

بررسی امکان تولید نانوالیاف از سدیم آلژینات به روش الکتروریسی و اثر کمک حلال‌های مختلف بر افزایش قابلیت الکتروریسی آن



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیستم، شماره ۵، صفحه ۴۳۷-۴۳۶
ISSN : 1016-3255

سمیه صفی، مهران غیائی*، محمد مرشد، سید عبدالکریم حسینی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۸۵/۱۲/۲۸، پذیرش: ۸۶/۵/۲۷

چکیده

در سال‌های اخیر، الکتروریسی به عنوان فنی ساده و مؤثر برای تولید الیاف پلیمری بسیار ظریف و ممتد با قطری در حدود چند صد نانومتر مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، با توجه به مزایا و خواص زیستی مطلوب زیست پلیمر طبیعی آلژینات و مزیت‌های مضاعف نانولیف تولید شده از آن، امکان الکتروریسی این زیست پلیمر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نه تنها محلول سدیم آلژینات در آب، از راه فن الکتروریسی قابل ریسیدن نیست، بلکه اضافه کردن افزودنی‌های مناسب نظیر مواد فعال سطحی و حلال‌های آلی به محلول سدیم آلژینات نیز اثر قابل توجهی بر افزایش قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری ندارد. استفاده از نمک چهارتایی آمونیوم آلژینات یا آلژینیک اسید به جای سدیم آلژینات نیز در افزایش انحلال پذیری پلیمر در حلال‌های آلی و بهبود قابلیت الکتروریسی آن مؤثر نبود. اما، با افزودن غلظت‌های مختلف پلیمر مصنوعی پلی اتیلن اکسید (PEO) به محلول آبی سدیم آلژینات، الکتروریسی مخلوط پلیمری به طور موفقیت‌آمیز انجام شد. با کمک تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ساختار و توزیع قطری الیاف الکتروریسی شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف‌سنجی زیرقرمز، مؤید برهم‌کنش ضعیف بین پلیمری (نظیر پیوند هیدروژنی) ما بین گروه‌های هیدروکسیل سدیم آلژینات و اکسیژن اتری در زنجیر پلیمری PEO بود. نتایج گرانروی سنجی محلول‌های پلیمری نیز حاکی از آن است که قابلیت الکتروریسی و شکل‌شناسی نانو الیاف، به شدت به گرانروی محلول و در نتیجه به نسبت سدیم آلژینات به PEO وابسته است.

واژه‌های کلیدی

سدیم آلژینات،
الکتروریسی، نانو الیاف،
پلی اتیلن اکسید،
مخلوط پلیمر

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mghiacy@cc.iut.ac.ir

The Study on Electrospinning of Nanofibers from Sodium Alginate and the Effects of Different Co-solvents on Electrospinning of Polymer Solution

S. Safi, M. Ghiacy*, M. Morshed and A.K. Hosseni
Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156, Isfahan, Iran

Abstract

In the past decade, electrospinning as a facile and effective means in producing nanofibers with diameters ranging from microns down to a few nanometers has been developed and considered important. In this work, electrospinning of an interesting natural biopolymer, sodium alginate, has been investigated. The results showed that water solution of sodium alginate cannot be electrospun into nanofibers. Moreover, using different organic solvents and surfactants did not help the spinnability of the polymer solution. To improve the solubility of the polymer in organic solvents, we used ammonium alginate or alginic acid instead of sodium alginate, but the results were not satisfactory. However, we were able to electrospin the sodium alginate from aqueous solution by blending it with a synthetic polymer, poly(ethylene oxide) (PEO). The type of interactions between sodium alginate and PEO was examined by FTIR. The morphology and diameter of the electrospun fibers were observed and determined by using an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). The measurement of solution properties such as viscosity showed a strong dependence of spinnability and fiber morphology on solution viscosity and thus on alginate-to-PEO blend ratios.

Key Words

sodium alginate,
electrospinning, nanofibers,
poly(ethylene oxide),
polymer blend

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mghiacy@cc.iut.ac.ir

مقدمه

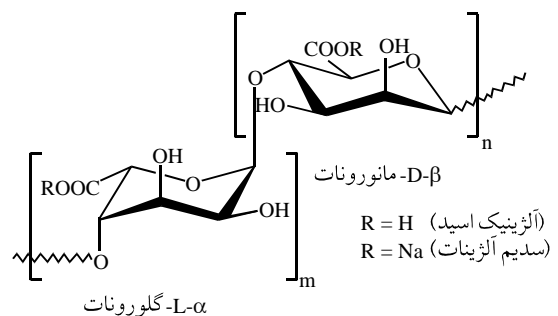
آلزینات پلی ساکاریدی خطی است که معمولاً از جلبک‌های دریایی قهوه‌ای استخراج می‌شود و از دو واحد مونومری $D-\beta$ مانورونیک اسید و $L-\alpha$ گلورونیک اسید تشکیل شده است (شکل ۱). یک مولکول آلزینات می‌تواند به عنوان کوپلیمری قطعه‌ای شامل قطعه‌های مانورونیک اسید (MM)، گلورونیک اسید (GG) یا قطعه‌های یک در میان مانورونیک و گلورونیک اسید (MG) مورد توجه قرار گیرد. خواص فیزیکی آلزینات به سهم نسبی این سه نوع قطعه وابسته است. رفتار رئولوژیکی این زیست پلیمر در پراکنش آبکی نیز به وزن مولکولی آن (یعنی طول زنجیر پلیمری)، غلظت پلیمر و نسبت و نحوه آرایش واحدهای مونومری وابسته است و باید برای انتخاب مناسب‌ترین آلزینات برای کاربرد صنعتی، این رفتار شناخته شود [۱-۳].

سدیم آلزینات به عنوان زیست پلیمر پلی الکتروولیت، از نظر صنعتی اهمیت و کاربرد بسیار زیادی دارد و به طور وسیع در وسایل بهداشتی و آرایشی، مواد پزشکی، صنایع دارویی، نساجی، افزودنی‌های غذایی و تولید کاغذ به کار می‌رود [۱،۳]. این پلیمر، مولکول‌های زنجیری بسیار طولی با گروه‌های فعال کربوکسیل دارد که قادرند در امتداد یکدیگر به روشی که مشخصه موادی با قابلیت تشکیل لیف است، هم راستا شوند [۳]. الیاف تولید شده از پلیمر طبیعی آلزینات به روش معمول تریسی، با استحکام و انعطاف پذیری قابل قبول، به شکل پارچه‌های بی‌بافت یا بافته شده در کاربردهای خاص نظیر منسوجات پزشکی استفاده می‌شوند [۲]. زخم پوش‌های تولید شده از آلزینات، بسیار جاذب رطوبت، سازگار با بدن و زیست تخریب هستند که با جذب ترشحات زخم و تولید ژل، مانع از درگیری و چسبیدن لیف به زخم و ایجاد ناراحتی برای بیمار در طول برداشتن باند از روی جراحت یا سوختگی‌های بزرگ می‌شوند. همچنین، ژل تشکیل شده در سطح پوشش، مانع از خشک شدن سطح زخم شده و به طور فیزیولوژیکی با مرطوب نگه داشتن سطح زخم، سرعت بهبود و ترمیم زخم‌های پوستی را افزایش می‌دهد [۴،۵].

