

تأثیر پارامترهای محلول بر مورفولوژی و شکل گیری نانوالیاف الکتروریسی صمغ برگ گیاه آزیوش (*Corchorus olitorius L*) - پلی وینیل الکل

سیده زهرا حسینی^۱، سید مهدی جعفری^۲، هدی شهیری طبرستانی^{۳*}، محمد قربانی^۴،
الهام اسدپور^۵

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی علوم و صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

۲- استاد گروه مهندسی صنایع غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

۳- استادیار گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

۴- دانشیار گروه شیمی مواد غذایی، دانشکده صنایع غذایی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گلستان، ایران

۵- عضو هیئت علمی موسسه غیر انتفاعی بهاران، گرگان، گلستان، ایران

(تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۰۱ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۱/۳۱)

چکیده

در پژوهش حاضر صمغ برگ گیاه آزیوش (*Corchorus olitorius L*) برای نخستین بار با کمک روش الکتروریسی در حضور پلی وینیل الکل به صورت نانوالیاف طبیعی مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا اثر نسبت های مختلف اختلاط محلول آبی صمغ آزیوش (G) در غلظت های مختلف (۲، ۵، ۲/۵ و ۳ گرم بر لیتر) با پلی وینیل الکل (P0:G100 و P50:G50، P60:G40، P70:G30) بر ویسکوزیته و هدایت الکتریکی به عنوان اصلی ترین پارامترهای محلول بررسی شد. نتایج نشان داد با افزایش غلظت صمغ و نسبت حجمی پلی وینیل الکل ویسکوزیته افزایش معنی داری یافت ($p < 0.01$). همچنین صرف نظر از میزان غلظت صمغ آزیوش با افزایش نسبت صمغ به پلی وینیل الکل هدایت الکتریکی افزایش معنی داری نشان داد ($p < 0.05$). در بررسی تغییرات تنش برشی - نرخ برشی محلول های صمغ آزیوش و پلی وینیل الکل رفتار سودوپلاستیک تأیید شد. بررسی برازش داده های رئولوژیکی با مدل های هرشل بالکلی، قانون توان و کاسون نشان داد مدل هرشل بالکلی با بیش ترین میزان $R^2/RMSE$ به شکل مطلوبی توصیف کننده رفتار جریان است و مقادیر اندیس جریان و ضریب قوام با مدل مذکور تعیین شدند. پس از الکتروریسی محلول صمغ آزیوش - پلی وینیل الکل در شرایط ثابت دستگاهی (ولتاژ ۱۸ کیلوولت، شدت جریان حجمی ۰/۷ میلی لیتر بر ساعت و فاصله ی سوزن تا صفحه جمع کننده ۱۲ سانتی متر)، با بررسی ریزساختار و بر مبنای مورفولوژی فاقد گویچه فرمولاسیون صمغ آزیوش در غلظت ۲ گرم بر لیتر و نسبت اختلاط ۷۰:۳۰ با پلی وینیل الکل (P70:G30-C2) به عنوان مناسب ترین فرمولاسیون با میانگین قطر نانوالیاف ۹۰ نانومتر انتخاب شد. بر اساس نتایج FTIR افزودن صمغ به پلی وینیل الکل سبب افزایش شدت باندها به دلیل ارتعاشات گلیکوزیدی گروه های کربونیل و هیدروکسیل گردید. همچنین پایداری حرارتی نانوالیاف صمغ گیاه آزیوش در حضور پلی وینیل الکل افزایش یافت.

کلید واژگان: الکتروریسی، نانوالیاف، صمغ گیاه آزیوش (*Corchorus olitorius L*)، ویسکوزیته، هدایت الکتریکی

*مسئول مکاتبات: hoda.shahiri@gau.ac.ir

۱- مقدمه

مقیاس نانومتری به محدوده کوچک‌تر از میکرومتری به‌طور معمول کمتر از ۱۰۰ نانومتر اشاره دارد هر چند در بازه‌های وسیع‌تری از اندازه ذرات در محدوده‌ی ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر نیز گزارش شده است. فناوری نانو با ایجاد ویژگی‌های جدید از مواد و ساختار، بسیاری از جنبه‌های صنعت غذا و کشاورزی را تحت تأثیر قرار داده است. در سال‌های اخیر با پیشرفت این فناوری، تولید الیاف با قطر نانومتری مورد توجه فراوانی قرار گرفته است [۱]. نانوالیاف رشته‌های بسیار باریکی هستند که نسبت طول به قطر بالایی دارند. با کاهش قطر الیاف از میکرومتر به نانومتر، ویژگی کاربردی الیاف افزایش می‌یابد [۲]. از جمله روش‌های تولید نانوالیاف می‌توان به کشش^۱، تولید با قالب^۲، جدایش فازی^۳، خودآرایی^۴ و الکتروریسی^۵ اشاره داشت. در بین روش‌های مذکور روش الکتروریسی به عنوان کارآمدترین روش برای تولید انواع نانوالیاف و میکروالیاف از محلول‌های پلیمری مطرح است [۳، ۴]. در فرایند الکتروریسی از طریق اعمال ولتاژهای الکتریکی بالا بر محلول پلیمری و تبخیر حلال موجود در آن، تولید نانوالیاف صورت می‌گیرد [۵]. تشکیل نانوالیاف به روش الکتروریسی به دلیل مزایایی چون نسبت سطح به حجم بالا، تخلخل زیاد، تولید در حالت غیرتماسی و افزایش عملکرد در مقایسه با سایر فرایندهای تولید مورد مقبولیت قرار گرفته است. به کمک فناوری الکتروریسی انواع بیوپلیمرهای طبیعی از جمله پروتئین‌ها، پلی-ساکاریدها و سایر ترکیبات طبیعی را می‌توان به الیاف با مقیاس نانومتری تبدیل کرد [۳].

در فرایند الکتروریسی سیال پلیمری برای تولید الیاف، در معرض میدان الکتریکی با ولتاژهای خیلی بالا قرار می‌گیرد. سیال باردار تشکیل یک جت سیال می‌دهد که به سمت قطب منفی که یک جمع‌کننده است حرکت می‌کند [۶].

صمغ‌ها گروه وسیعی از پلی‌ساکاریدها هستند که به عنوان منبع جدیدی از پلیمرهای زیستی در تولید نانوالیاف استفاده می‌شوند [۷]. صمغ‌ها بر اساس رفتار الکتروریسی در سه گروه طبقه‌بندی می‌شوند صمغ‌هایی مانند پولولان قادر به تشکیل

الیاف می‌باشند، گروهی دیگر مانند صمغ گوار قادر به تشکیل جت بوده اما الیاف تشکیل نمی‌دهند و گروهی مانند صمغ عربی توانایی تشکیل جت را ندارند [۸].

آزی‌وش (*Corchorus olitorius*. L) یک گیاه خوراکی و دارویی بسیار با ارزش می‌باشد. این گیاه یکی از مهمترین سبزی‌های برگی می‌باشد که در کشورهای گرمسیری آسیا و آفریقا یافت می‌شود. همچنین دارای مقدار زیادی آهن و اسید فولیک بوده که در پیش‌گیری از کم‌خونی مفید می‌باشد و علاوه بر تأمین پروتئین، انرژی و مواد معدنی، با تأثیر بر هورمون‌های ویژه در بدن یک گیاه نیروبخش و جوان‌کننده می‌باشد [۹]. کاشت گیاه آزی‌وش در ایران برای نخستین بار در مزرعه دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگاندر سال ۱۳۹۰ صورت گرفت. برداشت این گیاه در سطح زراعی منطقه گرگان بیش از ۱۰ تن در هکتار گزارش شد [۱۰]. صمغ برگ گیاه آزی‌وش غیرسمی، زیست‌تخریب‌پذیر و دارای وزن مولکولی بالا است. همچنین دارای ۸۷ درصد کربوهیدرات از کل مواد جامد می‌باشد که بیشترین آن مربوط به گلوکورونیک اسید (۵۳ درصد) و گالاکتورونیک اسید (۳۳ درصد) است. صمغ آزی‌وش دارای ویتامین‌های گروه A، C و مقدار کمی اسید آمینه متیونین است. بر اساس نتایج یامازاکی و همکاران (۲۰۰۹) وزن مولکولی صمغ آزی‌وش حدود ۹۴۰ کیلو دالتون بوده است. همچنین ویسکوزیته هیدروکلوئید استخراج شده از صمغ آزی‌وش در غلظت ۰/۵ درصد (وزنی/وزنی) نسبت به سایر هیدروکلوئیدهای تجاری مانند صمغ آگار و صمغ دانه خرنوب در شرایط مشابه بالاتر گزارش شد [۱۱]. مزیت قابل اهمیت صمغ آزی‌وش در فرایند الکتروریسی، وزن مولکولی بالای آن می‌باشد.

