

تولید نانوالیاف پوسته-مغزی پلی یورتان - کیتوسان و پلی یورتان- پلی اتیلن اکساید

Preparation of Polyurethane (core) and chitosan/poly (ethylene oxide) (shell) composite nanofiber

لاله ملک نیا^{۱*}، ماندانا دیلمیان^۲ و امیر هوشنگ حکمت^۱

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده فنی و مهندسی واحد تهران جنوب، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۱۷۷۷۶-۱۳۴۵۱

۲- رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۴۱۶۳۵-۳۷۵۶

چکیده

در این مقاله تهیه و خصوصیات نانوالیاف کامپوزیتی پوسته-مغزی پلی یورتان به عنوان هسته و کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید به عنوان پوسته به روش الکترورسی تهیه شده است. آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل ساختار نانوالیاف پوسته-مغزی را به وضوح نشان داده است. گروه‌های عاملی پلی یورتان، کیتوسان/ پلی یورتان، کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید توسط طیف‌سنجی فوریه (FTIR) نشان داده شده است. ساختار کریستالی و رفتار حرارتی الیاف پلی یورتان و کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید توسط آنالیز XRD و DSC نشان داده شده است.

مقدمه

نانولیفی عبارتند از: خاصیت همواستازیس، خاصیت جذب، نیمه تراوایی، تطبیق پذیری، قابلیت عامل دار نمودن، رفع اثر زخم. امروزه زخم‌پوش‌های نانولیفی به دلیل میزان اثر پذیری عمدتاً از پلیمرهای طبیعی نظیر پلی ساکاریدها (سلولز و مشتقات آن، آلجینات‌ها، دکستران، کیتوسان)، پروتئین‌ها (کلاژن، فیبرین) و پلی استرهای باکتریایی تولید می‌شوند [۲-۳]. کیتوسان یک پلیمر زیست تخریب پذیر است از هیدرولیز طبیعی کیتین به دست می‌آید. با توجه به ساختار آن که یک پلی ساکارید نیتروژن دار، سفید، سخت و غیرالاستیک است و منبع بالایی از نیتروژن است. خاصیت ضد میکروبی کیتوسان به دلیل وجود گروه‌های آمین زیاد آن است که در محیط اسیدی به شکل پلی کاتیون در می‌آید [۴]. همچنین،

یک زخم پوش ایده‌آل باید شرایط تولید محیط مورد نیاز فرایند درمان زخم را داشته باشد و در عین حال از بستتر زخم در مقابل حملات محیطی و باکتریایی نیز محافظت نماید. برخلاف زخم‌پوش‌های رایج و قدیمی که در برگیرنده تنها یک و یا دو مورد ویژگی مطلوب هستند، زخم‌پوش‌های بر پایه نانوالیاف به طور همزمان دارای چندین ویژگی هستند. به عنوان مثال می‌توانند هم چرک‌کاه زخم را جذب نموده، هم خاصیت ضد میکروبی به زخم دهند و هم محیط آن را مرطوب نگاه دارند. زخم‌پوش‌های نانوالیاف تولید شده با استفاده از دستگاه الکترورسی نسبت به زخم‌پوش‌های مرسوم خواص و ویژگی‌های برتری دارند [۱]. خواص اصلی زخم‌پوش‌های

کلمات کلیدی

پوسته-مغزی،
الکترورسی،
نانوالیاف،
پلی یورتان،
کیتوسان

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: melika02@azad.ac.i

جداگانه در محلول اسیدی ۹۰٪ حل شده و سپس مخلوط کیتوسان/ پلی‌اتیلن اکساید به نسبت وزنی ۲۵/۷۵ آماده شده است.

الکتروریسی

ابتدا محلول توسط سرنگ ۵ میلی لیتر کشیده و کاملاً هواگیری شده، سپس سوزن ۱۸ گیج و یا سوزن پوسته/مغزی ۲۲/۱۶ بر سر نازل وصل شده. با اولین خروج قطره محلول از نوک سوزن ولتاژ مورد نظر جهت برقراری میدان الکتریکی تنظیم شده و به منظور بررسی پارامترهای دستگاه الکتروریسی و تعیین شرایط بهینه برای الکتروریسی در ابتدا محلول ها، در نسبت ترکیب حلال مختلف آزمایش شدند. سپس با توجه به مشاهدات حاصل از بهترین شرایط محلول سازی و تولید نانو الیاف جهت آزمون محلول هایی با غلظت های مختلف استفاده شد. سپس محلول های با غلظت مناسب جهت الکتروریسی پوسته/ مغزی با کیتوسان آزمایش شدند. شرایط الکتروریسی در جدول های (۱) و (۲) آماده است.

