



# سترنز نانو بیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با سطح ویره بالا به روش الکتروریسی<sup>۱</sup>

ندا غائبی پناه<sup>۱</sup>، پروین علیزاده<sup>۱</sup>، بیژن افتخاری یکتا<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس،  
<sup>۲</sup> گروه مواد-سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران

neda.ghaebipanah@modares.ac.ir

**چکیده:** در این پژوهش سترنز نانو بیوالیاف شیشه‌ای توانایی با کمک پلیمر پلی وینیل پیرولیدون به روش الکتروریسی بررسی گردید. ابتدا سل سرامیکی در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  تهیه و پایدار شد. پس از آن به منظور تهیه محلول پلیمری، مقادیر مختلفی از پلیمر پلی وینیل پیرولیدون در اتانول حل گردید. سپس سل مورد نظر به محلول پلیمری اضافه شد. محلول‌های نهایی با ویسکوزیته متفاوت در ولتاژ‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ کیلوولت تحت فرایند الکتروریسی هم‌محور<sup>۳</sup> قرار گرفتند. از الیاف رسیده شده تصاویر میکروسکوپی SEM تهیه شد. براساس نتایج به دست آمده، آنالیز‌های BET و FTIR XRD STA بروی نمونه بهینه انجام گرفت و مقادار مناسب پلیمر پلی وینیل پیرولیدون و ولتاژ اعمالی جهت دستیابی به نانو الیاف شیشه‌ای توانایی با سطح ویره بالا به دست آمد.

**کلید واژه:** نانو بیوالیاف شیشه‌ای توانایی، نانو الیاف شیشه‌ای مزوپور، پارامترهای الکتروریسی، نازل هم محور، پلیمر پلی وینیل پیرولیدون، روش الکتروریسی.

## ۱- مقدمه

کاهش قطر الیاف تا مقیاس نانو، چندین ویژگی مطلوب مانند نسبت سطح به حجم بالا، خواص مکانیکی خوب و ... را نتیجه می‌دهد. روش‌های مختلفی برای تولید نانو الیاف وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان از روش الکتروریسی نام برد. فرایند الکتروریسی یک مکانیزم الکتروهیدرودینامیکی مستقیم جهت تولید الیاف با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر و حتی تا ۵ نانومتر را تأمین می‌کند [۱].

تفاوت زیادی در اصول پایه‌ای الکتروریسی محلول سرامیکی و محلول پلیمری وجود ندارد. اگرچه مراحلی نظیر هیدرولیز، تراکم و ژلاسیون پیش‌ماده‌های سرامیکی در فرایند الکتروریسی باید مورد توجه بیشتری قرار گیرد [۲]. اگر پارامترهای مولکولی (نظیر قابلیت انحلال، دمای انتقال به شیشه، نقطه ذوب، سرعت تبلور، وزن مولکولی، نسبت وزن مولکولی، فشار بخار حلال و pH) و پارامترهای فرایند و محلول (نظیر ویسکوزیته، غلظت، ولتاژ اعمالی، فاصله بین لوله مویین و صفحه جمع کننده، هدایت الکتریکی، کشش سطحی، نرخ تزریق، دما و رطوبت نسبی) به درستی تنظیم شوند، در اصول و تئوری تقریباً تمام محلول‌های پلیمری یا پلیمرهای مذاب می‌توانند از طریق فرایند الکتروریسی به شکل الیاف درآیند [۳، ۴]. قطر

<sup>۱</sup> Electrospinning

<sup>۲</sup> Coaxial

و مورفولوژی نانو الیاف الکتروریسی شده را می‌توان از طریق تنظیم این پارامترها در طی فرآیند کتترل نمود [۴]. مورفولوژی خاص نانو الیاف سبب استفاده از آن‌ها در کاربردهای پیشرفته مانند کاربرد در نانوسیال‌ها، کاتالیست‌ها، رسانش و رهایش دارو، مهندسی بافت، تقویت کننده‌های نانو، ذخیره سازی انرژی، فیلتراسیون و سنسور گاز شده است [۱، ۳، ۵، ۶].

