

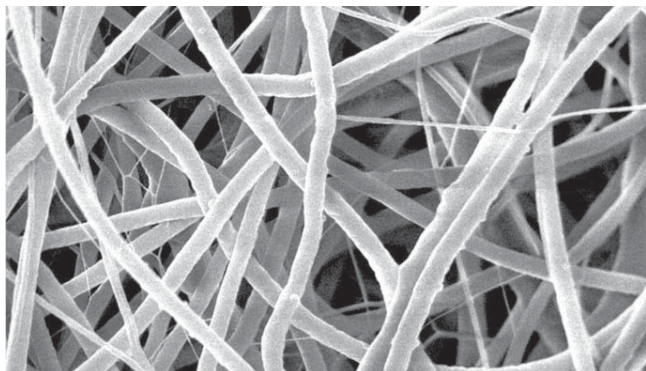


هیدرولیز سطحی وب نانولیفی الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید

رضا خورشیدی^۱/ الهام نقاش زرگر^۱/ مرضیه رنجبر محمدی^۱/ مقداد کمالی مقدم^۱

چکیده

استفاده از نانوالیاف الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید در حوزه پزشکی مانند مهندسی بافت به سرعت در حال افزایش است. از جمله معایب استفاده از این نوع نانوالیاف در کاربردهای پزشکی خاصیت آبگریز بودن آن است که مشکلاتی در چسبندگی سلولی ایجاد می کند. یک روش مهم در جهت افزایش خاصیت آبدوستی استفاده از انواع روش های اصلاح سطح مانند هیدرولیز قلیایی سطح است. هدف از این مطالعه بهبود خواص سطحی وب نانولیفی پلی لاکتیک اسید به خصوص خاصیت آبدوست بودن آن با استفاده از روش هیدرولیز سطحی قلیایی هیدروکسید سدیم است. با هیدرولیز قلیایی زاویه تماس آب از ۱۲۵ درجه به ۸۸ درجه کاهش یافت.



۱-مقدمه

به طور کلی الیاف از نظر ابعاد به سه دسته الیاف معمولی، میکرونی و نانوالیاف طبقه بندی می شوند. الیاف با قطر کمتر از یک میکرومتر را نانوالیاف می نامند. این الیاف با طول های نسبتاً کوتاه چند میکرونی و به طور معمول با قطر کمتر از ۵۰۰ نانومتر، از انواع ساختارهای تک بعدی هستند.

امروزه استفاده از نانوالیاف تهیه شده از پلیمرهای آلیفاتیک مانند پلی لاکتیک اسید، پلی کاپرولاکتون و یا کوپلیمر آنها به روش الکتروریسی در حوزه پزشکی مانند مهندسی بافت به سرعت در حال افزایش است. بیشتر نانوالیاف پلیمری تولید شده به روش الکتروریسی، آبگریز بوده و این خاصیت از دید

کاربردهای نهایی پزشکی به عنوان مثال در حوزه مهندسی بافت مناسب نیست. بر اساس مطالعات ویی و همکاران، بیشتر چسبندگی سطحی سلول بر روی سطوح آبدوست پلیمری با زاویه تماس آب در حدود ۲۰ تا ۶۰ درجه به دست می آید. یکی از پلیمرهای مورد استفاده در منسوجات پزشکی در حوزه نانولیفی، نانوالیاف الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید (PLA) است.

با توجه به خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری، کاربردهای فراوانی برای آن می توان نام برد که البته از معایب آن خاصیت آبگریز بودن است. در اکثر منابع مختلف مقدار زاویه تماس گزارش شده برای این الیاف بالاتر از ۱۰۰ درجه است. یک روش مهم در جهت افزایش خاصیت آبدوستی

استفاده از انواع روش های اصلاح سطح مانند هیدرولیز قلیایی سطح است.

در حالت عادی و به خودی خود هیچ گروهی در زنجیره جانبی مواد واکنشی ندارد و هیدرولیز سطح قلیایی یک روش ساده برای انتقال دو نوع گروه عملکردی آبدوست است.

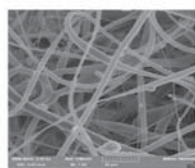
به عنوان مثال، اسیدهای کربوکسیلیک (-COOH) و همچنین هیدروکسیل ها (-OH) در زنجیره اصلی PLA با شکاف پیوند استر آلیفاتیک پلی استر را به وجود می آورند.

استفاده از قلیایی قوی نیز میتواند موجب تخریب PLA شود که برای جلوگیری از آن میتوان از مخلوط اتانول و هیدروکسید سدیم (NaOH) استفاده کرد. پس از اصلاح قلیایی، آبدوستی سطح و انرژی سطح PLA

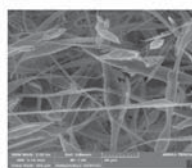


جدول ۱. هیدرولیز نانوالیاف الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید بر اساس زمان و غلظت

غلظت هیدروکسید سدیم	زمان	
۱M	۰/۵M	(ساعت)
حل نشد	حل نشد	۲
حل شد	حل نشد	۳
حل شد	حل شد	۴



الف



ب

شکل ۱. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (الف) نانوالیاف الکتروریسی شده پلی لاکتیک اسید، (ب) نانو الیاف هیدرولیز قلیایی شده پلی لاکتیک اسید مربوط به هیدرولیز نیم مولار هیدروکسید سدیم به مدت سه ساعت.

استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل MIRA LLL شرکت TESCAN ساخت

کشور چک مورد ارزیابی قرار گرفت.

سپس از نرم افزار WEB PLOT DIGITALIZER برای اندازه گیری قطر نانوالیاف الکتروریسی شده استفاده شد.

به منظور شناسایی گروه های شیمیایی موجود در ساختار نانوالیاف، طیف FTIR توسط دستگاه TERNICOLET مدل AVATAR ساخت آمریکا ۱-۷۰۰ - ۶۰۰ بررسی شد. از روی تغییر موقعیت و شدت پیک ها و مقایسه آنها با هر یک از اجزا به طور خالص می توان نتیجه گیری کرد که تغییرات شیمیایی و برهمکنش هایی در ساختار نانوالیاف رخ داده است.

آبدوستی و آبریزی نانوالیاف از جمله خواص تعیین کننده کارایی داربست های تهیه شده در کاربردهای زیستی هستند. در این تحقیق به منظور تشخیص میزان آبدوستی لایه های لیفی از روش چکاندن قطره آب بر سطح نانوالیاف و اندازه گیری زاویه تماس استفاده شد.

نحوه قرار گیری قطره بر سطح الیاف توسط تجهیزات ویدئویی مدل CA۱۰-

۵۸۳۰۰ IL۹۶۱۰ ساخت شرکت JIKAN CA-

۱۰ تصویر برداری و سپس با اندازه گیری زاویه

سانتیمتر) و نرخ تغذیه (۱ میلی لیتر بر ساعت) با ولتاژ ۱۵ کیلوولت ثابت در نظر گرفته شد.

نانوالیاف روی جمع کننده دوار با قطر ۵ سانتیمتر و با سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه به صورت شبکه بی بافت به مدت ۸ ساعت جمع شدند.

۲-۳- هیدرولیز سطحی وب نانولیفی پلی لاکتیک اسید

برای انتخاب بهترین حالت با زاویه تماس مناسب، هیدرولیز قلیایی در دو غلظت ۰/۵ و ۱ مولار و در مدت زمان ۲، ۳ و ۴ ساعت انجام شد. نمونه لیف پلی لاکتیک اسید به وزن ۰/۱۵G برش داده شده و در محلول ۱۰ میلی لیتر قلیا گرفت. پس از تمام شدن مدت زمان آزمایش نمونه ها بررسی شدند.

نمونه نیم مولار هیدروکسید سدیم به مدت سه ساعت با توجه به زاویه تماس آب و تخریب کمتر به عنوان نمونه بهینه برای ادامه آزمایشها انتخاب شد. نمونه ها بعد از هیدرولیز سه بار با آب مقطر شسته شده و به طور کامل خشک شدند. در جدول ۱ به شرایط هیدرولیز نمونه ها و نتایج به دست آمده از آن اشاره شده است.

۲-۴- بررسی ساختار و ریخت شناسی مورفولوژی و قطر نانوالیاف الکتروریسی شده با

میتواند به طور قابل توجهی بهبود یابد. در میان همه روش ها، روش هیدرولیز قلیایی معمولی با استفاده از هیدروکسید سدیم برای اصلاح لایه های پلی لاکتیک اسید انتخاب شده است. زیرا ساده، ارزان و امیدوار کننده در جهت بهبود خاصیت آبدوستی است. غلظت کم NaOH را می توان برای جلوگیری از تخریب زیاد استفاده کرد که قلیایی باقیمانده به راحتی حذف شود.

پس از هیدرولیز سطحی، کربوکسیل و هیدروکسیل آبدوست را می توان با برش پیوند استر تولید نمود.

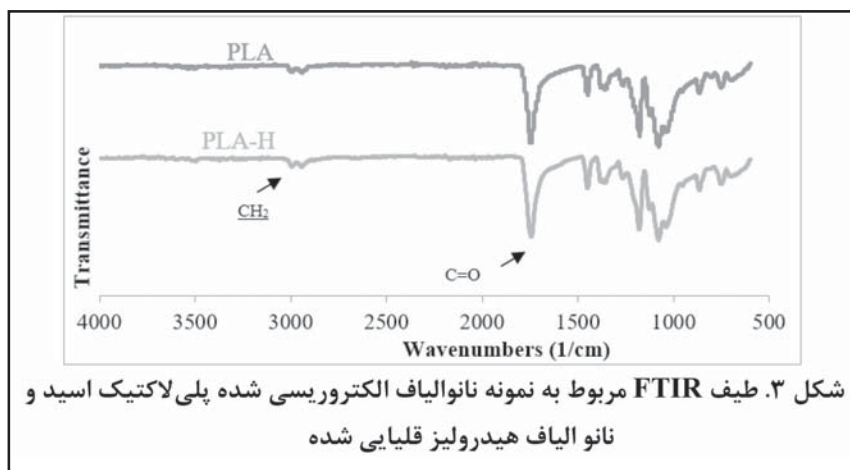
با توجه به مطالب مطرح شده، هدف از این مطالعه بهبود خواص سطحی وب نانولیفی الکتروریسی شده PLA به خصوص بهبود خاصیت آبدوستی آن با استفاده از روش هیدرولیز سطحی قلیایی هیدروکسید سدیم است. با توجه به ویژگی گفته شده در مورد روش هیدرولیز قلیایی، انتظار میرود خواص سطح نانوالیاف الکتروریسی شده PLA به خصوص خاصیت آبدوستی آن بهبود یابد.