در دهه گذشته، الکترووریسی به عنوان ابزاری آسان و مؤثر برای تولید الیاف بسیار ظریف و ممتد با قطری در حدود چند میکرومتر تا چند نانومتر مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند شامل کاربرد میدان الکتریکی برای تبدیل محلول یا مذاب پلیمر به لیف است. با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به محلول پلیمری، قطره ایجاد شده در نوک سوزن سرنگ، شدیداً شارژ می‌شود و دافعه الکتریکی بین بارهای ایجاد شده در سطح قطره و جاذبه میان بارهای سطحی و بار الکترومخالف باعث ایجاد نیرویی در جهت مخالف نیروی کشش سطحی می‌شود. با افزایش شدت میدان الکتریکی و ایجاد توازن بین نیروهای دافعه به وجود آمده در سطح قطره، سطح کروی مایع معلق در انتهای نازل موین، به شکل مخروطی که به مخروط تیلور معروف است، کش می‌آید. در نهایت پس از رسیدن به ولتاژ بحرانی و غلبه نیروهای الکتروستاتیکی بر کشش سطحی قطره، جریانی سریع و پایدار از نوک این مخروط خارج می‌شود. محلول‌های با گرانیوی $1-20 \text{ Ps}$ می‌توانند در اثر نیروهای الکتروستاتیکی ناشی از میدان الکتریکی با ولتاژ زیاد، به شکل یک شبکه به هم پیوسته از الیاف بسیار ظریف، روی صفحه جمع کننده فلزی جمع‌آوری شوند [۶-۸].

به دلیل نسبت طول به قطر و مساحت سطحی بسیار زیاد، نانوالیاف الکترووریسی شده به طور بالقوه برای محدوده وسیعی از کاربردها مفید هستند [۶،۷]. این فن در سال‌های اخیر در زمینه‌های پزشکی نظیر تولید زخم پوش‌ها [۹]، سامانه‌های انتقال دارو در بدن [۱۰] و به ویژه داربست‌های مهندسی بافت [۱۱،۱۲] بسیار کارآمد بوده است. در تولید منسوجات پزشکی، زیست پلیمرهای طبیعی نظیر آلزینات در مقایسه با پلیمرهای مصنوعی به دلیل سازگاری بهتر با بدن اهمیت زیادی دارند، اما تبدیل زیست پلیمرهای طبیعی به نانوالیاف از راه الکترووریسی، معمولاً مشکل‌تر از پلیمرهای مصنوعی است و اغلب تحقیقات رایج نیز روی الکترووریسی پلیمرهای مصنوعی و تعداد محدودی از زیست پلیمرهای پلی الکتروولیت متمرکز شده است. در ادامه به برخی از تحقیقات انجام شده در مورد الکترووریسی برخی زیست پلیمرهای طبیعی مفید اشاره می‌شود.

هانگ و همکاران [۱۳] موفق شدند برای اولین بار، زیست پلیمر ژلاتین را الکترووریسی کنند و ارتباط بین خواص مکانیکی و غلظت جرمی غشاهای نانولیف حاصل را بررسی کنند. در همین راستا، ژانگ و همکاران [۱۴] نیز علاوه بر الکترووریسی موفقیت‌آمیز زیست پلیمر ژلاتین با استفاده از حلال آلی TFE (۲،۲،۲-تری‌فلوئورواتانول)، موفق به الکترووریسی مخلوط ژلاتین و پلی کاپرولاکتون (PCL) و تولید داربست لیفی شدند که به طور بالقوه برای کاربردهای متنوع در زمینه زیست پزشکی مفید است. مین و همکاران [۱۵] نانوالیاف کیتین را با



شکل ۱- ساختار شیمیایی پلیمر سدیم آلزینات [۵].

تجاری SatilgineTMUH8USP و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰۰ دالتون از شرکت فرانسوی Degussa خریداری و استفاده شد. پلی اتیلن اکسید با $\bar{M}_w = 3 \times 10^5$ g/mol از شرکت آمریکایی Sigma-Aldrich تهیه شد. ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید با $\bar{M}_w = 364/46$ g/mol (CMC < 0)، از شرکت Merck آلمان خریداری شد. تترامتیل آمونیوم کلرید با $\bar{M}_w = 109/60$ g/mol، ساخت شرکت Roth آلمان به منظور تبدیل ساختار سدیم آلزینات به نمک چهارتایی آمونیوم آلزینات مورد استفاده قرار گرفت. از حلال های آلی مختلف نظیر اتانول، متانول، استون، استونیتریل، دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید ساخت شرکت Merck آلمان نیز استفاده شد. آب دو بار تقطیر شده نیز به منظور حل کردن پلیمرها به کار گرفته شد.

دستگاه ها

دستگاه الکترووریسی مورد استفاده شامل پمپ سرنگ به منظور کنترل جریان محلول پلیمری، منبع تغذیه مستقیم با توان ایجاد اختلاف پتانسیل تا ۲۰ kV، ورقه های آلومینیومی به عنوان جمع کننده الیاف و سرنگ ۱ mL دارای سوزنی با قطر خارجی ۰/۷ mm (گیج ۲۲) و نوک صاف، به عنوان ریسنده است. شکل شناسی و قطر نانوالیاف با کمک میکروسکوپ الکترون پویشی Philips SEM XL-۳۰، ساخت هلند و میکروسکوپ نوری موتیک مجهز به نرم افزار موتیک مشاهده و اندازه گیری شد. ابتدا به وسیله SEM در بزرگ نمایی ۶۰۰۰ برابر از نانوالیاف عکس برداری شد و سپس، با موتیک در بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر، قطر ۱۰۰ لیف اندازه گیری و میانگین آنها به عنوان قطر نهایی الیاف در نظر گرفته شد. به منظور مطالعه و بررسی رفتار رئولوژیکی محلول های پلیمری مورد استفاده، گرانروی برشی به عنوان تابعی از سرعت برش، به وسیله گرانروی سنج چرخشی Haake، نوع RV۱۲ و حسگر سیلندری دو محوری مدل NV اندازه گیری شد. همچنین، با کمک دستگاه FTIR Bomeh MB-series ۱۰۰، ساخت کانادا نحوه برهم کنش پلیمرها در مخلوط های پلیمری به کار رفته در بخش مخلوط ریزی بررسی شد.

روش ها

تهیه محلول های پلیمری برای الکترووریسی

در ابتدا محلول سدیم آلزینات با غلظت های ۱-۳ درصد وزنی، به کمک حل کردن پودر پلیمر در آب دو بار تقطیر شده، در دمای محیط و با هم زدن در سرعت زیاد به مدت ۳-۴ h تهیه و الکترووریسی شد. سرعت و نحوه هم زدن در تهیه محلول تا حد زیادی اهمیت دارد. در حقیقت، هدف اصلی در مخلوط کردن با نیروی برشی زیاد، جلوگیری از

استفاده از حلال آلی ۳،۳،۱،۱،۱-هگزافلورو-۲-پروپانول (HFIP) الکترووریسی کرده اند. همچنین اکاوا و همکاران [۱۶] اثر حلال ریسندگی و غلظت کیتوسان را روی شکل شناسی نانوالیاف حاصل از الکترووریسی، مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. آنها برای بهبود قابلیت الکترووریسی کیتوسان، از مخلوط کیتوسان- پلی وینیل الکل (PVA) نیز استفاده کردند و نتایج جالب توجهی به دست آوردند. نانوالیاف کیتوسان- پلی اتیلن اکسید (PEO) نیز توسط باتارای و همکاران [۱۷] به طور موفقیت آمیز الکترووریسی شد.