شیشه‌های زیست فعال مزوپور<sup>۱</sup>، اخیراً مورد بررسی گستردگی قرار گرفته اند، زیرا پتانسیل قرارگیری به جای استخوان یا دندان و حتی نوسازی این بافت‌ها را دارا هستند [۷، ۸]. علاوه بر کاربردهای تجاری در بازسازی عیوب استخوانی، این خانواده از مواد زیستی می‌توانند به عنوان پوشش‌های زیست فعال ایمپلنت‌های فلزی و همچنین فعالیت‌های سلولی و یا پروتئینی در نوسازی بافت و مهندسی آن مورد استفاده قرار گیرند. در مقایسه شیشه‌های زیست فعال، شیشه‌های زیست فعال نوین مزوپور به دلیل بالا بودن سطح ویژه و حجم کلی حفرات، میزان زیست فعالی متفاوتی را از خود نشان می‌دهند که در کاربردهای آینده مهندسی بافت و رسانش دارو نقش بسزایی دارند [۸].

ستنتر نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با قطر در ۵۰۰-۱۰۰ نانومتر با سطح ویژه بالا امروزه توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۹-۱۱].

با توجه به آنکه شیشه‌های تهیه شده در این سیستم تاکنون بیشتر به صورت پودر، قطعه و یا داریست بوده‌اند و مورفولوژی الیاف توخالی آن با دیواره مزوپور چندان مورد مطالعه قرار نگرفته‌اند نکات مبهم بسیاری از نظر ستنت و بهینه سازی پارامترها به روش الکتروریسی و همچنین دستیابی به اندازه الیاف مطلوب وجود دارد. هدف از تحقیق حاضر بررسی پارامترهای ولتاژ و غلظت در فرایند الکتروریسی و ستنت نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور با قطر در ۵۰۰-۱۰۰ نانومتر می‌باشد.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در ابتدا برای تهیه سل سرامیکی در سیستم TEOS، Merck 8.00658، SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>، تتراتیل اورتوسیلیکات (TEP، Merck 8.21141)، نیترات کلسیم چهار آبه (Merck 1.02121) و تترابوتیل تیتانات ۳۱ (TBT، Merck 8.21895) در اتانول (Merck 1.00986) حل شد. ترکیب شیمیایی نمونه را ۵۹ درصد مولی SiO<sub>2</sub>، ۵ درصد مولی CaO، ۵ درصد مولی P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> و ۵ درصد مولی TiO<sub>2</sub> تشکیل داد و بر اساس منابع این ترکیب زیست فعال می‌باشد [۱۲]. جهت تهیه ۱ گرم نمونه از ۲ میلی لیتر اتانول استفاده شد. برای پایداری سل و تنظیم pH، اسید کلریدریک ۱ مولار به میزان ۱/۰ میلی لیتر به سل اضافه گردید و به مدت ۱ ساعت به کمک همزن مغناطیسی با دور متوسط همزده شد. همچنین مقادیر ۴، ۵، ۶، ۷، ۸ و ۹ گرم پلیمر پلی وینیل پیرولیدون (PVP، Merck 107443) در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل گردید و به مدت ۱ ساعت همزده شد. سپس در هر بار آزمایش، ۲ میلی لیتر از سل با شرایط ثابت به ۲ میلی لیتر از محلول پلیمری با غلظت‌های مختلف پلیمر اضافه گردید و به مدت ۳۰ دقیقه به کمک همزن مغناطیسی با دور متوسط همزده شد. در نهایت آمیزه‌ای به دست آمده با شرایط مختلف تحت ریسندگی الکتریکی دستگاه فناوران نانو مقیاس، قرار گرفتند. لازم به ذکر است

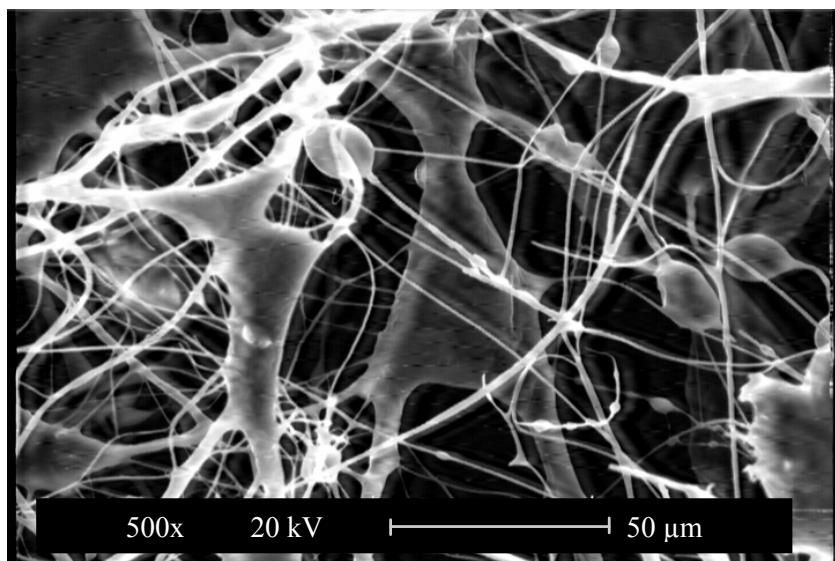
<sup>۱</sup> Mesopore Bioactive Glass (MBG)