پلی‌وینیل الکل^۶ به عنوان یک پلیمر سنتزی محلول در آب، غیر سمی، زیست‌تخریب‌پذیر و دارای ویژگی مکانیکی مناسب می‌باشد. این پلیمر در هر ساختار تکرار شونده خود یک گروه هیدروکسیل دارد که به آن قابلیت تشکیل شبکه می‌دهد. گروه‌های هیدروکسیل با سایر پلیمرها پیوند داده و با تبدیل محلول به فرم ژل فرایند الکتروریسی را تسهیل می‌سازد [۱۲]. در تحقیقات پیشین از ترکیب پلی‌وینیل الکل به عنوان کمک‌کننده فرایند الکتروریسی با صمغ‌های مختلف بهره برده شد؛ از جمله فهامی و فتحی (۲۰۱۸) از صمغ دانه شاهی در اختلاط

1. Drawing
2. Template synthesis
3. Phase Separation
4. Self-assembly
5. Electrospinning=E-spinning

6. Polyvinyl alcohol

تأثیرگذار در فرایند الکتروریسی و تولید الیاف با قطر مناسب می‌باشد. محلول پلیمری مناسب در روش الکتروریسی باید با وزن مولکولی مناسب تهیه شود تا گرانشی کافی برای تشکیل جت پایدار را داشته باشد. افزایش غلظت و وزن مولکولی موجب افزایش درهم‌تنیدگی زنجیرهای پلیمری شده که برای حفظ جریان شتابدار محلول در فرایند الکتروریسی لازم است. البته غلظت‌های بالاتر از حد آستانه منجر به شکل‌گیری الیاف قطورتر می‌شود و کاهش غلظت از حد آستانه منجر به شکل‌گیری گویچه و یا الیاف بسیار ظریفی می‌گردد که در امتدادشان گویچه تشکیل شده است [۱۸]. غلظت پلی‌ساکاریدها تأثیر قابل توجهی در فرایند الکتروریسی دارد، غلظت مورد نیاز پلی‌ساکاریدها برای ایجاد کشیدگی^۱ معنی‌دار در الکتروریسی، غلظتی است که در آن شعاع هیدرودینامیکی مولکولی به حدی می‌رسد که جت مواد به‌طور مداوم از سوزن موئینه خارج می‌شود. پلی‌ساکاریدهایی که زنجیره مولکولی فشرده‌تری دارند نسبت به پلی‌ساکاریدها با تراکم کم‌تر، در شرایط ثابت دستگاهی تمایل به کشیدگی کم‌تر و تشکیل گویچه به جای الیاف دارند. ویسکوزیته پایین از تشکیل و تولید الیاف جلوگیری می‌کند، زیرا جت مایع هنگامی که تحت تأثیر میدان الکتریکی کشیده و گسترش می‌یابد، به راحتی شکسته می‌شود. بنابراین مقاومت پلیمر در فرایند الکتروریسی اهمیت زیادی دارد [۱۹]. انتقال بار الکتریکی از الکتروود به قطره شکل‌گرفته در نوک سوزن جهت شکل‌گیری الیاف حائز اهمیت است، بنابراین حداقل هدایت الکتریکی محلول جهت الکتروریسی ضروری به نظر می‌رسد. انحلال پلیمر در حلال-های رایج با هدایت الکتریکی بسیار پایین مانند آب به دلیل ناخالصی‌ها یا افزودنی‌های موجود در آن و متعاقباً افزایش دسترسی به اجزای یونی هادی، موجب افزایش هدایت الکتریکی محلول در فرایند الکتروریسی می‌گردد [۲۰].

در پژوهش حاضر به منظور تولید نانوالیاف، صمغ آزی‌وش (G) در غلظت‌های مختلف (۲، ۲/۵ و ۳ گرم بر لیتر) در اختلاط با پلی‌وینیل الکل ۸ درصد پس از آزمون‌های اولیه نسبت‌های مختلف (۳۰:۷۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰ و ۱۰۰:۰) الکتروریسی شد. هدایت الکتریکی، ویسکوزیته و رفتار تنش برشی به نرخ برشی (کرنش) محلول‌ها بررسی و با مدل‌های قانون توان، هرشل بالکلی و کاسون برازش شد و بهترین مدل انتخاب گردید.

با پلی‌وینیل الکل به منظور تولید نانوالیاف الکتروریسی استفاده کردند. این محققین در نسبت صمغ دانه‌ی شاهی به پلی‌وینیل الکل ۶۰:۴۰ به کمترین میانگین قطر نانوالیاف دست یافتند [۷]. بر اساس این نتایج اختلاط صمغ شاهی با پلی‌وینیل الکل منجر به افزایش پایداری نانو الیاف شد. همچنین نتایج مشابهی در مورد استفاده از صمغ درخت بادام توسط رضایی و همکاران (۲۰۱۶) گزارش شد [۱۳].

کورد و همکاران (۲۰۱۶) الکتروریسی صمغ بذر ریحان در ترکیب با پلی‌وینیل الکل را به عنوان روشی مؤثر برای حفظ ترکیبات زیست‌فعال در بسته‌بندی مواد غذایی مورد بررسی قرار دادند. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که در نسبت اختلاط ۷۰:۳۰ این دو پلیمر در غلظت‌های مختلف صمغ نانوالیاف با قطر ۱۷۹ تا ۳۹۰ نانومتر حاصل شد. این محققین نانوالیاف بر پایه صمغ بذر ریحان را برای ریزپوشانی ترکیبات زیست‌فعال و تولید فیلم بسته‌بندی پیشنهاد کردند [۱۴].

همچنین ایلام و کریم (۲۰۱۰)، از ترکیب پلی‌وینیل الکل ۱۰ درصد و صمغ آلزینات ۲ درصد به منظور تولید نانوالیاف به روش الکتروریسی استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که برهمکنش مناسبی بین آلزینات و پلی‌وینیل الکل از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی صورت گرفت. همچنین با افزایش درصد آلزینات در مخلوط مذکور پایداری حرارتی نانوالیاف افزایش یافت. به‌علاوه افزایش آلزینات موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی نانوالیاف حاصل از پلی‌وینیل الکل خالص شد [۱۵]. سوزا و همکاران (۲۰۱۵) از محلول پلی‌وینیل الکل ۱۰ درصد به عنوان کمک الکتروریسی در ترکیب با صمغ آگار ۱ درصد در نسبت‌های ۱۰۰:۰، ۵۰:۵۰، ۳۰:۷۰، ۲۰:۸۰ و ۱۰۰:۰ استفاده کردند. نتایج نشان داد که نسبت ۳۰:۷۰ پلی‌وینیل الکل به آگار نسبت بهینه جهت تولید نانوالیاف بود [۱۶]. پادیل و همکاران (۲۰۱۶) از صمغ‌های عربی، کارایا و کونداگوگو در ترکیب با پلی‌وینیل الکل جهت الکتروریسی استفاده کردند. با نسبت‌های بهینه اختلاط پلی‌وینیل الکل با صمغ‌ها (۷۰:۳۰، ۸۰:۲۰، ۹۰:۱۰) نانوالیاف بدون گویچه با میانگین قطر به ترتیب ۲۴۰، ۲۲۰ و ۲۱۰ نانومتر حاصل شد [۱۷].

در روش الکتروریسی مشخصات محلول، پارامترهای فرایند و پارامترهای محیطی بر ویژگی‌های الیاف تأثیرگذار هستند [۵]. غلظت و ویسکوزیته محلول پلیمری اولین و مهم‌ترین پارامتر

نمونه محلول‌ها تحت شرایط ثابت دستگاهی ولتاژ ۱۸ کیلوولت، شدت جریان حجمی ۰/۷ میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله سوزن تا جمع‌کننده ۱۲ سانتی‌متر الکتروسیسیو در نهایت با بررسی ویژگی‌های مورفولوژیکی فرمولاسیون فاقد گویچه انتخابشد [۱۶].

۳-۲- تهیه محلول الکترورسی با ترکیب درصد‌های مختلف صمغ گیاه آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل

محلول آبی صمغ گیاه آزی‌وش پس از آزمون‌های اولیه در غلظت‌های مختلف (۲، ۲/۵ و ۳ گرم بر لیتر) و محلول آبی پلی‌وینیل الکل در غلظت ثابت ۸ درصد هر کدام در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد تحت اختلاط شدید با همزن مغناطیسی با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفتند. نسبت‌های مختلف صمغ آزی‌وش به پلی‌وینیل الکل بر اساس آزمون‌های اولیه در محدوده ۳۰:۷۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰ و ۱۰۰:۰ تعیین شد و به مدت ۱۲ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در نهایت به مدت ۱۲ ساعت در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد [۱۶].