نتایج و بحث

نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

پس از بررسی مقالات مختلف و انجام مطالعات اولیه، شرایط الکتروریسی پلیمرهای کیتوسان، پلی اورتان و همچنین ترکیب این دو به صورت نانوالیاف پوسته/ هسته مورد بررسی و آزمایش های مربوطه پیرامون آن انجام گرفت. در ابتدا پارامتر حلال با نسبت ترکیب مختلف در غلظت ثابتی از پلی اورتان آزمایش شد. نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به شرح زیر است. همانطور که در تصاویر شکل ۱ مشخص است، نانوالیاف بدست آمده تنها در نسبت های ۴۰/۶۰ و ۵۰/۵۰ (تتراهیدروفوران/ دی متیل فرمامید) نانوالیاف یکنواخت و همواری تولید می نماید و با تغییر نسبت حلال از نسبت ترکیب ۱۰۰/۰ به ۰/۱۰۰ (ترکیب دی متیل فرمامید خالص به تتراهیدروفوران) قطر الیاف افزایش می یابد. پس از بررسی نسبت حلال، پلیمر پلی اورتان در غلظت های مختلف آماده سازی شده و با شرایط ثابت الکتروریسی می شود. نتایج این تصاویر (شکل ۲) نشان دهنده مناسب نبودن ویسکوزیته در غلظت های بسیار کم و زیاد (به دلیل عدم درهمگیری مناسب زنجیره های پلیمری پلی اورتان) است. لذا مناسب ترین غلظت برای تولید نانوالیاف غلظت ۷/۵٪ وزنی در نسبت ترکیب ۴۰/۶۰ تتراهیدروفوران/ دی متیل فرمامید است.

نتایج حاصل از اندازه گیری طیف عبور (یا جذب) نوری در ناحیه طیفی مادون قرمز (FTIR)

نتایج حاصل از طیف مادون قرمز نانوالیاف پلی اورتان، کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید و ترکیب هیبریدی از این سه پلیمر در جدول آمده است. کیتوسان خالص دارای طیف جذب اصلی در محدوده cm^{-1}

خاصیت همواستاتیک و رفتار ضدباکتری و ضدقارچی کیتوسان برای درمان زخم بسیار مهم و مورد توجه است [۵]. نانو الیاف کیتوسان به دلیل سطح به حجم و تخلخل بسیار، برای رهایش دارو و پوشش دهی زخم بسیار مناسب هستند. به عبارت دیگر ساختار متخلخل بسترهای نانوالیاف برای رشد و کشت سلولی بسیار مناسب هستند و موجب افزایش سرعت بهبود زخم می شوند [۶-۷]. پلیمر پلی اورتان به دلیل خواص خوب محافظتی و نفوذ اکسیژن، از جمله پلیمرهای بسیار پر کاربرد در زمینه تولید زخم پوش های پیشرفته پلیمر است [۸-۱۰]. این پلیمر هم اکنون نیز در زخم پوش های تجاری مورد استفاده قرار می گیرد. انتظار می رود، با بکارگیری دو پلیمر بسیار پر کاربرد در تهیه زخم پوش ها خاصیت نانوالیاف حاصله از نظر آبدوستی، رشد و تکثیر سلولی و میزان الاستیسیته افزایش یابد.

امروزه داربست های الکتروریسی شده به دلایل بیشماری جایگزین پیوند پوست شده اند. الکتروریسی یکی از ساده ترین و مناسب ترین روش های تولید نانوالیاف است. با استفاده از این تکنیک امکان تولید ساختارهای سه بعدی متخلخل امکان پذیر است [۹]. یکی از کاربردهای موثر الکتروریسی تولید نانوالیاف مناسب و حاوی خواص ویژه برای ترمیم بافت زخم است. از این رو در این پژوهش از این تکنیک برای تولید نانوالیاف کیتوسان/ پلی اورتان استفاده شده است و خصوصیات مورفولوژی و ساختاری با آنالیز TEM و FESEM، شناسایی گروه های عاملی (FTIR) و خصوصیات حرارتی (DSC، TGA) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش ها

مواد

- استیک اسید گلاسیال ۱۰۰٪ به عنوان حلال (شرکت مرک)
- تتراهیدروفوران (شرکت مرک)
- دی متیل فرمامید (شرکت مرک)
- پلیمر کیتوسان ($M_w=500 \text{ KDa}$ ، $DD=80\%-75$) (شرکت سیگما-آلدریچ)
- پلی اتیلن اکساید ($M_w=900 \text{ KDa}$) (شرکت سیگما-آلدریچ)
- پلیمر پلی اورتان

روش ها

تهیه محلول ها

در ابتدا محلول های پلی اورتان در غلظت ثابت ۷/۵٪ در نسبت های ترکیب مختلف از حلال تتراهیدروفوران/ دی متیل فرمامید آماده سازی شده، بهترین شرایط محلول سازی و عملکرد از نظر تولید نانوالیاف ارزیابی شد. سپس محلول پلیمر در غلظت های مختلفی از ۴٪ تا ۱۰٪ با یک نسبت ترکیب بهینه آماده سازی شد.