که از نازل هم محور در ریسندرگی الکتریکی استفاده گردید؛ به طوری که هسته نازل را روغن و پوسته آن را آمیز تشکیل داد. هر کدام از آمیزها تحت ولتاژهای ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۱۰ کیلوولت با فاصله هوایی ۸ سانتی‌متر و نرخ تزریق  $2/0$  میلی‌لیتر بر ساعت بر روی فویل آلومینیوم ریسیده شد.

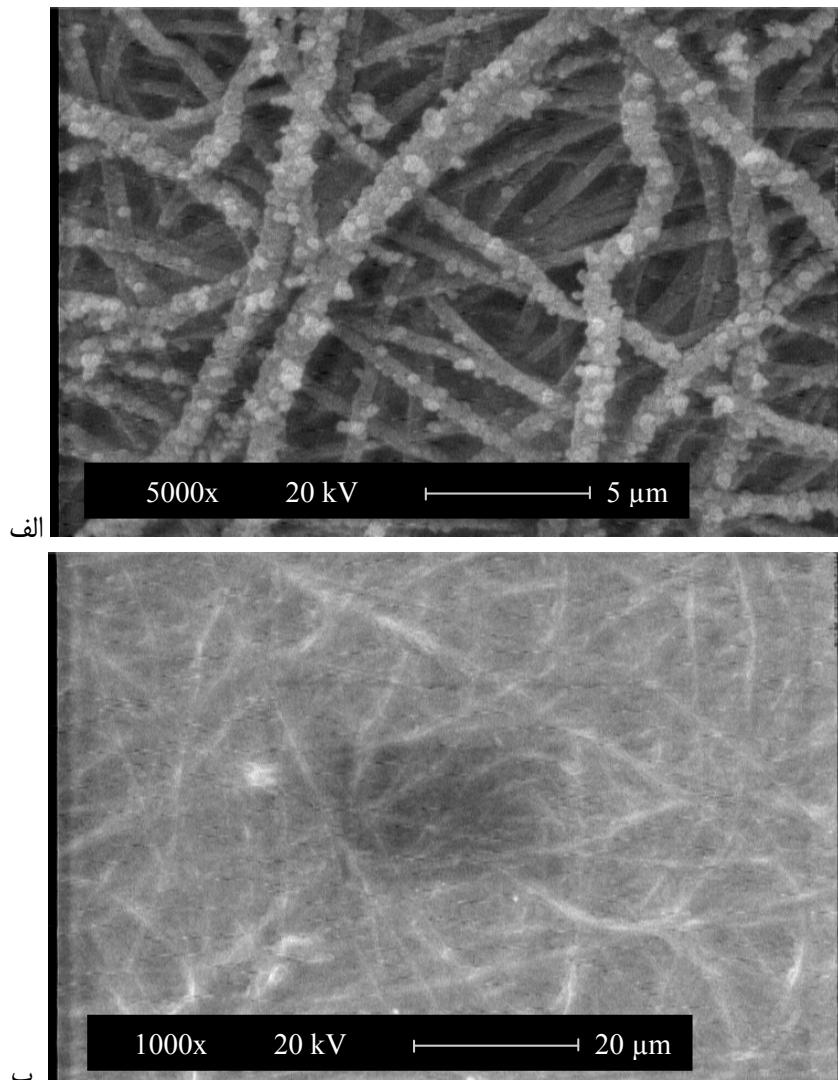
برای حذف روغن از هسته الیاف روش‌های حذف به کمک عملیات حرارتی، حذف به کمک حرارت تحت خلاً و در نهایت حذف به کمک حلال استفاده گردید و از آن‌ها تصاویر SEM (Philips XL30) گرفته شد. پس از حذف روغن از نمونه مورد نظر آنالیز XRD (Philips X'Pert) آن را شیشه گزارش کرد. سپس الیاف بر اساس منحنی STA، در دمای  $600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند. جهت بررسی پیوندهای موجود در نمونه از آنالیز FTIR (Thermo Nicolet, NEXUS 670) و (Micromeritics Gemini 3275) BJH و منحنی BET میزان تخلخل‌ها و سایز آن‌ها از آنالیز BET و منحنی BET (Micromeritics Gemini 3275) BJH و منحنی BET میزان تخلخل‌ها و سایز آن‌ها از آنالیز BET و منحنی BET استفاده گردید.