در پژوهشی دیگر، ندویچ و همکاران [۱۷] دریافتند که نیروهای الکترواستاتیکی اعمال شده به محلول پلیمری سدیم آلزینات، منجر به قطره شدن جریان مایع در نوک سوزن و ایجاد جریانی شارژ شده از قطره های کوچک پلیمری می شود و از این روش در تولید ریزدانه های آلزینات مورد مصرف در صنایع غذایی استفاده کردند. میورا و همکاران [۱۸] نیز پژوهش ها و مطالعاتی روی خواص فیزیکی، رفتار ویسکوالاستیک و خواص گرمایی فیلم حاصل از مخلوط سدیم آلزینات- پلی وینیل الکل انجام داده اند. همچنین، سایکارا و همکاران [۱۹] مخلوطی از پلی اتیلن اکسید و سدیم آلزینات را به روش قالب گیری محلول تهیه و به روش های مختلف، قابلیت اختلاط و امتزاج این دو پلیمر و خواص مخلوط نهایی را مطالعه و بررسی کرده اند، اما با وجود مزایای زیست پلیمر مفید آلزینات و مزیت های مضاعف نانوالیاف تولید شده از آن، در مقالات موجود، هیچ گزارشی مبنی بر الکترووریسی این زیست پلیمر یافت نشد. بنابراین در این مقاله، امکان الکترووریسی این زیست پلیمر در دو بخش بررسی شد. در بخش اول، الکترووریسی محلول سدیم آلزینات در آب و اثر برخی افزودنی های مناسب نظیر مواد فعال سطحی و حلال های آلی بر قابلیت الکترووریسی این محلول پلیمری بررسی گردید. همچنین، به جای سدیم آلزینات از نمک چهارتایی آمونیوم آلزینات و آلزینیک اسید (طی دو مرحله جداگانه) نیز استفاده شد. در بخش دوم، به منظور افزایش قابلیت الکترووریسی ضعیف زیست پلیمر آلزینات، پلیمر مصنوعی پلی اتیلن اکسید، با نسبت های جرمی و غلظت های مختلف به محلول سدیم آلزینات اضافه شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، پلیمر سدیم آلزینات تجاری با گرانروی ۷۰۰-۹۰۰ cPS و pH=۶-۷/۵، با نام تجاری CecalgunTMS۱۳۰۰ و آلزینیک اسید با نام

جدول ۱- بیشترین مقدار پذیرش حلال آلی به وسیله محلول سدیم آلزینات [۱].

نوع محلول سدیم آلزینات	اتانول (%)	متانول (%)	استون (%)	استونیتریل (%)	دی متیل فرمامید (%)	دی متیل سولفو کسید (%)
محلول ۱ درصد با گرانیوی زیاد	۲۰	۲۰	۱۰	۴۰	۲۰	۲۰
محلول ۲ درصد با گرانیوی زیاد	۲۰	۲۰	۱۰	۳۵	۲۰	۲۰

حجمی ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰ و ۳۰/۷۰ با هم مخلوط شدند و قابلیت الکترووریسی آنها مورد آزمایش قرار گرفت.

نتایج و بحث

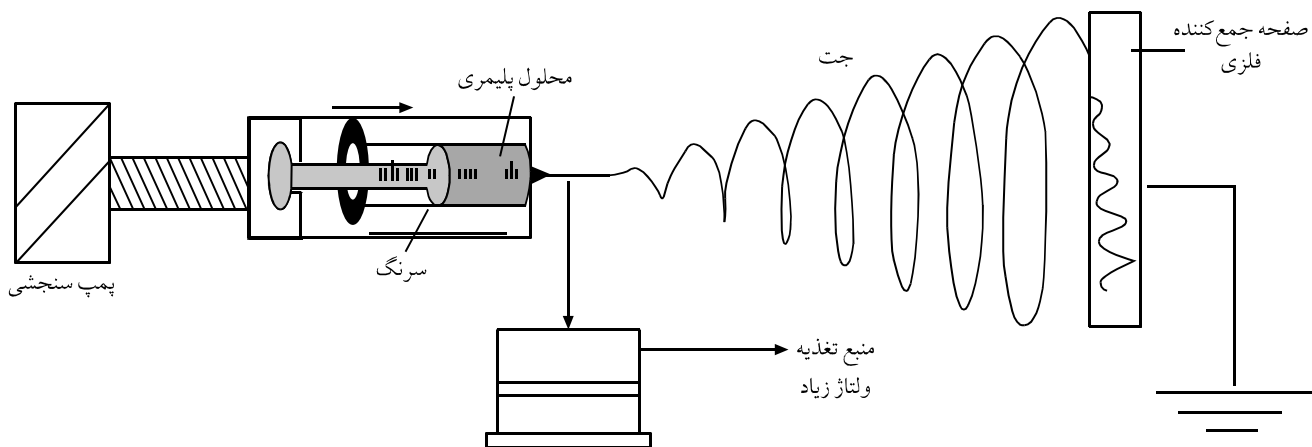
الکترووریسی محلول سدیم آلزینات در آب

در مرحله الکترووریسی، محلول پلیمری تهیه شده درون سرنگی ریخته شد. سوزن سرنگ به قطب مثبت و صفحه جمع کننده آلومینیومی به جای اتصال به زمین، به قطب منفی متصل گردید و الکترووریسی در حالت افقی انجام شد. با اتصال صفحه آلومینیومی به قطب منفی، امکان افزایش مداوم نیروهای الکتروستاتیکی حاصل از میدان الکتریکی ایجاد شده بین دو قطب و به عبارتی نیروهای جلوبرنده و کشنده الیاف به وجود می‌آید. برای داشتن جریان خروجی ثابت و پایدار، سرنگ حاوی محلول پلیمری روی پمپ قرار داده شد. نمایی از دستگاه الکترووریسی و فرایند تهیه نانو الیاف در شکل ۲ ارائه شده است.

نتایج الکترووریسی نشان می‌دهند که با وجود انحلال پذیری سریع و آسان سدیم آلزینات در آب، محلول حاصل از راه فن الکترووریسی قابل ریسیدن نیست. چنین به نظر می‌رسد که محلول سدیم آلزینات با غلظت پلیمری برابر یا کمتر از ۲ درصد، دارای مقدار ماده پلیمری کافی برای

چسبیدن ذرات به همدیگر و توده شدن آنهاست. پس از آن، محلول‌های حاوی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد (v/v) ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بر مید با محلول سدیم آلزینات مخلوط و هم‌زمان با افزایش نسبت ماده فعال سطحی، غلظت سدیم آلزینات در آب، به ترتیب از ۲ درصد به ۲/۰۵، ۲/۱ و ۲/۲ درصد (w/v) افزایش داده شد. در مرحله بعد، با افزودن مقادیری از حلال‌های آلی قابل اختلاط با آب به محلول پلیمری سدیم آلزینات (طبق جدول ۱)، قابلیت الکترووریسی محلول پلیمری در این حلال‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با کمک نمک تترامتیل آمونیوم کلرید تلاش شد تا ساختار سدیم آلزینات به نمک چهارتایی آمونیوم آلزینات تبدیل شود تا بدین وسیله، انحلال پذیری پلیمر در حلال‌های آلی افزایش یابد. در همین راستا، پودر آلزینیک اسید نیز تهیه و با کمک حلال‌های آلی مختلف، مقدار انحلال پذیری آن بررسی شد.

در بخش دوم، مخلوط سدیم آلزینات - پلی اتیلن اکسید (PEO) الکترووریسی شد. در ابتدا، محلول‌های پلی اتیلن اکسید با غلظت‌های (w/v) ۴ تا ۱۳ درصد، از طریق حل کردن پلیمر در آب دو بار تقطیر شده در دمای محیط و با هم زدن مداوم به مدت ۳-۴ h تهیه شد. پس از تعیین محدوده غلظت مناسب برای الکترووریسی محلول پلی اتیلن اکسید خالص، محلول‌های PEO با غلظت‌های ۶، ۷ و ۸ درصد (به طور جداگانه) و محلول سدیم آلزینات (با غلظت ۲ درصد) با نسبت‌های



شکل ۲- نمایی از دستگاه الکترووریسی و فرایند تهیه نانو الیاف.