۳-۳-۱- تعیین ویسکوزیته محلول‌های پلیمری

آزمون ویسکوزیته برشی جهت تحلیل ویژگی رفتاری محلول‌های مختلف با استفاده از ویسکومتر (بروکفیلد، DV-II+pro، آمریکا) انجام شد. سرعت برشی، تنش برشی و ویسکوزیته اندازه‌گیری گردید. نمونه‌های محلول به داخل استوانه (ظرفیت ۱۶ میلی‌لیتر: ULA-31Y بروکفیلد) مخصوص اندازه‌گیری ویسکوزیته ریخته شد. با استفاده از یک ژاکت آب در گردش امکان تعادل دمایی در دمای مورد نظر (۲۷ درجه سانتی‌گراد) فراهم شد. تغییرات تنش- کرنش در سرعت ۴۰-۵ دور بر دقیقه بررسی شد و میزان ویسکوزیته نمونه‌ها بر حسب میلی‌پاسکال ثانیه در ۲۵ دور بر دقیقه گزارش شد. سه مدل جریان هرشل بالکلی (معادله ۱)، قانون توان (معادله ۲) و کاسون (معادله ۳) برای برازش داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی (کرنش) با استفاده از نرم‌افزار متلب نسخه R2010a برای محلول‌های مختلف آماده الکترورسی استفاده شد. در این معادلات K ضریب قوام ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$)، تنش برشی (Pa)، n شاخص رفتار جریان (عدد بدون بعد)، نرخ برش (s^{-1})، η ویسکوزیته پلاستیک ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) است [۲۲].

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$$

معادله ۱

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش برگ گیاه آزی‌وش از مزارع شصت کلاته گرگان در تابستان ۱۳۹۷ تهیه، سپس در دمای محیط خشک گردید و در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. آب دیونیزه از شرکت زلال، اتانول با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک آلمان و پلی‌وینیل الکل با وزن مولکولی ۸۵۰۰۰-۱۲۴۰۰۰ دالتون، ایزوپروپانول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده از نمایندگی شرکت سیگما آلد ریچ آمریکا خریداری گردید.

۲-۲- استخراج صمغ از برگ گیاه آزی‌وش

برگ گیاه آزی‌وش پس از خشک کردن در دمای محیط با آسیاب (آسان طوس شرق، ۱۰۰۰، ایران) به پودر تبدیل و پس از عبور از الک با مش ۴۰ تا هنگام مصرف در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در بسته‌های نایلونی زیپ‌دار نگهداری گردید. جهت استخراج صمغ برگ گیاه آزی‌وش از روش برومر و همکاران (۲۰۰۳) با اندکی اصلاحات استفاده شد. پودر برگ آزی‌وش با نسبت ۱:۳۰ (وزنی/حجمی) با آب دو بار تقطیر مخلوط و به مدت ۴۵ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی (آلفا، D500، ایران) در دمای محیط تحت اختلاط شدید قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل، ابتدا از پارچه صافی عبور داده شده و برای حذف ناخالصی صمغ با ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۴۰ دقیقه سانتریفوژ (مدورنچ، K240، انگلستان) گردید. صمغ استحصالی با نسبت ۳۰:۷۰ (حجمی/حجمی) با اتانول در دمای ۱۸- درجه سانتی‌گراد مخلوط، سپس سه بار توسط ایزوپروپانول خالص با نسبت ۵۰:۵۰ شستشو و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در خشک‌کن انجمادی (اپرون، FDB5503، کره جنوبی) تحت خلأ (فشار ۰/۰۱۹ پاسکال و دمای ۴۸- درجه سانتی‌گراد) خشک شد. بازده استخراج صمغ از برگ گیاه آزی‌وش $0/4 \pm 0/4$ درصد (بر پایه وزن خشک) بود [۲۱].

نانومتر) پوشش داده شدند. تصویربرداری از نمونه‌ها با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ۳۰ کیلوولت و بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر انجام گرفت. سپس میانگین قطر از میانگین حداقل ۱۰۰ لیف با نرم‌افزار دیجی مایزر نسخه ۲۰۱۸ محاسبه گردید.

۲-۴-۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۲ (ATR-FTIR)

تغییرات گروه‌های عاملی صمغ برگ گیاه آزی‌وش، الیاف الکترورسی پلی‌وینیل الکل و نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل به کمک دستگاه اسپکتروسکوپی مادون قرمز تبدیل فوریه (بروکر، Equinox 55-LSI 01، انگلستان) بررسی شد. در طیف حاصله از ماده، گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی در نواحی مشخص به صورت پیک، ظاهر می‌شوند. طیف FTIR در حالت عبور با استفاده از اسپکتروفتومتر در گستره عدد موجی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر بررسی شد [۱۳].

۲-۴-۳- گرما سنجی وزنی^۳ (TGA)

پایداری حرارتی و رفتار تخریب حرارتی نانوالیاف با نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه در فضای حاوی نیتروژن و در گستره دمایی ۳۰ تا ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد بر پودر صمغ برگ گیاه آزی‌وش، نانوالیاف پلی‌وینیل الکل، نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل P70:G30-C2 بررسی گردید [۲۳].

۲-۵- تجزیه و تحلیل آماری

به منظور تعیین اثر غلظت‌های مختلف صمغ آزی‌وش (سه سطح) و نسبت‌های مختلف اختلاط (چهار سطح) بر ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول‌ها از طرح فاکتوریل و نرم‌افزار آماری SAS (نسخه ۹) استفاده شد. میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد با آزمون چند دامنه‌ای دانکن مقایسه گردید. رسم نمودارها با استفاده از نرم‌افزار اکسل نسخه ۲۰۱۳ انجام و برآزش داده‌های حاصل تنش برشی به نرخ برشی (کرنش) از طریق مدل‌های تجربی موجود با کمک نرم‌افزار متلب نسخه ۲۰۱۰a صورت پذیرفت.

$$\tau = K\gamma^n \quad \text{معادله ۲}$$

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta\gamma^{0.5} \quad \text{معادله ۳}$$

۲-۳-۲- تعیین هدایت الکتریکی محلول‌های پلیمری

محلول‌صمغ آزی‌وش در غلظت‌های مختلف (۲، ۲/۵ و ۳ گرم‌بر لیتر محلول) با پلی‌وینیل الکل (۱۰۰:۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰، ۳۰:۷۰ و ۱۰:۹۰) در حجم ۲۰ میلی‌لیتر آماده و هدایت الکتریکی محلول‌های مختلف با هدایت سنج (لوترون، TM-947SD، تایوان) اندازه‌گیری شد [۷].

۲-۴-۱- الکترورسی محلول‌های صمغ گیاه آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل

دستگاه الکترورسی مورد استفاده در این پژوهش در دانشکده صنایع غذایی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان طراحی و ساخته شد. اجزاء اصلی دستگاه الکترورسی شامل پمپ سرنگی (سیرامد، ایران)، منبع تغذیه جریان مستقیم با ولتاژ بالا (الکتروتکنیک، ایران) و جمع‌کننده می‌باشد. محلول‌های پلیمری صمغ آزی‌وش-پلی‌وینیل الکل (در غلظت‌های مختلف صمغ و نسبت‌های مختلف اختلاط) درون سرنگ ۱۰ میلی‌لیتر در پایه پمپ دستگاه الکترورسی قرار گرفتند. جهت خروج محلول از دستگاه الکترورسی از سوزن مدل G18 استفاده شد. سر سوزن به الکتروود با قطب مثبت و صفحه‌ی جمع‌کننده چرخان (پوشیده شده با فویل آلومینیوم) به قطب منفی متصل شد و سرانجام با قرار دادن صفحه‌ی جمع‌کننده در فاصله معین از سر سوزن و اعمال ولتاژ فرآیند الکترورسی آغاز شد. ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله ۱۲ سانتی‌متر و شدت جریان حجمی ۰/۷ میلی‌لیتر بر ساعت به عنوان شرایط ثابت دستگاهی الکترورسی در نظر گرفته شدند. مناسب‌ترین نسبت صمغ به پلی‌وینیل الکل و نسبتی از آن‌که فاقد اسپری در صفحه جمع‌کننده بود جهت آزمون‌های تکمیلی انتخاب شد.

۲-۴-۱- آنالیز ریزساختار نانوالیاف به کمک

میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM)

مورفولوژی نانوالیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (تسکان، Vegall، آلمان) بررسی گردید. نانوالیاف به کمک چسب نقره بر روی پایه آلومینیومی (نگه دارنده) چسبانده شدند. برای رسانایی بهتر طی عکس‌برداری نمونه‌ها به مدت پنج دقیقه با لایه نازکی از طلا (ضخامت حدود ۵ تا ۶

2. Attenuated total reflectance-Fourier transform infrared spectroscopy

3. Thermogravimetric Analyzer

1. Scanning electron microscope

دستگاهی و هدایت الکتریکی در درجه دوم اهمیت می‌باشند. داده‌های حاصل از اندازه‌گیری ویسکوزیته ظاهری محلول پلی وینیل الکل (۸ درصد) و نسبت‌های اختلاط غلظت‌های مختلف صمغ گیاه آزی‌وش (۲، ۲/۵ و ۳ گرم بر لیتر) با پلی‌وینیل الکل (۳۰:۷۰، ۴۰:۶۰، ۵۰:۵۰، ۱۰۰:۰) در شکل ۱ نشان داده شده است. نتایج جدول ۱ نشان داد به‌طور کلی اثر غلظت صمغ، نسبت اختلاط و اثرات متقابل غلظت صمغ و نسبت اختلاط بر تغییرات ویسکوزیته معنی‌دار است ($p < 0.01$).