### ۳- نتایج و بحث

در نمونه‌های حاوی ۴، ۵ و ۶ گرم پلیمر ریسندرگی نامناسب بود و ساختار مهره دار تشکیل شد که شکل ۱ نمونه‌ای از آن را نشان می‌دهد. از طرفی غلظت و ویسکوزیته نمونه حاوی ۹ گرم پلیمر جهت ریسندرگی بالا بود به طوری که الیافی بر روی فویل آلومینیوم تشکیل نگردید. نمونه‌های حاوی ۷ و ۸ گرم پلیمر از نظر غلظت پلیمر نتایج مطلوبی را نشان داد. در ابتدا به منظور حذف روغن از هسته الیاف از روش حذف به کمک عملیات حرارتی و حذف به کمک حرارت تحت خلاً استفاده گردید. بر اساس تصاویر میکروسکوپی از این نمونه‌ها، روش‌های مذکور در حذف روغن موجود در هسته الیاف موثر نبود (شکل ۲).



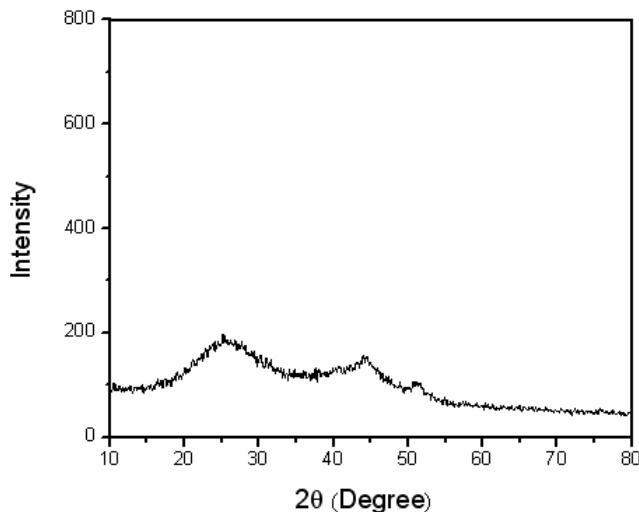
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه حاوی ۴ گرم پلیمر، ولتاژ اعمالی ۲۵ کیلوولت با بزرگنمایی  $500\times$  برابر.



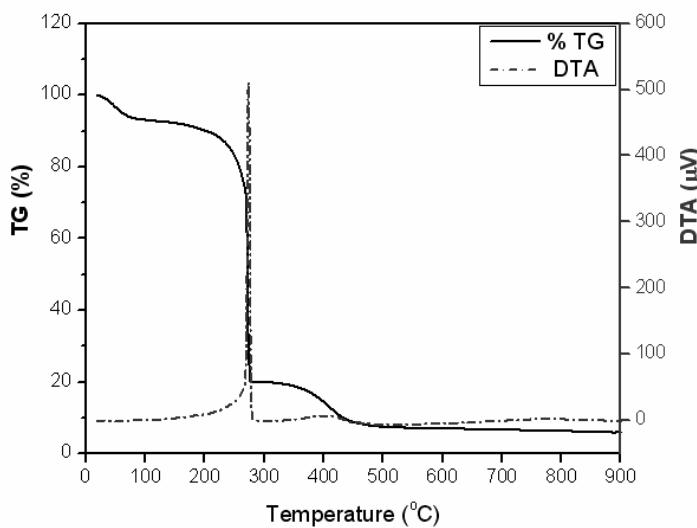
شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی الیاف جهت حذف روغن. الف. نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت، روش حذف به کمک عملیات حرارتی در  $600^{\circ}\text{C}$  با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ب. نمونه حاوی ۷ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۵ کیلوولت، روش حذف به کمک حرارت تحت خلاً به مدت ۴۸ ساعت با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر.