تشکیل لیف نیست، زیرا به جای تشکیل جت پایدار و تولید لیف، محلول پلیمری، به شکل قطره‌های بسیار ریز از نوک سوزن افشاند و روی صفحه جمع‌کننده پاشیده می‌شد. محلول سدیم آلزینات با غلظت پلیمری ۳ درصد نیز قابل رسیدن نبود، زیرا گرانیوی زیاد محلول، مانع از ایجاد جریان پایدار و مداوم محلول پلیمری از نوک موین سوزن شده و به این دلیل، قطره‌های پلیمری به سختی از نوک سوزن جدا و به سمت صفحه جمع‌کننده پرتاب می‌شدند. گرانیوی ذاتی، خصوصیتی ویژه از یک درشت مولکول منفرد در حلال است که در اصل به وزن مولکولی، سختی زنجیر و کیفیت حلال بستگی دارد [۱].

چنین به نظر می‌رسد که در پلی‌الکترولیت‌های آنیونی، دافعه الکتروستاتیکی درون زنجیری و پراکنده‌سازی بسیار زیاد انرژی باعث افزایش شکل‌های ماریچی زنجیر پلیمر می‌شود. به دلیل وجود چنین ساختاری، گرانیوی ذاتی پلی‌الکترولیت می‌تواند بسیار بیشتر از یک درشت مولکول میله‌ای شکل خنثی با اندازه برابر باشد [۲۰، ۲۱].

باتارای و همکاران [۱۱] در تحقیقات خود روی قابلیت الکتروروسی محلول کیتوسان در استیک اسید به نتایج مشابهی رسیدند و اعلام کردند که محلول‌های کیتوسان با غلظت پلیمری برابر یا کمتر از ۲ درصد، به دلیل غلظت کم پلیمر و محلول‌های با غلظت بیش از ۲ درصد کیتوسان به دلیل داشتن گرانیوی بسیار زیاد، قابل الکتروروسی نیستند و قابلیت رسیدگی و شکل‌شناسی لیف به شدت به گرانیوی محلول و غلظت پلیمر وابسته است.

ندویچ و همکاران [۱۷] نیز دریافتند که نیروهای الکتروستاتیکی اعمال شده به محلول پلیمری سدیم آلزینات، منجر به قطره‌قطره شدن جریان مایع در نوک سوزن و ایجاد جریانی شارژ شده از قطره‌های کوچک پلیمری می‌شود (مشابه آن‌چه برای محلول سدیم آلزینات در این آزمایش اتفاق افتاد). اما، دلیلی برای این رفتار آلزینات ذکر نکردند.

هانگ و همکاران [۱۳] در پژوهش‌های خود روی الکتروروسی زیست‌پلیمر پلی‌الکترولیت ژلاتین، زیست‌پلیمری که خواص و ساختار تقریباً مشابهی با آلزینات دارد، دریافتند که با وجود انحلال‌پذیری بسیار زیاد ژلاتین در آب، محلول آبی ژلاتین نیز از طریق فن الکتروروسی، قابل رسیدن نیست. دلایل ذکر شده توسط این پژوهشگران در مورد عدم قابلیت الکتروروسی ژلاتین ایده‌هایی در اختیار مولفان گذاشت.

عدم قابلیت الکتروروسی محلول سدیم آلزینات در آب را می‌توان مشابه ژلاتین به خواص پلی‌الکترولیت این پلیمر نسبت داد [۱۳]. برخلاف پلیمرهای مصنوعی که عموماً غیریونی هستند و می‌توانند در حلال‌های آلی از راه برهم‌کنش بین حل‌شونده و حلال، حل شوند، زیست‌پلیمر طبیعی سدیم آلزینات، پلی‌الکترولیتی آنیونی است که

گروه‌های یون‌شونده زیادی دارد.

در اثر یون شدن گروه‌های فعال کربوکسیل و هیدروکسیل در مجاورت آب در محلول، پلی‌یونی به وجود می‌آید که دارای بار منفی زیادی است و می‌تواند با بسیاری از یون‌های با بار مخالف همراه شود. افزون بر این، قابلیت ژل شدن این زیست‌پلیمر، منجر به تشکیل شبکه درشت مولکولی سه‌بعدی می‌شود که تحرک زنجیرهای پلیمر را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. در حقیقت، با افزایش چگالی بار درشت‌یون در اثر یون شدن گروه‌های فعال روی زنجیر پلیمری، پیوندهای هیدروژنی و یونی قوی بین گروه‌های موجود روی زنجیرهای پلیمری سدیم آلزینات و بین پلیمر - حلال (آب) تشکیل می‌شود که نه تنها باعث کاهش تحرک زنجیرهای مولکولی پلیمر می‌گردد، بلکه پیکربندی زنجیرهای پلیمری سدیم آلزینات، از شکل خطی به شکل ماریچ تغییر می‌کند [۲۰، ۲۱]. از طرفی، با به کار بردن ولتاژ زیاد جریان مستقیم (DC) در فرایند الکتروروسی، میدان الکتریکی خارجی قوی ایجاد شده بر تولید بار و حرکت یون‌ها در محلول پلیمری اثر می‌گذارد.

در الکتروروسی محلول‌های پلیمری، درشت‌مولکول‌های ماریچی شکل در محلول، با نیروهای الکتروستاتیکی کشش‌دهنده جت، به شبکه‌های آرایش‌یافته درهم‌درگیری تبدیل می‌شوند که با جامد شدن لیف نیز هم‌چنان باقی می‌مانند [۲۲]. اما، در محلول پلیمری سدیم آلزینات، به دلیل خواص رئولوژیکی ویژه این پلیمر و درگیری فیزیکی و شیمیایی زنجیرهای ماریچی شکل پلیمر درون محلول، جت پلیمری در فرایند الکتروروسی تحت ولتاژ زیاد، پایدار نیست. بنابراین، در این شرایط، محلول پلیمری قابل رسیدن نیست و در اثر اعمال ولتاژ زیاد، به شکل قطره از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع‌کننده پرتاب می‌شود.

به منظور افزایش قابلیت الکتروروسی محلول آبی سدیم آلزینات از ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید استفاده شد. در بخش اول آزمایش‌ها مشاهده شد که با افزایش غلظت پلیمر سدیم آلزینات، گرانیوی محلول به سرعت افزایش می‌یابد. بنابراین، امکان افزایش غلظت پلیمر و الکتروروسی محلول پلیمری سدیم آلزینات وجود ندارد. با افزودن ماده فعال سطحی به محلول سدیم آلزینات، گرانیوی محلول پلیمری کاهش یافت و به این ترتیب هم‌زمان با افزایش مقدار ماده فعال سطحی، غلظت پلیمر در محلول نیز افزایش داده شد [۱، ۲].

باتارای و همکاران [۱۱] نیز در پژوهش‌های خود دریافتند که به دلیل افزایش سریع گرانیوی محلول‌های با غلظت بیش از ۲ درصد پلیمر کیتوسان، محلول کیتوسان خالص در استیک اسید، به طور مستقیم و به

به شکل قطره از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع کننده آلومینیمی پرتاب می‌شوند.

هر چند سدیم آلزینات به آسانی در آب حل می‌شود، اما به نظر می‌رسد که آب، حلال مناسبی برای الکترووریسی این زیست پلیمر نیست. از طرفی، به دلیل این که سدیم آلزینات، نمک آلزینیک اسید است، در حلال‌های آلی نامحلول است و تنها با برخی از حلال‌های آلی تا درصد معینی مخلوط می‌شود [۱، ۲، ۳، ۴].