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ویژگی محلول‌های تشکیل‌دهنده الیاف الکترورسی حاصل از صمغ گیاه آزی‌وش و پلی‌وینیل الکل

۳-۱-۱- ویسکوزیته ظاهری

برای موفقیت در فرایند الکترورسی، ویژگی‌های محلول شامل غلظت و رفتار رئولوژیکی در درجه اول اهمیت و متغیرهای

Table 1 Individual and interaction effects of concentration and mixing ratio on viscosity changes

Pr > F	F Value	Mean Square	Type III SS	DF	Source
<.0001	343.02	0.16402692	0.49208075	3	a
<.0001	175.76	0.00152100	0.00304200	2	b
<.0001	3.62	0.00036567	0.00219400	6	a*b

a: The ratio of the mixture of gum and polyvinyl alcohol and b: the concentration of Azivash gum

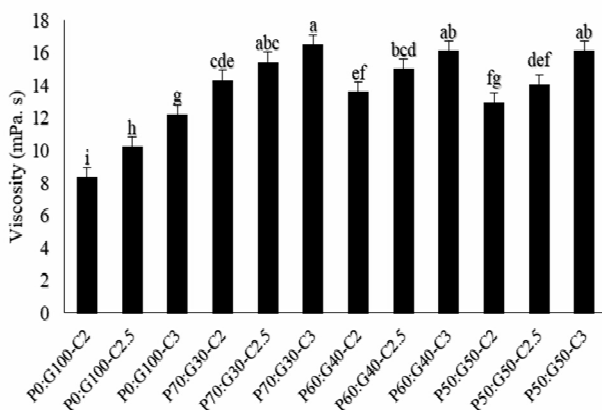


Fig 1 Viscosity of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Different letter indicate significant differences between formulations ($P < 0.05$).

Where P is polyvinyl alcohol, G is Azivash leaf gum and C is concentration of Azivash leaf gum.

به‌طور کلی، با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل در اختلاط با صمغ و نیز افزایش غلظت صمغ ویسکوزیته محلول‌های پلیمری افزایش یافت (شکل ۱). به‌طور مشابه سوزا و همکاران (۲۰۱۵) دریافتند افزودن پلی‌وینیل الکل ۱۰ درصد سبب بهبود ویژگی‌های ویسکوالاستیک و قابلیت الکترورسی محلول صمغ آگار ۱ درصد گردید [۱۶]. بهترین نانوالیاف شامل ۷۰:۳۰، ۸۰:۲۰ پلی‌وینیل الکل به صمغ انتخاب شد و نسبت‌های بالاتر صمغ در اختلاط با پلی‌وینیل الکل (۵۰:۵۰ و

ویسکوزیته محلول پلی‌وینیل الکل (در غلظت ۸ درصد) در پژوهش حاضر $0.36 \pm 16/5$ میلی‌پاسکال ثانیه تعیین شد. محلول پلی‌وینیل الکل به‌تنهایی به دلیل غلظت بالا از ویسکوزیته بالاتری نسبت به محلول‌های صمغ برخوردار است [۱۱]. سوزا و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند که با افزودن غلظت پلی‌وینیل الکل (بیش‌تر از ۵ درصد) به محلول صمغ آگار فرایند الکترورسی الیاف تسهیل می‌شود [۱۶].

مقایسه معنی‌داری ویسکوزیته تیمارها روی شکل ۱ نشان داده شده است. ویسکوزیته محلول آبی صمغ گیاه آزی‌وش (بدون پلی‌وینیل الکل، نسبت اختلاط ۱۰:۱۰۰) با افزایش غلظت صمغ از ۸/۲۳ میلی‌پاسکال ثانیه در نمونه‌ای با غلظت ۲ گرم بر لیتر صمغ (P0:G100-C2) به ۱۲/۱ میلی‌پاسکال ثانیه در نمونه‌ای با غلظت ۳ گرم بر لیتر صمغ (P0:G100-C3) روند صعودی داشت. یامازاکی و همکاران (۲۰۰۹) در بررسی ویژگی رئولوژی محلول آبی هیدروکلوئید گیاه آزی‌وش در غلظت ۰/۲۵ در دمای محیط میزان ویسکوزیته ۸۰ میلی‌پاسکال ثانیه را گزارش داشتند [۱۱]. تفاوت در نتایج می‌تواند به شرایط استخراج متفاوت صمغ با پژوهش حاضر باشد. صمغ‌ها به‌طور ذاتی از وزن مولکولی و ویسکوزیته بالایی برخوردارند و معمولاً در غلظت‌های نسبتاً پایین قابلیت کاربرد و اختلاط با سایر پلیمرها را دارند [۲۲].

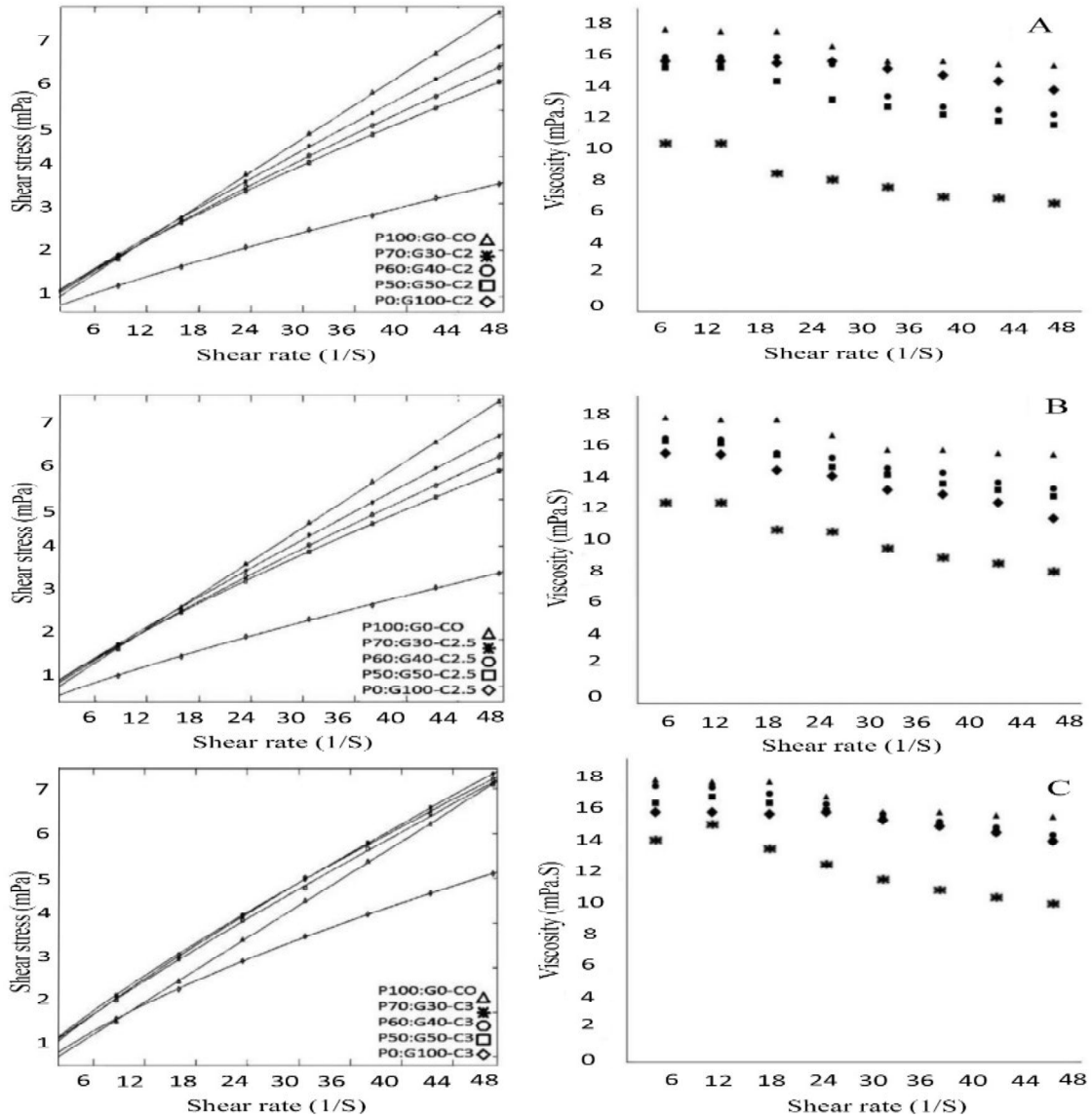


Fig 2 Rheogram of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Curve illustrate shear stress versus shear rate(right) and viscosity to shear rate (left). Where P is polyvinyl alcohol, G is Azivash leaf gum and C is concentration of Azivash leaf gum.

Table 2 The parameters related to Herschel-Bulkley model to rheological behavior different blended polymer solutions at concentrations 3, 2.5 and 2 g/l of gums.