در نهایت جهت دستیابی به مورفولوژی با توزیع یکنواخت‌تر الیاف و همچنین اندازه قطر مطلوب، دو نمونه حاوی ۷ و ۸ گرم پلیمر در ولتاژهای ۱۵ و ۱۰ کیلوولت با فاصله هوایی ۸ سانتی‌متر و نرخ تزریق  $2/0$  میلی‌لیتر بر ساعت ریسیده شدند. روغن موجود در هسته این الیاف با روش حذف به کمک حلال از بین رفت. بر اساس تصاویر SEM، نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت بهترین مورفولوژی را از خود نشان داد. شکل ۳ الگوی پراش اشعه ایکس این نمونه را پس از حذف روغن و شکل ۴ منحنی STA نمونه بهینه را نشان می‌دهد. با توجه به منحنی TGA، ۴ مرحله اصلی برای کاهش وزن نمونه در گستره دمایی  $30-600^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. مرحله اول با گستره دمایی  $30-100^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج آب و حلال اتانول می‌باشد و این مقدار تقریباً ۷٪ از کاهش وزن کل را به خود اختصاص می‌دهد. در مرحله دوم از دمای تقریبی  $170-280^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج مواد آلی موجود در TBT، TEOS و تجزیه نیترات‌ها است. مرحله سوم با گستره دمایی  $300-400^{\circ}\text{C}$  به تجزیه

نیترات‌ها و پلیمر PVP و همچنین خروج مواد آلی موجود در TBT نسبت داده می‌شود. در مرحله آخر با گستره دمایی ۴۰۰–۶۰۰°C کاهش وزن نمونه به آزاد شدن کربن نتیجه شده از تجزیه پلیمر PVP مربوط می‌باشد [۱۳].