در این مرحله، ابتدا به منظور افزایش قابلیت الکترووریسی محلول سدیم آلزینات، مقادیری از حلال‌های آلی قابل اختلاط با آب به محلول پلیمری سدیم آلزینات اضافه شد (جدول ۱) و اثر وجود این حلال‌ها، بر قابلیت الکترووریسی این محلول پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر در انتخاب حلال‌های آلی در این مرحله، داشتن ثابت دی‌الکتریک و قطبیت زیاد، امکان دسترسی آسان و تا حد امکان غیرسمی بودن حلال بود.

در این راستا، باتارای و همکاران [۱۱] نیز گزارش کرده‌اند که با افزودن دی‌متیل سولفوکسید (به عنوان کمک حلال) به محلول کیتوسان - پلی اتیلن اکسید در استتیک اسید، ساختار نانوالیاف بهبود می‌یابد. البته پژوهش‌های مشابه دیگری نیز درباره استفاده از کمک حلال‌های قطبی یا ناقطبی، برای بهبود قابلیت الکترووریسی محلول‌های پلیمری ارائه شده است [۱۶، ۲۵].

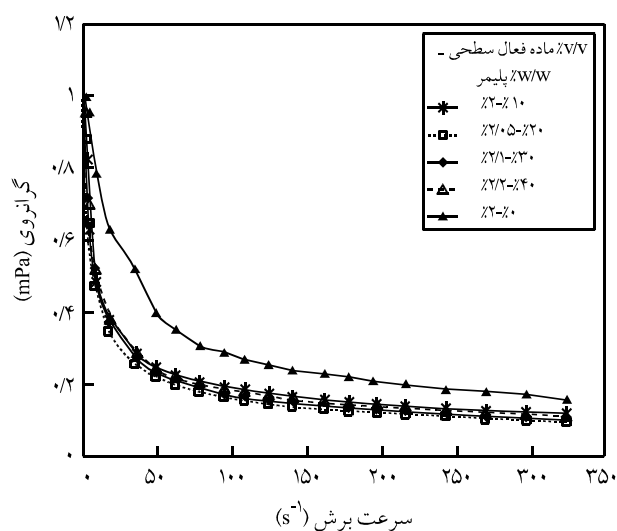
لی و همکاران [۲۵] از دو سامانه مخلوط حلال متیلن کلرید - دی‌متیل فرمامید و متیلن کلرید - تولوئن برای الکترووریسی پلی کاپرولاکتام استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که هر چند دی‌متیل فرمامید (DMF) حلال پلی کاپرولاکتام نیست، اما به دلیل داشتن رفتار پلی‌الکترولیتی در محلول پلیمری و ثابت دی‌الکتریک زیاد، به الکترووریسی و تشکیل نانوالیاف پلی کاپرولاکتام کمک می‌کند. اما، تولوئن بر خلاف DMF، ثابت دی‌الکتریک کمی دارد و گرانیوی محلول را افزایش می‌دهد، بنابراین الکترووریسی امکان‌پذیر نخواهد بود. تولوئن حلال ضعیفی برای پلی کاپرولاکتام است.

نتایج الکترووریسی محلول‌های تهیه شده در این مرحله، حاکی از آن بود که هیچ یک از این محلول‌ها قابلیت الکترووریسی ندارند و بدون این که جت پایداری تشکیل شود، تنها قطره‌های محلول پلیمری از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع کننده آلومینیمی پرتاب می‌شوند. افزودن حلال‌های آلی به محلول آبی سدیم آلزینات باعث افزایش گرانیوی محلول می‌شود [۱]. از آنجا که پیوند بین زنجیرهای مولکولی آلزینات در رقابت با پیوند زنجیر - حلال است، بنابراین کاهش مقدار آب، پیوندهای درون زنجیری را افزایش می‌دهد. همین امر، به تدریج موجب افزایش گرانیوی محلول می‌شود. هر چند با استفاده از

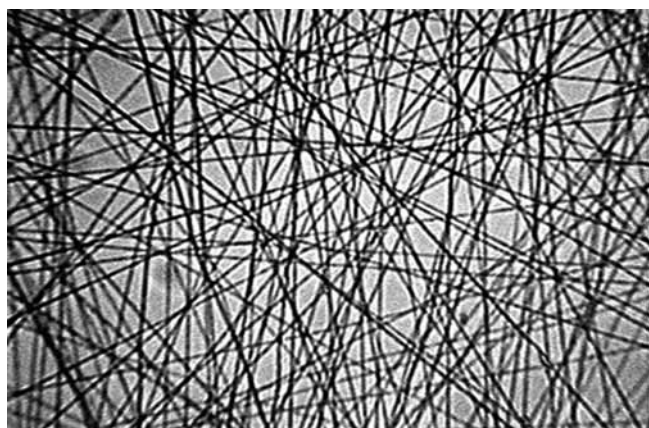
تنهایی نمی‌تواند به شکل نانوالیاف پایدار الکترووریسی شود. آزمایش‌ها نشان داد که با افزودن ماده فعال سطحی به محلول پلیمری، گرانیوی محلول کاهش می‌یابد، بنابراین به طور هم‌زمان می‌توان غلظت کیتوسان را نیز افزایش داد. از این رو، آنها به منظور بهبود ساختار نانوالیاف حاصل از الکترووریسی مخلوط پلیمری کیتوسان - پلی اتیلن اکسید، با استفاده از نوعی ماده فعال سطحی با نام تجاری Triton X-۱۰۰TM، توانستند قابلیت الکترووریسی محلول پلیمری را به طور قابل توجهی بهبود دهند به طوری که ساختار نانوالیاف، از الیاف دانه دار به الیافی با ساختار کاملاً یک دست و فاقد دانه تغییر کرد.

برای مطالعه چگونگی اثر ماده فعال سطحی بر قابلیت الکترووریسی محلول سدیم آلزینات، گرانیوی برشی به عنوان تابعی از سرعت برش برای محلول‌های با نسبت‌های مختلف ماده فعال سطحی - سدیم آلزینات اندازه‌گیری شد. نتیجه کلی این اندازه‌گیری در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی به محلول پلیمری سدیم آلزینات (با غلظت ۲ درصد)، گرانیوی محلول، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. کاهش گرانیوی در اثر افزودن ماده فعال سطحی به محلول پلیمری سدیم آلزینات را می‌توان به تغییر فعل و انفعالات درون مولکولی و بین مولکولی زنجیرهای پلیمری سدیم آلزینات نسبت داد [۲]. نتایج الکترووریسی این محلول‌های پلیمری، حاکی از آن بود که با وجود کاهش گرانیوی محلول در اثر افزودن ماده فعال سطحی و افزایش هم‌زمان غلظت پلیمر در محلول، هیچ یک از این محلول‌ها، قابلیت الکترووریسی ندارند و تنها



شکل ۳- مقایسه نمودارهای گرانیوی برشی - سرعت برش برای محلول‌های ماده فعال سطحی و سدیم آلزینات با نسبت‌های وزنی مختلف.



(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری نانوالیاف الکتروسی شده با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر از محلول با غلظت‌های مختلف PEO: (الف) ۵ درصد، (ب) ۶ درصد.

می‌توانند با اکسیژن اتری در PEO، پیوند هیدروژنی برقرار کنند [۱۹]. بنابراین، PEO به عنوان انتخابی مناسب برای مخلوط کردن با سدیم آلزینات ارزیابی شد. خواص فیلم تهیه شده از مخلوط PEO و سدیم آلزینات، توسط سایکارا و همکاران [۱۹] به روش‌های مختلف بررسی شده است.

در ابتدا، به منظور تعیین محدوده غلظت مناسب محلول PEO برای الکتروسی، محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۴ تا ۱۳ درصد تهیه و الکتروسی شد و با بررسی نتایج، غلظت‌های ۶، ۷ و ۸ درصد وزنی به عنوان غلظت‌های مناسب برای ریسندگی معین گردید.

