin–PVA scaffold crosslinked with genipin, *international Journal of Biological Macromolecules* 47 (2010) 668–675.
- [22] Destaye A.G, et al, Glutaraldehyde Vapor Cross-linked Nanofibrous PVA Mat

with in Situ Formed Silver Nanoparticles, ACS Applied Materials & Interfaces, 2010.10.1021.

[23] Wang W, et al, Effect of Vapor-Phase Glutaraldehyde Crosslinking on Electrospun Starch Fibers, Carbohydrate Polymers, 2015.12.061.

[24] Campiglio Ch.E, et al, Cross-Linking Optimization for Electrospun Gelatin: Challenge of Preserving Fiber Topography polymers 2020, 12,2472.

[25] Marta A. Teixeira M.A, et al, Green Optimization of Glutaraldehyde Vapor-Based Crosslinking on Poly(Vinyl Alcohol)/Cellulose Acetate Electrospun Mats for Applications as Chronic Wound Dressings, Proceedings 2021, 69, 30.

[26] Nasikhudin et al, Stabilization of PVA/Chitosan/TiO₂ Nanofiber Membrane with Heat Treatment and Glutaraldehyde Crosslink, Materials Science and Engineering 367 (2018) 012004.

[27] Long Bi, et al, Effects of different cross-linking conditions on the properties of genipin-cross-linked chitosan/collagen scaffolds for cartilage tissue engineering, J Mater Sci: Mater Med (2011) 22:51–62.

[28] Kong L, Ziegler G.R, Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter, Carbohydrate Polymers 92 (2013) 1416–1422.

[29] Yang Sh, Zhang X, Zhang D, Electrospun Chitosan/Poly (Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Nanofibrous Membrane with Ciprofloxacin Antibiotic Drug for Potential Wound Dressing Application, Int. J. Mol. Sci. 2019, 20, 4395.