RMSE	Adj- R ²	R ²	SSE	n	K (mPa.s ⁿ)	PVOH:G-C
0.0256	0.9999	0.9999	0.003276	1	0.1508	100:0
0.0256	0.9999	0.9999	0.003276	0.9019	0.1871	70/30-2
0.01806	0.9999	0.9999	0.00163	0.9208	0.2544	60/40-2
0.02188	0.9998	0.9999	0.002394	0.8221	0.26	50/50-2
0.009126	0.9999	0.9999	0.0004164	0.7832	0.1567	0/100-2
0.01983	0.9999	0.9999	0.001966	0.8585	0.2418	70:30-2.5
0.01682	0.9999	0.9999	0.001414	0.8465	0.2652	60:40-2.5
0.1137	0.996	0.9971	0.0646	0.8129	0.1627	50:50-2.5
0.03004	0.9993	0.9995	0.004512	0.7211	0.2572	0/100-2.5
0.01785	0.9999	0.9999	0.001592	0.8071	0.322	70:30-3
0.03256	0.9997	0.9998	0.0053	0.7743	0.3599	60:40-3
0.04334	0.9995	0.9997	0.009393	0.7632	0.293	50:50-3
0.01076	0.9999	0.9999	0.0005787	0.6286	0.4855	0:100-3

Where K is the consistency coefficient (Pa.sn), τ_0 is the yield stress (Pa), and n is the flow behavior. PVOH:BG-C: Polyvinyl alcohol:Gum/Concentration of gum.

(R^2) و کمترین ریشه میانگین انحراف مربع RMSE (جدول ۳) مدل بهینه جهت برازش داده‌های تجربی تنش برشی به نرخ برشی بود.

بر اساس گزارش محققان قبلی کاهش ویسکوزیته و ضریب قوام صمغ‌ها تحت افزایش نرخ برشی به دلیل کاهش برهمکنش زنجیره مولکول‌ها است [۲۴]. بر مبنای مجموع نتایج حاصل مدل هرشل-بالکلی با بالاترین ضریب همبستگی

Table 3 R^2 / RMSE value for different rheological models for different gum ratios to polyvinyl alcohol

P100:G0-C2	P70:G30-C2	P60:G40-C2	P50:G50-C2	P0:G100-C2	Treatment model	
					Power-Law	Herschel-Bulkley
40.64	39.72	43.24	67.88	38.36	Power-Law	
39.05	55.36	45.69	109.57	43.61	Herschel-Bulkley	
3.11	4.39	6.03	7.87	11.97	casson	
P100:G0-C2.5	P70:G30-C2.5	P60:G40-C2.5	P50:G50-C2.5	P0:G100-C2.5	Treatment model	
40.64	48.75	58.81	8.7	36.41	Power-Law	
39.05	50.42	59.44	8.76	33.27	Herschel-Bulkley	
3.10	4.56	5.42	3.94	11.88	casson	
P100:G0-C0	P70:G30-C3	P60:G40-C3	P50:G50-C3	P0:G100-C3	Treatment model	
40.64	46.07	31	22.72	35.11	Power-Law	
39.05	56.01	30.70	23.06	92.93	Herschel-Bulkley	
3.11	5.03	5.70	4.56	17.35	casson	

The ratio of polyvinyl alcohol (P), gum ratio (G) and gum concentration in grams per liter (C)

آن‌ها در الکترورسی رایج است هدایت‌هایی بسیار کم، حتی کمتر از آب مقطر دارند؛ اما معمولاً در اثر انحلال پلیمر در حلال، هدایت محلول به علت دسترسی به اجزاء یونی هادی که غالباً ناشی از ناخالصی‌ها یا افزودنی‌های موجود در پلیمر است افزایش می‌یابد. محلول‌های پلیمری با وزن مولکولی و هدایت الکتریکی فراتر از حد آستانه مورد نیاز جهت فرایند الکترورسی قابلیت تولید لیاف با قطر مناسب را ندارند، درحالی‌که در محلول‌های پلیمری با هدایت الکتریکی بالا حتی در غلظت پایین کشیدگی بیشتر و در نتیجه کاهش قطر لیاف الکترورسی مشاهده می‌شود [۲۷]. نتایج جدول ۴ نشان داد به‌طور کلی اثر غلظت صمغ، نسبت اختلاط و اثرات متقابل غلظت صمغ و نسبت اختلاط بر تغییرات هدایت الکتریکی معنی‌دار ($p < 0.01$) است.

۳-۱-۲- هدایت الکتریکی محلول‌های تشکیل‌دهنده

نانوالیاف

عوامل مؤثر بر تولید نانوالیاف الکتروسپان به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند که شامل پارامترهای مؤثر بر جرم پلیمر تزریق شده (غلظت پلیمر، ولتاژ اعمالی و شدت جریان حجمی) و پارامترهای مؤثر بر نیروی الکترورسی در طی فرایند (مانند هدایت الکتریکی حلال‌ها) هستند. در بین عوامل مؤثر بر تولید لیاف ظریف و پیوسته حاصل از فرایند الکترورسی غلظت پلیمر، وزن مولکولی و هدایت الکتریکی محلول نقش تعیین‌کننده دارند [۴].

حداقل هدایت الکتریکی محلول برای الکترورسی ضروری است. در واقع محلول‌هایی که هدایت الکتریکی آن‌ها صفر است نمی‌توانند الکترورسی شوند. حلال‌هایی که استفاده از

Table 4 Individual and interaction effects of concentration and mixing ratio on electrical conductivity changes

Pr > F	F Value	Mean Square	Type III SS	DF	Source
<.0001	23714.7	164026.9167	492080.7500	3	a
<.0001	219.90	1521.0000	3042.0000	2	b
<.0001	52.87	365.6667	2194.0000	6	a*b

a: The ratio of the mixture of gum and polyvinyl alcohol and b: the concentration of Azivash gum.

سبب افزایش هدایت الکتریکی از ۷۵۴ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (نمونه پلی‌وینیل خالص) به ۱۹۰۰ میکروزیمنس بر سانتی‌متر (نسبت ۸۰ به ۲۰ پلی‌وینیل الکل به صمغ بذر ریحان) شد [۱۴].

۲-۳- ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف الکترونی صمغ گیاه آزی‌وش

نسبت‌های مختلف اختلاط پلی‌وینیل الکل با صمغ (P50:G50, P60:G40, P70:G30) به همراه غلظت‌های مختلف صمغ برگ گیاه آزی‌وش (C2, C2.5, C3) تحت الکترونیسی در شرایط ثابت دستگاهی که از طریق پیش‌آزمون حاصل گردید^۱ قرار گرفت. نتایج الکترونیسی در پژوهش حاضر نشان داد صرف‌نظر از نسبت اختلاط با افزایش غلظت صمغ (به‌ویژه $\geq 2/5$ گرم بر لیتر) از تشکیل جت (مخروط تیلور) مناسب جلوگیری شد و محلول‌های پلیمری به‌صورت قطره روی فویل در بخش جمع‌کننده دستگاه ظاهر شدند. سوزا و همکاران (۲۰۱۵) بیان کردند صمغ آگار در غلظت ۱ درصد به‌تنهایی تشکیل ژل داده و قابلیت خروج از سوزن در طی الکترونیسی را ندارد. در پژوهش حاضر افزایش نسبت اختلاط صمغ به پلی‌وینیل الکل نیز سبب تشکیل قطره در هنگام الکترونیسی شد [۱۶]. در نسبت‌های ۵۰:۵۰ و ۴۰:۶۰ پلی‌وینیل الکل به صمغ آزی‌وش الکترواسپری و الکترونیسی (مخلوط گوچیچه و الیاف) هم‌زمان در غلظت ۲ گرم بر لیتر صمغ رخ داد. این موضوع می‌تواند ناشی از درهم‌تنیدگی ناکافی باشد که در نتیجه ناپایداری مخروط تیلور و عدم تشکیل جت در طی الکترونیسی مشاهده شد [۱۶]. در این پژوهش تنها در نسبت اختلاط P70:G30-C2 الکترونیسی موفق صمغ آزی‌وش حاصل شد که نتایج ریزنگاشت میکروسکوپ الکترونی نیز

در این پژوهش هدایت الکتریکی پلی‌وینیل الکل $367 \pm 1/73$ به دست آمد. با افزایش غلظت صمغ هدایت الکتریکی از ۶۳۹ میکروزیمنس بر ثانیه (صمغ آزی‌وش با غلظت ۲ گرم بر لیتر) به ۶۹۴ میکروزیمنس بر ثانیه (صمغ آزی‌وش با غلظت ۳ گرم بر لیتر) افزایش یافت (شکل ۳).

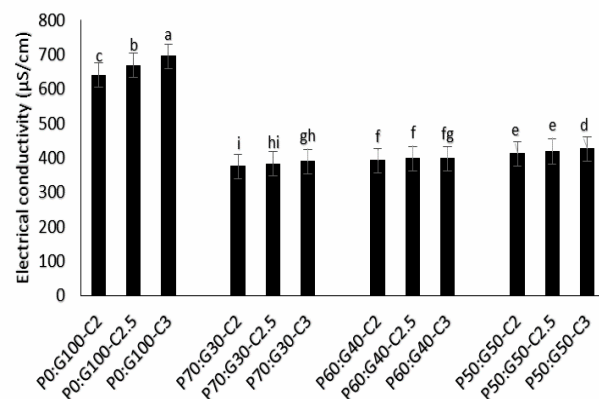


Fig 3 Electrical conductivity of azivash leaf gum at different concentrations (2, 2.5 and 3 g/l) mixing with different portions of polyvinyl alcohol. Different letter indicate significant differences between formulations ($P < 0.05$).