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در غلظت‌های کمتر از ۶ درصد، نانوالیاف دانه‌دار حاصل شد، اما با افزایش غلظت به ۶ درصد، نانوالیاف فاقد دانه به دست آمد. با افزایش غلظت PEO در محلول تا ۸ درصد، قطر الیاف افزایش یافت و نانوالیاف یکنواخت و فاقد دانه تولید شد. به تدریج، با افزایش غلظت، به دلیل افزایش گرانشی محلول، ایجاد جریان پایدار ریسندگی مشکل شد.

پس از آن، محلول‌های PEO (با غلظت‌های ۶، ۷ و ۸ درصد) و محلول سدیم آلزینات (با غلظت ۲ درصد) با نسبت‌های حجمی مختلف ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰ و ۳۰/۷۰ با هم مخلوط و الکتروسی شدند. به منظور امکان مقایسه نانوالیاف الکتروسی شده، تمام آزمایش‌های الکتروسی در شرایط بهینه شامل ولتاژ ۱۱ kV، فاصله نوک سوزن - صفحه هدف cm ۱۰، سرعت تغذیه ۳ mL/h و در مدت زمان یکسان انجام شد. رابطه بین نسبت حجمی و نسبت وزنی سدیم آلزینات - PEO و مشخصات الیاف الکتروسی شده از مخلوط این پلیمرها با نسبت‌های مختلف، در جدول ۲ آورده شده است.

نتایج حاصل از بررسی تصاویر SEM نانوالیاف (شکل ۵) نشان

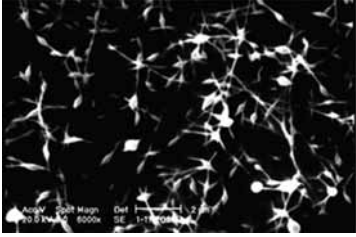
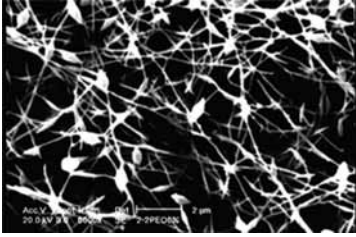
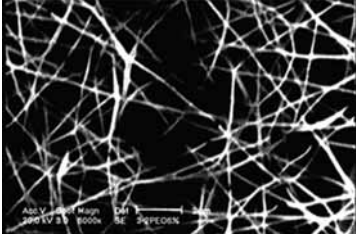
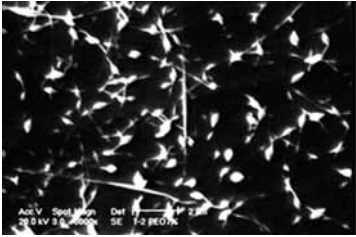
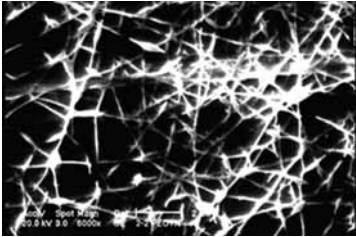
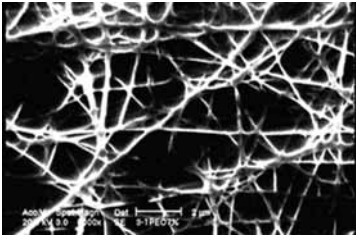
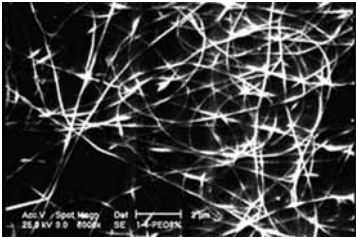
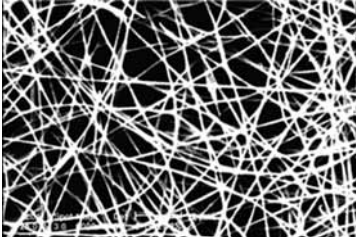
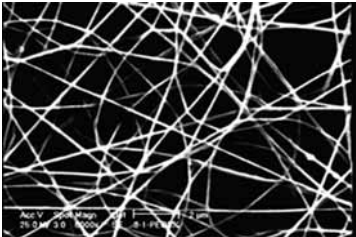
سامانه‌های مخلوط آب - حلال آلی (قابل اختلاط با آب) فعالیت آب کاهش می‌یابد، اما از آن‌جا که سدیم آلزینات در هیچ حلال آلی حل نمی‌شود و تنها قابلیت پذیرش درصد محدودی از حلال آلی را داراست، نمی‌توان درصد حلال آلی نسبت به آب را به مقدار زیادی افزایش داد [۱،۲]. این‌طور به نظر می‌رسد که هنوز آب، نقش عمده‌ای را در حل کردن سدیم آلزینات بر عهده دارد و حلال آلی، در کاهش فعل و انفعالات بین زنجیرهای پلیمری سدیم آلزینات و بین پلیمر - حلال چندان مؤثر نیست. به علاوه، افزایش گرانشی محلول در اثر افزایش حلال آلی باعث می‌شود امکان افزایش غلظت پلیمر در محلول به آسانی میسر نباشد. بنابراین، تلاش شد تا با کمک یک نمک چهارتایی، ساختار سدیم آلزینات به نمک آمونیوم آلزینات تبدیل شود تا شاید بدین وسیله، با افزایش انحلال‌پذیری پلیمر در حلال‌های آلی بتوان غلظت پلیمر در محلول را افزایش داد، اما توفیقی حاصل نشد. همچنین، از پودر آلزینیک اسید به جای سدیم یا آمونیوم آلزینات نیز برای تهیه الیاف آلزینات استفاده شد و انحلال‌پذیری آن در حلال‌های آلی مختلف بررسی شد، اما حلال آلی مناسبی برای حل کردن آلزینیک اسید و الکتروسی آن به دست نیامد. بنابراین، در ادامه سعی شد تا با افزودن پلیمر مصنوعی مناسب به محلول سدیم آلزینات، قابلیت الکتروسی این زیست پلیمر بهبود داده شود.

الکتروسی سامانه مخلوط سدیم آلزینات - پلی اتیلن اکسید

پلی اتیلن اکسید (PEO) پلیمری گرمانرم محلول در آب، زیست تخریب پذیر، زیست سازگار با بدن و ارزان قیمت است. این ویژگی‌ها، منجر به کاربردهای وسیع این پلیمر در زمینه زیست پزشکی شده است. طبق مطالعات کاندو و همکاران، گروه‌های هیدروکسیل روی سدیم آلزینات

جدول ۲- مشخصات الیاف الکترووریسی شده از مخلوط‌های سدیم آلزینات و PEO با نسبت‌های حجمی و وزنی مختلف.