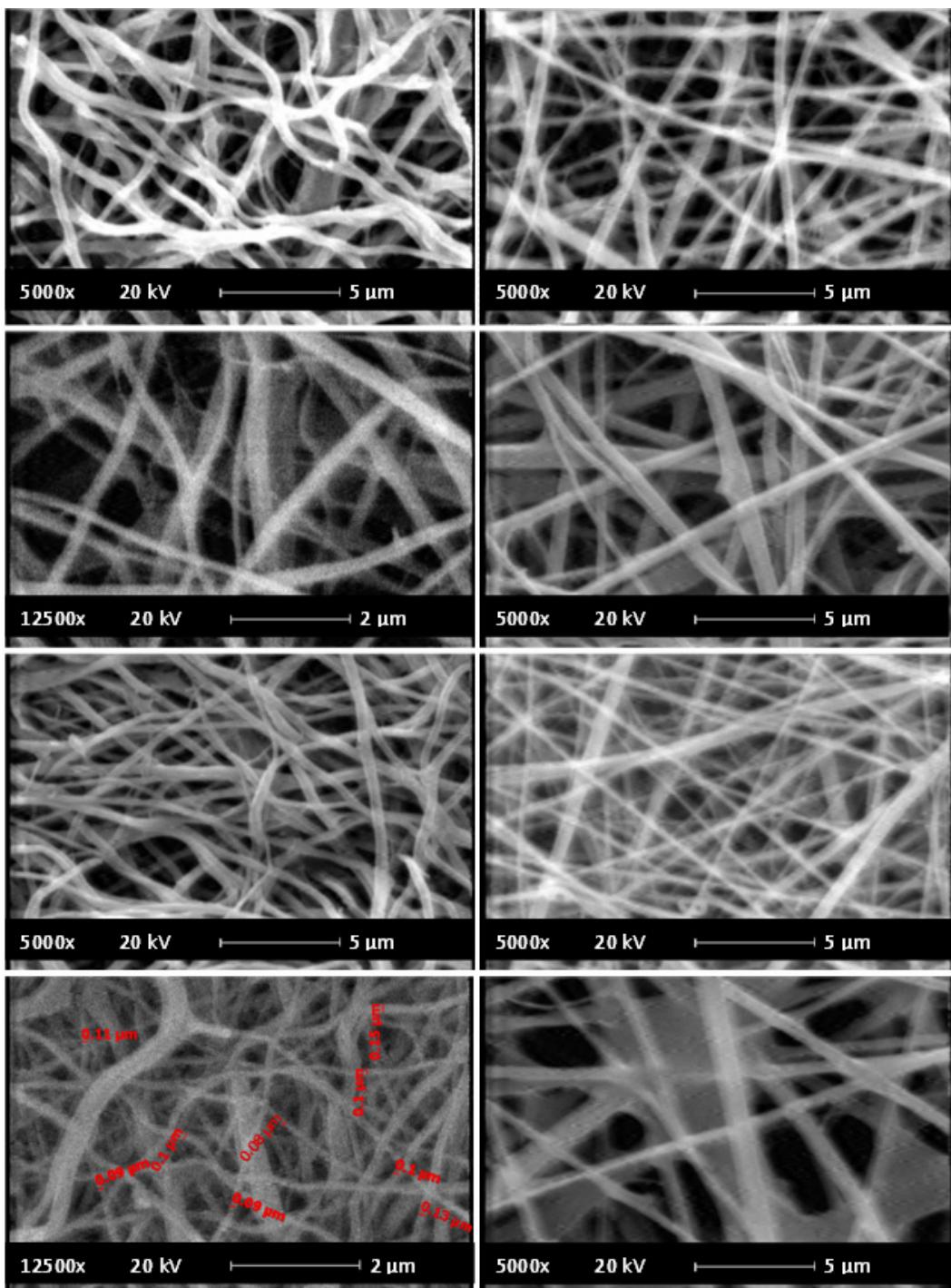


شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن.



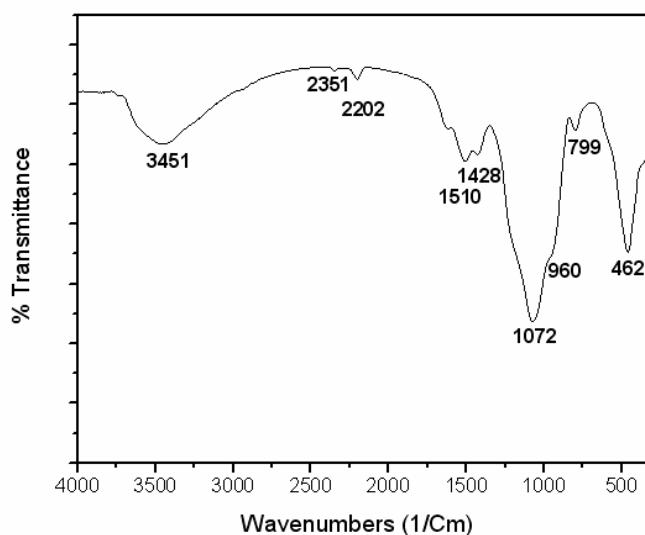
شکل ۴- منحنی STA نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن.

این نمونه‌ها بر اساس منحنی STA در دمای ۶۰۰°C به مدت ۵ ساعت عملیات حرارتی شدند و از آن‌ها تصاویر SEM تهیه گردید (شکل ۵). بر اساس تصاویر SEM، الیاف بر روی فویل آلومنیومی تشکیل شدند. الیاف نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلو ولت از نظر مورفوЛОژی نشان‌دهنده الیاف یکنواخت‌تر با اختلاف اندازه کمتر در قطر می‌باشند و پس از عملیات حرارتی قطر این الیاف کاهش یافت و در حدود ۸۰ تا ۱۵۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. با توجه به مورفوЛОژی با توزیع یکنواخت‌تر الیاف و همچنین اندازه قطر مطلوب، نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلو ولت به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید و آنالیزهای BET و FTIR بر روی آن انجام گرفت.

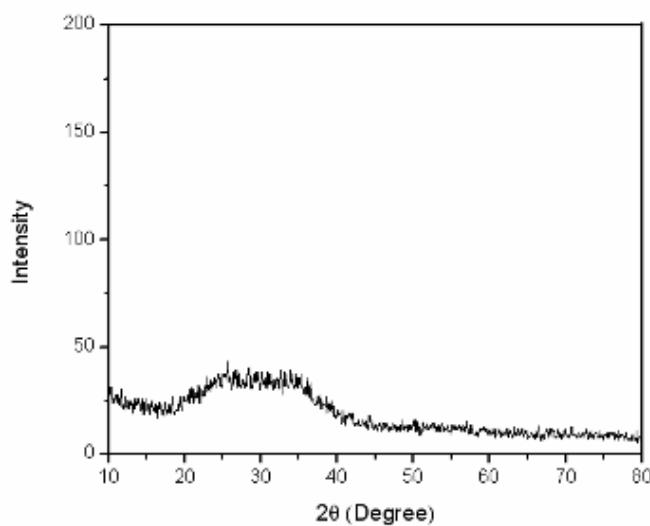


شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی. الف. ۷ گرم پلیمر، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر. ب. نمونه "الف" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر. پ. ۷ گرم پلیمر، ۱ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۱۲۵۰۰ برابر. ن. ۸ گرم پلیمر، ۱ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر. و. نمونه "ن" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۱۲۵۰۰ برابر. ه. ۸ گرم پلیمر، ۱ کیلوولت، حذف روغن به کمک حلال با بزرگنمایی ۵۰۰ برابر. د. نمونه "ه" پس از عملیات حرارتی با بزرگنمایی ۱۲۵۰۰ برابر.