پلیمرهای گیاهی و جانوری پلی‌الکترولیت هستند و هر مونومر به گروه‌های باردار متصل است. توانایی تشکیل یون در محلول باعث افزایش هدایت الکتریکی محلول پلیمری می‌شود [۲۸]. بر اساس نتایج پژوهش حاضر (شکل ۳) صرف‌نظر از میزان غلظت صمغ آزی‌وش با افزایش نسبت صمغ به پلی‌وینیل الکل نیز هدایت الکتریکی افزایش معنی‌داری یافت ($p < 0/05$). صمغ‌هایی مانند آزی‌وش هیدوکلوئیدهای آنیونی هستند و هدایت الکتریکی محلول‌ها را افزایش می‌دهند. رضایی و همکاران (۲۰۱۶) نتایج مشابهی را در مورد هدایت الکتریکی صمغ بادام در ترکیب با پلی‌وینیل الکل به دست آوردند [۱۳]. این محققین گزارش نمودند که افزایش صمغ سبب افزایش هدایت الکتریکی شد. به‌طور کلی هدایت الکتریکی محلول‌ها تحت تأثیر نوع پلیمر، حلال و وجود نمک‌های یونیزه شده در آن است [۷]. به‌طور مشابه کورد و همکاران (۲۰۱۷) بیان کردند افزایش نسبت اختلاط صمغ ریحان با پلی‌وینیل الکل

۱. ولتاژ ۱۸ کیلوولت، فاصله ۱۲ سانتی‌متر و شدت جریان حجمی ۰/۷ میلی لیتر بر ساعت

داد. با کاهش ویسکوزیته، تحرک زنجیره‌های پلیمری به دلیل بهبود جهت‌گیری مولکولی افزایش می‌یابد و الکترورسی تسهیل می‌گردد [۳۰]. غلظت محلول پلیمری و ویسکوزیته مؤثرترین متغیرها برای کنترل مورفولوژی الیاف هستند [۲۸، ۳۱]. پلیمر مناسب برای تشکیل الیاف با استفاده از دستگاه الکترورسی پلیمری است که حداقل ویسکوزیته لازم برای تشکیل جت در هنگام فرایند را داشته باشد یا به عبارت دیگر غلظت بهینه پلیمر اجازه تشکیل جت و تولید الیاف را بدهد [۳۲]. در پایین‌تر از ویسکوزیته بهینه گویچه شکل می‌گیرد و با افزایش ویسکوزیته شاهد تشکیل مداوم الیاف هستیم؛ اما افزایش بیشتر از این حد ویسکوزیته مانع از فرایند الکترورسی می‌شود. در غلظت‌های کم پلیمری، تشکیل شبکه الیاف به‌طور ناپیوسته از زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌شود و با افزایش غلظت پلیمر، مخلوط گویچه و الیاف به دست می‌آید. با این حال، غلظت پلیمر فراتر از حد آستانه نمی‌تواند افزایش یابد، زیرا افزایش ویسکوزیته باعث جلوگیری از فرایند الکترورسی پیوسته می‌شود [۳۳].

مورفولوژی سطحی و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که P70:G30-C2 مناسب‌ترین فرمولاسیون پیشنهادی جهت تولید الیاف از طریق فرایند الکترورسی است.

نشانه‌گر شکل‌گیری الیاف فاقد گویچه در این نسبت اختلاط است (شکل ۴). پلی‌وینیل الکل به دلیل فراوانی گروه‌های هیدروکسیل با ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی با صمغ مانع از درهم‌تنیدگی‌های بین مولکول‌های صمغ شده و این موضوع به تبخیر سریع‌تر حلال در طی حرکت جت از سوزن تا جمع‌کننده و شکل‌گیری الیاف کمک می‌کند [۲۹]. سوزا و همکاران (۲۰۱۵) گزارش دادند در نسبت‌های اختلاط بالای ۷۰ درصد پلی‌وینیل الکل به آگار مورفولوژی نانوالیاف‌های تولید شده به‌طور معنی‌داری بهبود یافت که به دلیل افزایش ویسکوزیته در نرخ برشی ثابت بود. با افزایش بیشتر ویسکوزیته تحت تأثیر پلی‌وینیل الکل تولید الیاف قطورتر شده و این افزایش به دلیل تبخیر حلال در طی فرایند پرتاب محلول به سمت جمع‌کننده است [۱۶]. همان‌طور که اشاره شد در پژوهش حاضر محلول صمغ آزی‌وش در غلظت ۲ گرم بر لیتر با ویسکوزیته ۸/۲۳ میلی پاسکال ثانیه فاقد الکترورسی موفق بود. در همین غلظت با افزایش نسبت پلی‌وینیل الکل به محلول صمغ (۷۰:۳۰) ویسکوزیته به ۱۴/۲ میلی پاسکال ثانیه افزایش یافت و الیاف فاقد گویچه (شکل ۴) شکل گرفتند. با افزایش غلظت صمغ آزی‌وش ($\geq 2/5$ گرم بر لیتر) با وجود ویسکوزیته بالاتر (۱۶/۴ میلی پاسکال ثانیه) الکترواسپری رخ

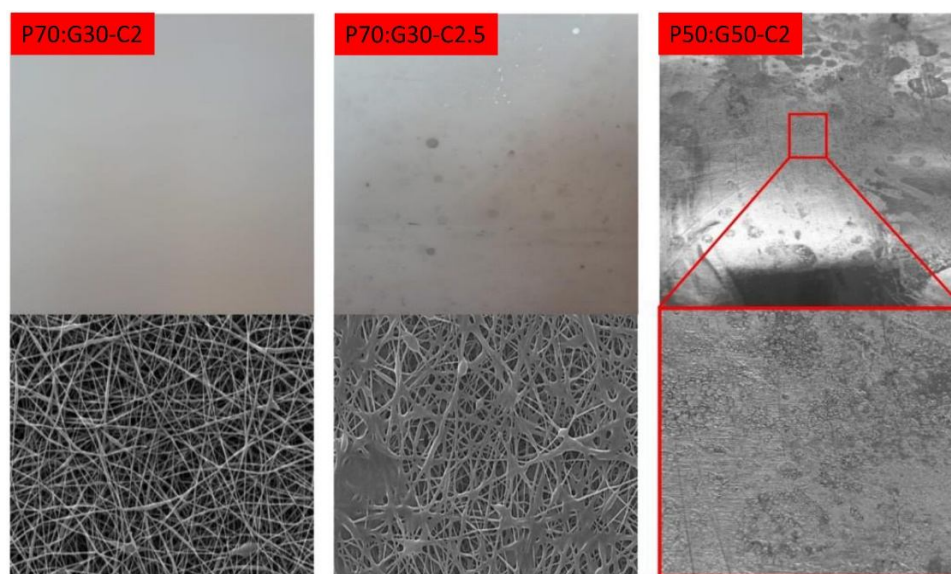


Fig 4. Effect of different mixing portion of polyvinyl alcohol with Azivash leaf gum on morphological properties of nanofibers

H_2 و H_3-C در کربن شماره شش واحدهای فتدی است [۱۳]. پیک‌های ناحیه cm^{-1} ۳۱۰۰ به دلیل ارتعاشات کششی $H-O$ در ساختار صمغ است که توسط پیوندهای هیدروژنی بین و درون مولکولی ایجاد می‌شود. به‌طور کلی دو پیک مذکور از گروه‌های عاملی شاخص در ساختار صمغ محسوب می‌شوند. تغییر در پیک‌های گروه‌های عاملی اصلی به دلیل برهمکنش پلیمرها است [۳۴].

همان‌طور که در شکل ۴-۱۴ نشان داده شده است شدت باندها در ناحیه بین cm^{-1} ۷۸۴ تا cm^{-1} ۹۰۷ در هنگام افزودن صمغ به پلی‌وینیل الکل افزایش یافت. در نانوالیاف الکترورسی صمغ آزی و ش-پلی‌وینیل الکل شدت باندها در ناحیه cm^{-1} ۱۲۱۲-۱۳۰۹ به دلیل ارتعاشات گلیکوزیدی $O-C$ ، $C-O$ و باندهای $H-O-C$ ناشی از حضور صمغ افزایش یافت.

۳-۴- گرمای سنجی وزنی

گرمای سنجی وزنی نانوالیاف P70:G30-C2 الکترورسی صمغ آزی و ش-پلی‌وینیل الکل، نانوالیاف پلی‌وینیل الکل و پودر صمغ آزی و ش در شکل ۶ مشاهده می‌گردد. بر اساس ترموگرام‌ها سه مرحله اصلی در نمونه‌ها مشاهده شد. افت وزنی در مرحله اول فرایند حرارتی به دلیل حذف رطوبت و سایر ترکیبات فرار از نمونه می‌باشد [۲۳، ۳۵].