غلظت PEO	نسبت حجمی سدیم آلزینات/PEO	نسبت وزنی سدیم آلزینات/PEO	میانگین قطری الیاف (nm)	توزیع قطری الیاف (nm)	ساختار ظاهری الیاف
%۶	۷۰:۳۰	۸۷/۵:۱۲/۵	۱۰۷۱±۲۱۲۷	۶۶/۳-۱۵۳/۱	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۷۵:۲۵	۷۳۱±۱۷۹۷	۵۶/۱-۸۱/۶	الیاف دانه دار
	۳۰:۷۰	۵۶:۴۴	-	-	قطره و قطعات لیف مانند
%۷	۷۰:۳۰	۸۹:۱۱	۱۱۷۲±۵۴۷۴	۵۶-۲۴۰	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۷۸:۲۲	۸۳۷±۲۲/۹۶	۵۶/۱-۱۳۲/۷	الیاف دانه دار
	۳۰:۷۰	۶۰:۴۰	-	-	قطره و قطعات لیف مانند
%۸	۷۰:۳۰	۹۰:۱۰	۱۰۹۷±۱۲/۳۴	۷۱-۱۲۲	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۸۰:۲۰	۹۹۱±۱۳/۲۱	۷۱-۱۱۲	الیاف فاقد دانه
	۳۰:۷۰	۶۳:۳۷	۸۰/۹±۱۷/۰۴	۷۱/۴-۱۰۲	الیاف دانه دار

نسبت حجمی سدیم آلزینات/PEO			غلظت PEO (%w/v)
۳۰/۷۰	۵۰/۵۰	۷۰/۳۰	
			%۶
			%۷
			%۸

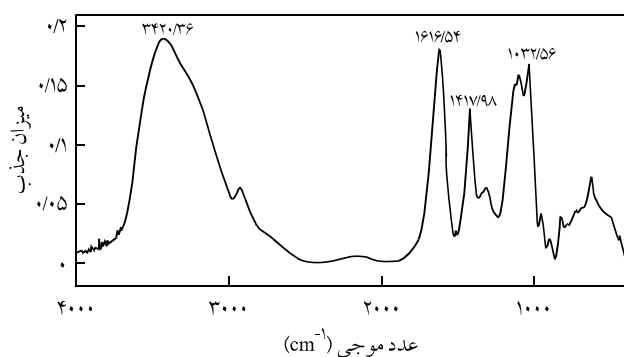
شکل ۵- تصاویر SEM نانو الیاف الکترووریسی شده از مخلوط‌های سدیم آلزینات - پلی اتیلن اکسید.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

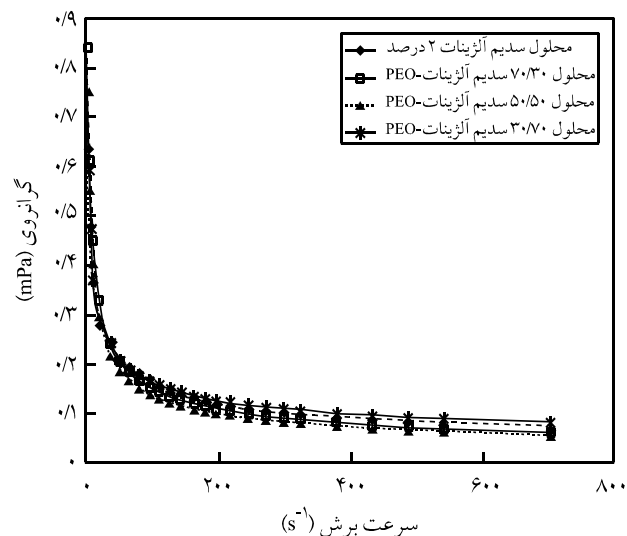
در این پژوهش، طیف سنجی زیرقرمز مخلوط پلیمری به منظور تعیین هر نوع تغییری در نوارهای جذبی نسبت به طیف حاصل از هر یک از پلیمرهای خالص که بتوان به برهم کنش ضعیف بین پلیمرها در مخلوط (نظیر پیوند هیدروژنی) نسبت داد، انجام شد. پیوند هیدروژنی در هر سامانه، بین گروه‌های دهنده و گیرنده پروتون تشکیل می‌شود و تغییر در بسامد جذبی OH آزاد و OH با پیوند هیدروژنی، وسیله‌ای برای اندازه‌گیری قدرت پیوند هیدروژنی است. عواملی مانند فشار حلقه، شکل هندسی مولکول، قدرت اسیدی و بازی نسبی گروه‌های پروتون دهنده و گیرنده روی قدرت پیوند هیدروژنی مؤثر هستند. پیوند هیدروژنی، ثابت نیروی هر دو گروه دهنده و گیرنده پروتون و بسامدهای ارتعاشی کششی و خمشی این گروه‌ها را تغییر می‌دهد، به طوری که نوارهای کششی گروه پروتون دهنده معمولاً به طرف بسامدهای کمتر (طول موج بلندتر) منتقل شده و با افزایش شدت و پهن شدن نوار جذبی همراه است [۲۶].

شکل ۷، طیف FTIR فیلم سدیم آلزینات خالص و نانوالیاف مخلوط سدیم آلزینات - PEO را نشان می‌دهد. برای سدیم آلزینات خالص، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل در ناحیه 3420 cm^{-1} واقع شده است. یادآور می‌شود، نوارهای جذبی واقع در ناحیه 3400 cm^{-1} ، متعلق به همه گروه‌های OH با پیوند هیدروژنی است. نوارهای ظاهر شده در 1417 و 1615 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های کربوکسیل (COO^-) متقارن و نامتقارن است.

طیف‌های FTIR نانوالیاف مخلوط سدیم آلزینات - PEO (شکل ۸)، با نسبت‌های مختلف، نشانگر جابه‌جایی بسامدهای جذب سدیم آلزینات به طرف بسامدهای بیشتر است. همان‌طور که انتظار می‌رود، اگر زنجیرهای PEO بتوانند در بین زنجیرهای سدیم آلزینات نفوذ کنند، از برقراری پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای آلزینات تا



شکل ۷- طیف زیرقرمز سدیم آلزینات خالص.



شکل ۶- گرانروی برشی - سرعت برش مخلوط‌های پلیمری با نسبت‌های حجمی مختلف PEO - سدیم آلزینات.

می‌دهد که بهترین نمونه، نانوالیاف حاصل از الکتروسی مخلوط آلزینات - PEO با غلظت ۸ درصد و نسبت حجمی ۵۰/۵۰ است که ساختاری یکنواخت، بی‌عیب و فاقد دانه، با میانگین قطری $99/1 \text{ nm}$ و توزیع قطری $122-71 \text{ nm}$ دارد.

به منظور بررسی رفتار رئولوژیکی سامانه‌های مخلوط سدیم آلزینات - PEO و نحوه اثر محتوای پلیمر مصنوعی در مخلوط بر گرانروی و قابلیت الکتروسیسی مخلوط سدیم آلزینات، گرانروی برشی به عنوان تابعی از سرعت برش برای مخلوط‌های سدیم آلزینات - PEO با غلظت ۸ درصد به عنوان نمونه، اندازه‌گیری شد (شکل ۶).

نتایج گرانروی سنجی نشان می‌دهد که این مخلوط‌های پلیمری رفتاری کاملاً مشابه با سیالات ویسکوالاستیک دارند، به طوری که در اثر افزایش سرعت برش، گرانروی برشی مخلوط پلیمری به شکل تابع نمایی کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت PEO در مخلوط، گرانروی مخلوط سدیم آلزینات کاهش یافته و شکل شناسی الیاف الکتروسیسی شده، متناسب با کاهش گرانروی مخلوط، از ساختار دانه‌دار و معیوب به ساختاری کاملاً یک دست و فاقد دانه تغییر کرده است.

کاهش گرانروی مخلوط سدیم آلزینات، در اثر افزایش غلظت PEO می‌تواند به تغییر فعل و انفعالات درون مولکولی و بین مولکولی زنجیرهای پلیمر سدیم آلزینات نسبت داد. مولکول‌های PEO، با ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های فعال روی زنجیر پلیمر آلزینات و شکستن اتصالات بین زنجیری و پیوندهای بین گروه‌های OH و COOH- روی زنجیر پلیمری سدیم آلزینات با آب، فعل و انفعالات درون زنجیری را کاهش می‌دهند [۱،۲].