برای تعیین نوع پیوندهای موجود، از نمونه بهینه پس از عملیات حرارتی آنالیز FTIR گرفته شد (شکل ۶). در این آنالیز باند  $462\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Si و O-Si-O، باندهای  $799\text{ cm}^{-1}$  و  $1072\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Si متقارن و نامتقارن کششی [۱۴]، باند در حدود  $960\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای Si-O-Ti [۱۵]، باندهای  $1400\text{ cm}^{-1}$ - $1550\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای گروه کربنات و باند  $3451\text{ cm}^{-1}$  به پیوندهای گروه هیدروکسیل نسبت داده شد [۱۲]. پیوندهای سیلیکاتی در محیط زیستی توانایی تشکیل فازهای زیستی نظیر هیدروکسی آپاتیت را دارا می‌باشند [۱۲، ۱۴]. از آنجایی که دی‌اکسید تیتانیم می‌تواند در محیط زیستی به عنوان مکانی ترجیحی برای رشد فاز آپاتیت عمل نماید، بنابراین از این ترکیب می‌توان در کاربردهای مهندسی بافت استفاده نمود [۱۶]. همچنین از الگوی پراش اشعه ایکس جهت اطمینان از آمورف بودن این نمونه پس از عملیات حرارتی استفاده گردید (شکل ۷).

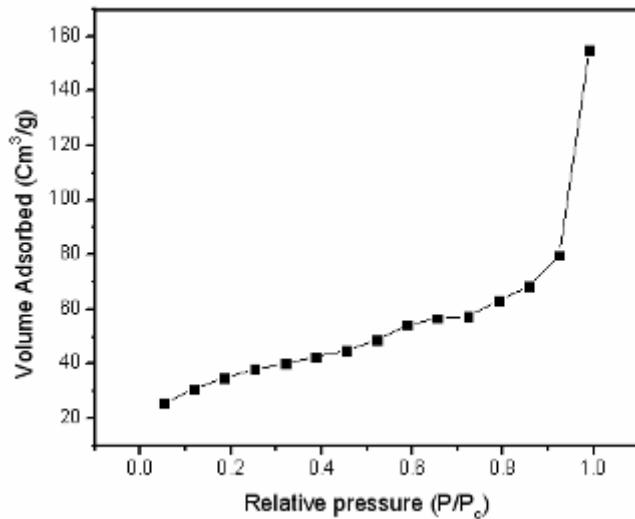


شکل ۶- نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن و عملیات حرارتی.



شکل ۷- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با ولتاژ اعمالی ۱۰ کیلوولت پس از حذف روغن و عملیات حرارتی.

شکل ۸ منحنی ایزوترم جذب نیتروژن نمونه بهینه به دست آمده از آنالیز BET و BJH را نشان می‌دهد. از آنالیز BET جهت تعیین سطح ویژه و از منحنی BJH جهت نشان دادن چگونگی توزیع تخلخل‌ها، سایز آن‌ها و حجم کلی حفرات کمک گرفته شد که در جدول ۱ آمده است. بر اساس این اطلاعات، نمونه سطح ویژه بالای دارد و حاوی تخلخل‌های مزوپور ( $2-50$  نانومتر) می‌باشد که می‌توان به عنوان سامانه شیشه‌ای رهایش دارو و مولکول‌های زیستی و ... از آن استفاده کرد.



شکل ۸- منحنی ایزوترم جذب نیتروژن نمونه بهینه

جدول ۱- اطلاعات مربوط به سطح نمونه بهینه از آنالیز BET و منحنی BJH

	میانگین سایز حفرات (nm)	حجم حفرات ( $\text{Cm}^3/\text{gr}$ )	سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )
نمونه	۱۲۷	۰/۲۳	۸/۲

#### ۴- نتیجه‌گیری

قطر الیاف نمونه حاوی ۸ گرم پلیمر با پارامترهای ریسندگی ولتاژ اعمالی  $10$  کیلوولت، نرخ تزریق  $2/۰$  میلی‌لیتر بر ساعت و فاصله هوایی  $8$  سانتی‌متر برای سل سرامیکی در سیستم  $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  در حدود  $۸۰$  تا  $۱۵۰$  نانومتر اندازه‌گیری شد و بر این اساس نمونه بهینه گزارش گردید. جهت حذف روغن از هسته نانوالیاف روش حذف به کمک حلال موثر بود در حالی که روش‌های حذف به کمک عملیات حرارتی و حذف به کمک حرارت تحت خالاً نتوانست روغن را از هسته الیاف خارج کند. نانوبیوالیاف شیشه‌ای مزوپور که از روش الکتروریسی سنتز گردید، با توجه به سطح ویژه بالا می‌تواند به عنوان سامانه شیشه‌ای رهایش دارو و مولکول‌های زیستی و ... استفاده گردد.