۲-۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد

پلی لاکتیک اسید نوع D۳۲۵۱ محصول شرکت NATURE WORK آمریکا با ۱۰۰ NM و WM به ترتیب برابر ۲۹۰۰ و ۵۲۰۰ G/MOL و همچنین حلال دی کلرو متان خریداری شد. هیدروکسید سدیم (NaOH) شرکت سیگما (نیز جهت هیدرولیز سطحی نمونه ها تهیه شد).

۲-۲- ساخت وب نانولیفی پلی لاکتیک اسید از دستگاه الکتروریسی جهت تولید و ساخت وب نانولیفی استفاده شد. روش کار به این صورت بود که پس از توزین مقدار مورد نیاز از پلیمر، حلال دی کلر و متان به پلیمر اضافه شد. محلول پلی لاکتیک اسید ۱۰ درصد وزنی حجمی برای تولید نانوالیاف استفاده شد. سپس محلول در دمای محیط به مدت ۲۴ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. برای تمامی نمونه ها فاصله نازل تا جمع کننده (۱۴



تماس قطره آب و سطح، ویژگی آبدوستی و یا آبگریزی داربست بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

تصاویر SEM مربوط به نانوالیاف تولید شده در شرایط هیدرولیز هیدروکسید سدیم نیم مولار به مدت سه ساعت در شکل ۱ نشان داده شده است. همانطور که در شکل قابل مشاهده است، الیاف پلی لاکتیک اسید بدون شکستگی، دانه تسبیحی و بید بوده و قطر اندازه گیری شده برای این الیاف در حدود $100 \pm 81 \text{ nm}$ بوده است.

بعد از هیدرولیز قلیایی PLA توسط هیدروکسید سدیم، به دلیل پیوند هیدروکسید سدیم با پلی لاکتیک اسید و شکستن پیوندهای استر، تغییر شکلی در ساختار الیاف تولید شده PLA که حالتی صاف و یکنواخت داشتند مشاهده شده و ناهمواریهای سطحی در ساختار الیاف قابل مشاهده است.

استفاده از حلال دی کلرو متان در تولید الیاف این تحقیق، که دارای فراریت زیادی است باعث ایجاد ساختار متخلخل در الیاف شده که دلیل این امر نیز

موجی 1450 cm^{-1} و 1358 cm^{-1} قابل مشاهده هستند که معرف ارتعاش کششی گروه CH_3 در پلی لاکتیک اسید هستند. از طرفی پیک موجود در 1179 cm^{-1} نمایانگر وجود ارتعاش کششی در گروههای O-C و CH_3 است. همچنین پیک مربوط به کشش گروه استر (C-O-C) در عدد موجی 1079 cm^{-1} قابل مشاهده است. برای نمونه H-PLA پیکهای مربوط به کشش $\text{C}=\text{O}$ ، CH_3 ، CH_2 ، C-O-C و COO-C به ترتیب به 1710 ، 2943 ، 1708 ، 1179 ، 1078 و 1038 cm^{-1} انتقال یافتند در بین پیکهای موجود برای نمونه پلی لاکتیک اسید هیدرولیز شده با هیدروکسید سدیم، عدد موجی پیک مربوط به گروه کربونیل کاهش یافته است. علاوه بر این، پیک خیلی ضعیف دیگری نیز در عدد موجی 3300 و 3600 cm^{-1} قابل مشاهده است که مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) است

۴- نتیجه گیری کلی

در این مقاله نانوالیاف پلیلاکتیک اسید (۱۰ درصد) به روش الکترو ریزی تهیه شد. همچنین نانوالیاف تولید شده توسط هیدروکسید سدیم نیم مولار هیدرولیز شده و اصلاح سطحی انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف نشان داد نمونه پلی لاکتیک اسید دارای سطحی یکنواخت، بدون شکستگی، دانه تسبیحی و تخلخل بوده، و پس از هیدرولیز و اصلاح سطح توسط هیدروکسید سدیم حالتی غیر یکنواخت و به دلیل پیوند هیدروکسید سدیم و شکستن پیوندهای استر، در سطح پلی لاکتیک اسید هیدرولیز شده تخلخل و حفره مشاهده شد. هیدرولیز سطحی باعث افزایش خاصیت ترشوندگی الیاف شده و آزمون FTIR نمایانگر حضور هیدروکسید سدیم در ساختار الیاف بود.

پی نوشت:

۱- گروه مهندسی نساجی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه

بناب