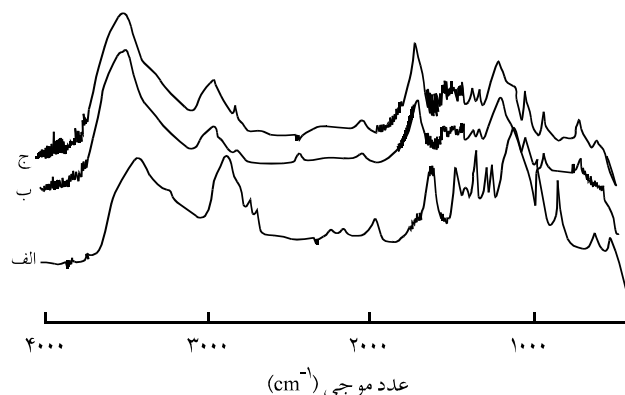
SEM نیز منطبق است.

نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که محلول سدیم آلزینات در آب، از راه فن الکتروریسی قابل رسیدن نیست و افزودن ماده فعال سطحی و حلال آلی نیز اثر قابل توجهی در بهبود قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آلزینات در آب ندارد. همچنین، به منظور افزایش انحلال پذیری پلیمر در حلال‌های آلی و بهبود قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری، به جای سدیم آلزینات از نمک آمونیوم آلزینات و آلزینیک اسید (طی دو مرحله جداگانه) استفاده شد، اما نتایج رضایت بخشی حاصل نشد. سرانجام، با افزودن غلظت‌های مختلف پلیمر مصنوعی پلی اتیلن اکسید (PEO) به محلول آبی سدیم آلزینات، الکتروریسی مخلوط پلیمری به طور موفقیت آمیزی انجام شد و نانوالیافی با ساختار کاملاً یکنواخت و فاقد دانه و قطری در حدود 991 nm از مخلوط سدیم آلزینات (غلظت ۲ درصد) - PEO (غلظت ۸ درصد) با نسبت حجمی ۵۰/۵۰ حاصل شد. مطالعات رئولوژیکی انجام شده روی محلول‌های پلیمری نشان داد که افزایش PEO به محلول سدیم آلزینات منجر به کاهش گرانیروی محلول و افزایش قابلیت الکتروریسی این زیست پلیمر و بهبود شکل شناسی نانوالیاف می‌شود. نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR نیز حاکی از آن بود که برهم کنش ضعیفی بین پلیمرها در مخلوط نظیر پیوند هیدروژنی وجود دارد.

مراجع

- Cottrell I.W. and Kovacs P., *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, Mc Graw-Hill, New York, Chap. 2.1-2.43, 1980.
- Whistler R.L. and Bemiller J.N., *Industrial Gums Polysaccharides and Their Derivatives*, Academic, San Diego, 21-29 and 105-142, 1993.
- Cook J.G., *Handbook of Textile Fibres, Man-Made Fibres*, Woodhead, Merrow, 148-153, 1984.
- Knill C.J., Kennedy J.F., Mistry J., Mirafatab M., Smart G., Grocock M.R. and Williams H.J., Alginate Fibers Modified with Unhydrolysed and Hydrolysed Chitosans for Wound Dressings, *Carbohydr. Polym.*, **55**, 65-76, 2004.
- Horrocks A.R. and Anand S.C., *Handbook of Technical Textiles*, CRC, Woodhead, 37, 2000.
- Huanga Z.M., Zhangb Y.Z., Kotaki M. and Ramakrishna S., A



شکل ۸- طیف زیرقرمز مخلوط آلزینات - پلی اتیلن اکسید با نسبت‌های حجمی مختلف: (الف) ۷۰/۳۰، (ب) ۵۰/۵۰ و (ج) ۳۰/۷۰.

حدودی جلوگیری به عمل می‌آورند. به عبارتی، گروه کربوکسیل در زنجیر، تمایل کمتری به برقراری پیوند هیدروژنی با زنجیر دیگر خواهد داشت. در عوض، زنجیرهای PEO جایگزین گروه‌های کربوکسیل برای ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های OH زنجیر آلزینات می‌شوند. بنابراین، انتظار می‌رود که بسامدهای حرکت‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیل و همچنین حرکت کششی OH به سمت بسامدهای بیشتر جابه‌جا شوند. از آن‌جا که جابه‌جایی در افزایش بسامد جذب گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در طیف ۲، حداکثر است. بنابراین شاید بتوان مطرح کرد که نسبت ۵۰/۵۰ بهترین شرایط برای الکتروریسی این مخلوط باشد که این موضوع با نتایج به دست آمده از

Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253, 2003.

- Salem R.D., *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Hanser Gardner, USA, 226-246, 2001.
- Deitzel J.M., Kleinmeyer J.D., Harris D. and Beck Tan N.C., The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, **42**, 8163-8170, 2001.
- 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.
- Zeng J., Biodegradable Electrospun Fibers for Drug Delivery, *J. Control. Release*, **92**, 227-231, 2003.
- Bhattarai N., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L. and

- Jing X., Electrospun Chitosan-based Nanofibers and Their Cellular Compatibility, *Biomaterials*, **26**, 6176-6184, 2005.
12. Li M., Mondrinos J.M., Gandhia M.R., Kob F.K., Weiss A.S. and Lelkes P.I., Electrospun Protein Fibers as Matrices for Tissue Engineering, *Biomaterials*, **26**, 5999-6008, 2005.
13. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Ramakrishna S. and Lim C.T., Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, **45**, 5361-5368, 2004.
14. Zhang Y., Ouyang H., Lim C.T., Ramakrishna S. and Huang Z.M., Electrospinning of Gelatin Fibers and Gelatin/PCL Composite Fibrous Scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res.*, **72**, 156-165, 2005.
15. Min B.M., Lee S.W., Lim J.N., You Y., Lee T.S., Kang P.H. and Park W.H., Chitin and Chitosan Nanofibers: Electrospinning of Chitin and Deacetylation of Chitin Nanofibers, *Polymer*, **45**, 7137-7142, 2004.
16. Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A. and Yamamoto H., Electrospinning of Chitosan, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1600-1605, 2004.
17. Nedovic A.V., Obradovic B., Leskosek-Cukalovic I., Trifunovic O., Pesic R. and Bugarski B., Electrostatic Generation of Alginate Microbeads Loaded with Brewing Yeast, *Process Biochem.*, **37**, 17-22, 2001.
18. Miura K., Kimura N., Suzuki H., Miyashita Y. and Nishio Y., Thermal and Viscoelastic Properties of Alginate/Poly(vinyl alcohol) Blends Cross-linked with Calcium Tetraborate, *Carbohydr. Polym.*, **39**, 139-144, 1999.
19. Caykara T., Demirci S., Eroglu M.S. and Guven O., Poly(ethylene oxide) and its Blends with Sodium Alginate, *Polymer*, **46**, 10750-10757, 2005.
20. Mancini M., Moresi M. and Sappino F., Rheological Behaviour of Aqueous Dispersions of Algal Sodium Alginates, *J. Food Eng.*, **28**, 283-295, 1996.
21. Windhues T. and Borchard W., Temperature Depending Light Scattering Measurements of Aqueous Gelatin and Alginate Solutions and Their Mixtures, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1219-1227, 2002.
22. Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y. and Sheng J., Study of Morphology of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Mats, *Eur. Polym. J.*, **41**, 423-432, 2005.
23. Wilks E.S., *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2046-2057, 2001.
24. Imeson A., *Thickening and Gelling Agent for Food*, Blackie, New York, Chap. 2, 23-44, 1997.
25. Lee K.H., Kim H.Y., Khil M.S., Ra Y.M. and Lee D.R., Characterization of Nano-structured Poly(ϵ -caprolactone) Nonwoven Mats via Electrospinning, *Polymer*, **44**, 1287-1294, 2003.
26. Silverstein R.M. and Bassler G.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1916 (Translated by Mirmohammad Sadeghi M. and Saeidi M., Persian, Isfahan University, 2002).