#### مراجع

- [1] R. Khajavi, M. Abbasipour, "Electrospinning as a versatile method for fabricating coreshell, hollow and porous nanofibers", Scientia Iranica, Transactions F: Nanotechnology, pp. 1-6, (2012).

- [2] Dan Li, Jesse T. McCann, and Younan Xia, "Electrospinning: A Simple and Versatile Technique for Producing Ceramic Nanofibers and Nanotubes", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89 [6], pp. 1861-1869, (2006).
- [3] Andreas Greiner and Joachim H. Wendorff, "Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers", *Angew. Chem. Int.* Vol. 46, pp. 5670-5703, (2007).
- [4] Hui WU, Wei PAN, Dandan LIN, Heping LI, "Electrospinning of ceramic nanofibers: Fabrication, assembly and applications", *Journal of Advanced Ceramics*, Vol. 1(1), pp. 2-23, (2012).
- [5] Yunqian Dai, Wenying Liu, Eric Formo, Yueming Sun and Younan Xia, "Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology", *polymers advanced technologies*, Vol. 22, pp. 326-338, (2011).
- [6] Nandana Bhardwaj, Subhas C. Kundu, "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique", *Biotechnology Advances*, Vol. 28, pp. 325-347, (2010).
- [7] Wentao Liu, Xin Wang, Xiaohan Gao, Xiaofeng Chan, Xinghua Yu, Hongsu Wang, Xuming Deng, "Biotemplated multichannel mesoporous bioactive glass microtubes as a drug carrier", *Ceramics International*, Article in press, (2013).
- [8] Lingzhi Zhao, Xiaoxia Yan, Xufeng Zhou, Liang Zhou, Hongning Wang, Jiawei Tang, Chengzhong Yu, "Mesoporous bioactive glasses for controlled drug release", *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 109, pp. 210-215, (2008).
- [9] Travis J. Sill, Horst A. von Recum, "Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering", *Biomaterials*, Vol. 29, pp. 1989-2006, (2008).
- [10] Viness Pillay, Clare Dott, Yahya E. Choonara, Charu Tyagi, Lomas Tomar, Pradeep Kumar, Lisa C. du Toit, and Valence M. K. Ndesendo, "A Review of the Effect of Processing Variables on the Fabrication of Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, pp. 1-23, (2012).
- [11] Julian R. Jones, "Review of bioactive glass: From Hench to hybrids", *Acta Biomaterialia*, Vol. 9, pp. 4457-4486, (2013).
- [12] Shirong Ni, Ruilin Du, and Siyu Ni, "The Influence of Na and Ti on the In Vitro Degradation and Bioactivity in 58S Sol-Gel Bioactive Glass", *Advances in Materials Science and Engineering*, Vol. 2012, pp. 1-7, (2012).
- [13] Abeer M. El-Kady, Ashraf F. Ali, Rizk A. Rizk, Manar M. Ahmed, "Synthesis, characterization and microbiological response of silver doped bioactive glass nanoparticles", *Ceramics International*, Vol. 38, pp. 177-188, (2012).
- [14] H. Lu, T. Zhang, X. P. Wang, Q. F. Fang, "Electrospun submicron bioactive glass fibers for bone tissue scaffold", *J Mater Sci: Mater Med*, Vol. 20, pp. 793-798, (2009).
- [15] Rubia F. S. Lenza, Wander L. Vasconcelos, "Synthesis of Titania-Silica Materials by Sol-Gel", *Materials Research*, Vol. 5, No. 4, pp. 497-502, (2002).
- [16] Wei Xia, Carl Lindahl, Jukka Lausmaa and Hakan Engqvist, "Biomimetic Hydroxyapatite Deposition on Titanium Oxide Surfaces for Biomedical Application", *Advances in Biomimetics*, Vol. 20, pp. 429-452, (2011).