به دنبال مرحله اول فرایند حرارتی (دهیدراسیون حرارتی)، مرحله دوم (شروع تخریب حرارتی) شروع شد که میزان تخریب حرارتی در دمای ۲۸۰ درجه سانتی‌گراد نانوالیاف صمغ آزی و شدر اختلاط با پلی‌وینیل الکل حدود ۸۱ درصد و در پودر صمغ آزی و ش به ۶۳ درصد وزن اولیه رسید. در نمونه نانوالیاف الکترورسی پلی‌وینیل الکل این مرحله در دمای ۳۳۸ درجه سانتی‌گراد شروع شد و میزان تخریب حرارتی به ۹۲/۶۳ درصد وزن اولیه رسید.

مرحله سوم تخریب حرارتی (مرحله انتهایی) در نانوالیاف الکترورسی صمغ آزی و ش در دمای حدود ۳۴۸ درجه سانتی‌گراد شروع شد. افت وزنی در این مرحله به دلیل دپلمریزاسیون زنجیره‌های P70:G30-C2 است. در این شرایط وزن نمونه‌های الیاف آزی و ش در اختلاط با پلی‌وینیل الکل به ۲۵ درصد وزن اولیه رسید. در نانوالیاف الکترورسی پلی‌وینیل الکل مرحله سوم در دمای ۵۲۹ درجه سانتی‌گراد شروع شد و میزان تخریب حرارتی به ۲۲/۱۶ درصد وزن اولیه

۳-۳- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل

فوریه

طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه به منظور شناسایی اتصالات شیمیایی در مولکول پلی‌وینیل الکل، پودر صمغ آزی و ش و بررسی هرگونه تغییرات ساختمانی طی الکترورسی و برهمکنش بین صمغ برگ گیاه آزی و ش و پلی‌وینیل الکل انجام شد (شکل ۵).

گروه‌های هیدروکسیل ($H-O$) در مولکول پلی‌وینیل الکل در ناحیه cm^{-1} ۳۲۷۶ آشکار شدند. کشش‌های متقارن و غیرمتقارن CH_2 به ترتیب با باندهای cm^{-1} ۲۸۶۴ و cm^{-1} ۲۹۴۲ منطبق هستند. پیک cm^{-1} ۱۱۶۶ به دلیل کشیدگی گروه‌های استات و cm^{-1} ۸۱۸ به دلیل ارتعاشات $C-C$ در ساختار آشکار شدند. یافته‌های مشابهی برای پلی‌وینیل الکل در برخی تحقیقات گزارش شد [۲۲]. در پودر صمغ آزی و ش پیک‌های ناحیه cm^{-1} ۱۶۰۲ مربوط به کشیدگی متقارن کربوکسیل و پیک‌های cm^{-1} ۱۰۲۳ و cm^{-1} ۱۴۱۶ مربوط به کشیدگی متقارن گروه‌های $O-C$ ارونیک اسید است. پیک‌های ناحیه cm^{-1} ۹۰۰-۱۲۵۰ به دلیل ارتعاشات $C-O-C$ ، $O-C$ پیوند گلیکوزیدی و پیوندهای $H-O-C$ می‌باشد. پیک ناحیه cm^{-1} ۱۷۳۲ به دلیل کشیدگی متقارن $OO-C$ گروه استیل و کربوکسیلیک است که شاخص حضور اسید ارونیک و کربوکسیلیک در ساختار صمغ می‌باشد.

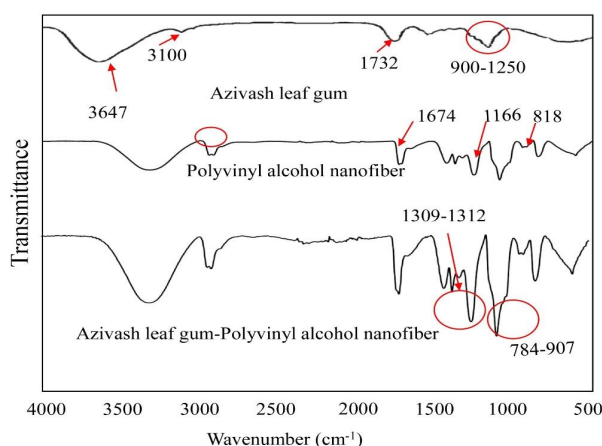


Fig 5 Fourier-transform infrared spectroscopy of electrospun azivash leaf gum- polyvinyl alcohol nanofibers

پیک مشاهده شده در عدد موجی cm^{-1} ۲۹۹۲ مربوط به اتصالات $H-C$ با ارتعاشات کششی شامل $H-C$ ، $C-O$

افزایش یافته و شروع تخریب حرارتی در زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد. نتایج پژوهش حاضر نشان داد که می‌توان از صمغ برگ گیاه آزی‌وش به طور موفقیت آمیزی در تولید نانوالیاف به روش الکترورسی استفاده نمود. نانوالیاف تولید شده قابل بکارگیری جهت ریزپوشانی و انتقال ترکیبات زیست فعال و یا تولید بسته‌بندی فعال می‌باشد.

۵- تشکر و قدردانی

از دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان که با فراهم آوردن امکانات تحقیق و حمایت‌های علمی ما را یاری کردند، سپاسگزاری می‌گردد.

۶- منابع

- [1] Jafari, S. M. (2017). An overview of nanoencapsulation techniques and their classification, Chapter 1 In: Nanoencapsulation Technologies for the Food and Nutraceutical Industries, Jafari, S.M (Editor): Academic Press
- [2] McCann, J.T., Li, D., & Xia, Y. (2015). Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures. *Journal of Materials Chemistry*, 15(7): p. 735-738.
- [3] Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D., & Weiss, J. (2008). Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical reviews in food science and nutrition*. 48(8): p. 775-797.
- [4] Ramakrishna, S. (2005). An introduction to electrospinning and nanofibers.: World Scientific.
- [5] Kanafchian, M., Valizadeh, M., & Haghi, A. K. (2011). Electrospun nanofibers with application in nanocomposites. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28(2): p. 428-439.
- [6] Ghorani, B., & Tucker, N. (2015). Fundamentals of electrospinning as a novel delivery vehicle for bioactive compounds in food nanotechnology. *Food Hydrocolloids*. 51: p. 227-240.
- [7] Fahami, A., & Fathi, M. (2018). Fabrication and characterization of novel nanofibers from cress seed mucilage for food applications. *Journal of Applied Polymer Science*. 135(6): p. 45811.

رسید. در تولید نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در حضور پلی‌وینیل الکل پایداری حرارتی افزایش یافته و شروع تخریب حرارتی در زمان طولانی‌تری اتفاق می‌افتد.

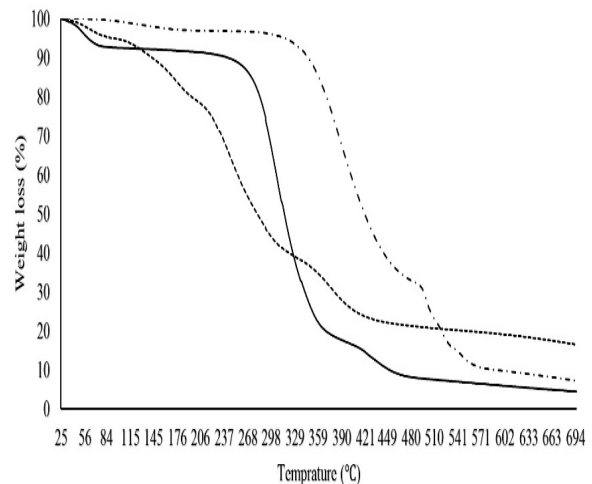


Fig 6 Thermal gravimetry of electrospun azivash leaf gum- polyvinyl alcohol nanofibers Azivash leaf gum (.....), Polyvinyl alcohol nanofiber (-.-.-) and Polyvinyl alcohol nanofiber mixing with Azivash leaf gum P70:G30-C2 (—).

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر شرایط نسبت اختلاط و غلظت مناسب صمغ برگ گیاه آزی‌وش (*Corchorus olitorius* L.) به عنوان منبع پلی‌ساکاریدی با پلی‌وینیل الکل به منظور تولید نانوالیاف بررسی شد. سه مدل هرشل بالکلی، مدل قانون توان و مدل کاسون جهت برازش داده‌های رئولوژیکی مورد استفاده قرار گرفتند و مدل هرشل بالکلی با بیشترین میزان R^2 /RMSE جهت برازش داده‌های رئولوژیکی انتخاب گردید. اثر غلظت صمغ و نسبت آن به پلی‌وینیل الکل بر ویژگی‌های محلول بیوپلیمرها معنی‌دار بود ($p < 0.01$). با افزایش غلظت صمغ و همچنین افزایش نسبت آن به پلی‌وینیل الکل ویسکوزیته و هدایت الکتریکی محلول پلیمری افزایش یافت. مورفولوژی سطحی و همچنین تصاویر میکروسکوپ الکترونی روشی نمونه‌های حاصل از الکترورسی محلول‌های پلیمری نشان داد که محلول الکترورسی حاوی ۷۰ درصد پلی‌وینیل الکل، ۳۰ درصد صمغ با غلظت ۲ گرم بر لیتر مناسب‌ترین فرمولاسیون پیشنهادی جهت تولید نانوالیاف از طریق فرایند الکترورسی است. در تولید نانوالیاف صمغ برگ گیاه آزی‌وش در حضور پلی‌وینیل الکل پایداری حرارتی

- [17] Padil, V.V.T., Senan, C., Wacławek, S., & LERNIK, M. (2016). Electrospun fibers based on Arabic, karaya and kondagogu gums. *International journal of biological macromolecules*. 91: p. 299-309.
- [18] Torres-Giner, S., Martinez - Abad, A., Ocio, M.J., & Lagaron, J.M. (2010). Stabilization of a nutraceutical omega - 3 fatty acid by encapsulation in ultrathin electrospayed zein prolamine. *Journal of food science*, 2010. 75(6): p. N69-N79.
- [19] Mendes, A.C., Stephansen, K., & Chronakis, I.S. (2017). Electrospinning of food proteins and polysaccharides. *Food Hydrocolloids*. 68: p. 53-68.
- [20] Ghorani, B., Russell, S.J., & Goswami, P. (2013). Controlled morphology and mechanical characterisation of electrospun cellulose acetate fibre webs. *International Journal of Polymer Science*. 2013: p. 1687-9422.
- [21] Brummer, Y., Cui, W., & Wang, Q. (2003). Extraction, purification and physicochemical characterization of fenugreek gum. *Food hydrocolloids*. 17(3): p. 229-236.
- [22] Maghsoudlou, Y., Sabaghi, M., & Kashiri, M. (2018). Preparation and Characterization of a Biodegradable Film Comprising Polyvinyl Alcohol in Balangu Seed Gum. *Journal of Packaging Technology and Research*. p. 1-8.
- [23] Varsha, C., Bajpai, S., & Navin, C. (2010). Investigation of water vapour permeation and antibacterial properties of nano silver loaded cellulose acetate film. *International Food Research Journal*. 17: p. 623-639.
- [24] Salehi, F., & Kashaninejad, M. (2014). Effect of different drying methods on rheological and textural properties of Balangu seed gum. *Drying Technology*. 32(6): p. 720-727.
- [25] Marcotte, M., Hoshahili, A.R.T., & Ramaswamy, H. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*. 34(8): p. 695-703.
- [26] Song, K.-W., Kim, Y.-S., & Chang, G.-S. (2006). Rheology of concentrated xanthan gum solutions: steady shear flow behavior. *Fibers and Polymers*. 7(2): p. 129-138.
- [8] Stijnman, A.C., Bodnar, I., & Tromp, R.H. (2011). Electrospinning of food-grade polysaccharides. *Food Hydrocolloids*. 25(5): p. 1393-1398.
- [9] Xie, J.-H., Liu, X., Shen, M.-Y., Nie, S.-P., Zhang, H., Li, C., Gong, D., & Xie, M.-Y. (2013). Purification, physicochemical characterisation and anticancer activity of a polysaccharide from *Cyclocarya paliurus* leaves. *Food Chemistry*. 136(3-4): p. 1453-1460.
- [10] Kamkar, B., Gorzin, O., Khalili, N., & Ghorbani, M.-H. (2013). Determination of temperature-related parameters and response ranges of *Almolookhiyeh* (*Corchorus olitorius L.*) seeds and seedlings using nonlinear regression. *Journal of Agricultural Crops Production*. 17: p. 217-228.
- [11] Yamazaki, E., Kurita, O., & Matsumura, Y. (2009). High viscosity of hydrocolloid from leaves of *Corchorus olitorius L.* *Food hydrocolloids*. 23(3): p. 655-660.
- [12] Jannesari, M., Varshosaz, J., Morshed, M., & Zamani, M. (2011). Composite poly (vinyl alcohol)/poly (vinyl acetate) electrospun nanofibrous mats as a novel wound dressing matrix for controlled release of drugs. *International journal of nanomedicine*. 6: p. 993.
- [13] Rezaei, A., Tavanai, H., & Nasirpour, A. (2016). Fabrication of electrospun almond gum/PVA nanofibers as a thermostable delivery system for vanillin. *International journal of biological macromolecules*. 91: p. 536-543.
- [14] Kurd, F., Fathi, M., & Shekarchizadeh, H. (2017). Basil seed mucilage as a new source for electrospinning: Production and physicochemical characterization. *International journal of biological macromolecules*. 95: p. 689-695.
- [15] Islam, M.S., & Karim, M.R. (2010). Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366(1-3): p. 135-140.
- [16] Sousa, A.M., Souza, H.K.S., Uknalis, J., Liu, S.C., Gonçalves, M.p., & Liu, L. (2015). Improving agar electrospinnability with choline-based deep eutectic solvents. *International journal of biological macromolecules*. 80: p. 139-148.

- solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*. 46(10): p. 3372-3384.
- [33] Ghalandari, B., Divsalar, A., Komeili, A., Eslami-Moghadam, M., Saboury, A., & Parivar, K. (2015). Mathematical analysis of drug release for gastrointestinal targeted delivery using β -lactoglobulin nanoparticle. *Biomacromolecular Journal*. 1(2): p. 204-211.
- [34] Martins, J.T., Cerqueira, M.A., Bourbon, A.I., Pinheiro, A.C., Souza, B.W.S., & Vicente, A.A. (2012). Synergistic effects between κ -carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof. *Food Hydrocolloids*. 29(2): p. 280-289.
- [35] Shahiri-Tabarestani, H. (2015). E-spun cellulose acetate nanofiber containing a herbal-froriepia subpinnate-extract/ white-cheek shark (*Carcharhinus dussumieri*) fish skin gelatin nanocomposite edible films: Fabrication, structure and characteristics. PhD Thesis, Ferdowsi University of Mashhad (FUM).
- [27] Tan, S., Inai, R., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2005). Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer*. 46(16): p. 6128-6134.
- [28] Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B.s., & Chu, B. (2002). Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*. 43(16): p. 4403-4412.
- [29] Kessick, R. & Tepper, G. (2004). Microscale polymeric helical structures produced by electrospinning. *Applied physics letters*, 2004. 84(23): p. 4807-4809.
- [30] Lim, C., Tan, E., & Ng, S. (2008). Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *Applied Physics Letters*. 92(14): p. 141908.
- [31] Li, Z. & Wang, C. (2013). Effects of working parameters on electrospinning, in one-dimensional nanostructures. Springer. p. 15-28.
- [32] Shenoy, S.L., Bates, W., Frisch, H.L., & Wnek, G.L. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good

Effect of solution parameters on morphology and formation of electrospun nanofibers from Azivash (*Corchorus olitorius L*) leaf gum-polyvinyl alcohol

Hoseyni, S. Z. ¹, Jafari, S. M. ², Shahiri Tabarestani, H. ^{3*}, Ghorbani, M. ⁴, Assadpour, E. ⁵

1. MSc Student of Food Eng, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
2. Professor, Department of Food Engineering, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
3. Assistant Professor, Department of Food Chemistry, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
4. Associate Profesor, Department of Food Chemistry, Faculty of Food Science, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Golestan, Iran
5. Department of Food Science and Technology, Baharan Institute of Higher Education, Gorgan, Golestan, Iran

(Received: 2019/02/20 Accepted:2019/04/20)

In the present study, Azivash leafgum (*Corchorus olitorius L.*) was used for the first time with the help of an electroporation technique in the presence of poly-vinyl alcohol as a natural nanofibre. At first, the effect of different concentrations of Azivash gum aqueous solution (2, 2.5 and 3 g / l) with polyvinyl alcohol (P70: G30, P60: G40, P50: G50 and P0: G100) on viscosity and electrical conductivity as the main soluble parameters was studied. The results showed a significant increase in viscosity concentration with gum concentration and volume ratio of polyvinyl alcohol ($p < 0.01$). Regardless of the concentration of Azivash gum, by increasing the ratio of gum to polyvinyl alcohol, the electrical conductivity increased significantly ($p < 0.05$). In the study of shear stress-shear rate of Azivash gum and polyvinyl alcohol solutions, pseudoplastic behavior was confirmed. Investigating the fitting of rheological data with Herschel-Balkly models, power law and casson showed that the Herschel-Balkly model with the highest $R^2 / RMSE$ is desirable to describe the flow behavior. The values of the flow index and consistency coefficient were determined by the model. After the electrospinning of azivash leaf gum-polyvinyl alcohol in a constant condition (voltages of 18 kV, volumetric flow rate of 0.7 ml/hr and needle distance to a collector plate of 12 cm), by microstructure analysis and based on the morphology of bead-free fibres, the Azivash gum formulation at 2 g / L concentration and the mixing ratio of 70:30 with polyvinyl alcohol (P70: G30-C2) was selected as the most suitable formulation with a mean nanofiber diameter of 90 nm. Based on FTIR results, addition of gum to polyvinyl alcohol caused an increase in peak intensity due to carbonyl and hydroxyl groups glycosidic vibrations. Also, the thermal stability of the gum nanofibers of Azivash improved in the presence of polyvinyl alcohol.

Key words: Electrospinning, Nanofiber, Azivash plant (*Corchorus olitorius L*) Gum, Viscosity, Electrical conductivity

* Corresponding Author E-Mail Address: hoda.shahiri@gau.ac.ir