با توجه به عدم امکان الکتروریسی کیتوسان به صورت خالص [۴]، از مخلوط کیتوسان با پلیمر دیگری به نام پلی اتیلن اکساید استفاده شد. در ابتدا کیتوسان و پلی اتیلن اکساید در غلظت وزنی ۲/۵٪ به صورت

جدول ۱- شرایط الکتروریسی نانوالیاف پلی‌یورتان

محلول پلی‌یورتان ۷/۵٪ وزنی								
فاصله (سانتی متر)	ولتاژ (کیلو ولت)	فاصله (سانتی متر)	ولتاژ (کیلو ولت)	فاصله (سانتی متر)	ولتاژ (کیلو ولت)	نسبت ترکیب		نمونه
						THF	DMF	
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۲۰	۱۵	۰	۱۰۰	۱
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۱۰	۹۰	۲
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۲۰	۸۰	۳
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۳۰	۷۰	۴
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۴۰	۶۰	۵
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۵۰	۵۰	۶
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۶۰	۴۰	۷
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۷۰	۳۰	۸
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۸۰	۲۰	۹
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۹۰	۱۰	۱۰
۱۴		۱۴		۱۴				
۱۰		۱۰		۱۰				
۱۲	۲۰	۱۲	۱۸	۱۲	۱۵	۱۰۰	۰	۱۱
۱۴		۱۴		۱۴				

جدول ۲- شرایط الکتروریسی نانوالیاف پلی‌اورتان با غلظت‌های مختلف و نسبت حلال‌های ثابت (THF:DMF=۶۰:۴۰)

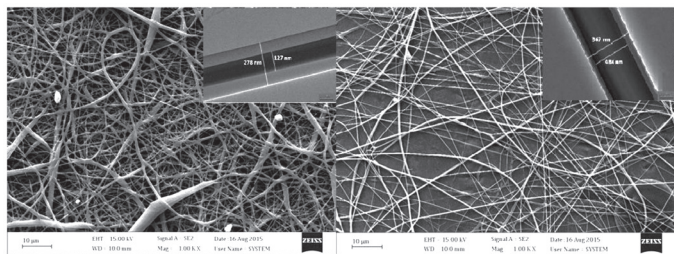
محلول پلی‌اورتان ۷/۵٪ وزنی						
نمونه	غلظت (درصد وزنی)	فاصله (سانتی متر)	ولتاژ (کیلو ولت)	فاصله (سانتی متر)	ولتاژ (کیلو ولت)	فاصله (سانتی متر)
C1	۴	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		
C2	۶	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		
C3	۸	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		
C4	۷/۵	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		
C5	۹	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		
C6	۱۰	۱۰	۱۸	۱۰	۲۰	۱۰
		۱۲		۱۲		
		۱۴		۱۴		

تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدید مابین اکسیژن گروه پلی‌تری و هیدروژن گروه‌های آمین میان کیتوسان و پلی‌اتیلن اکساید باشد ۴۴. با توجه به شکل b، پلی‌اورتان حاوی پیک جذبی در طول موج‌های 3431 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند آمیدی (N-H)، 2882 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه‌های متیل متقارن، 1349 cm^{-1} ، 1462 و 1607 مربوط به سایر ارتعاشات CH_2 ، CH_3 و 1100 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوندهای کششی متقارن اتری C-O-C می‌باشد. به طور کلی تمامی مطالعات صورت گرفته بر روی طیف مادون قرمز پلی‌اورتان، نشان‌دهنده دو ناحیه ارتعاش اصلی به عبارت دیگر کشش N-H و کشش C=O می‌باشند.

نتایج آنالیز ساختار شیمیایی ترکیب نانوالیاف کیتوسان-پلی‌اتیلن اکساید/پلی‌اورتان تولید شده به صورت پوسته/مغزی در شکل C آمده است. طیف جذبی شدت یافته و باریک در ناحیه 1650 – 1600 cm^{-1} ناشی از هم پوشانی دو طول موج 1634 cm^{-1} (گروه‌های آمید II در کیتوسان/پلی‌اتیلن اکساید) و 1607 cm^{-1} (گروه‌های CH_2 ، CH_3 پلی‌اورتان) می‌باشد. در طیف جذبی نانوالیاف پلی‌اورتان، گروه‌های کربونیل (C=O) دارای جذب اندکی در ناحیه 1731 cm^{-1} و جذب با شدت زیاد در ناحیه 1100 cm^{-1} متعلق به گروه‌های اتری C-O-C می‌باشند. حذف شدن پیک در طول موج 1731 cm^{-1} و کاهش

۳۵۰۰–۳۰۰۰ می‌باشد. این پیک به دلیل ارتعاش کششی و پیوند های هیدروژنی درون مولکولی ستون اصلی زنجیره کیتوسان است. پیک‌های شاخص آمید I و آمید II (ارتعاش پیوندی N-H) به ترتیب در محدوده 1590 – 1540 cm^{-1} و 1630 – 1610 cm^{-1} می‌باشد. پیک جذبی در طول موج 2850 – 2870 cm^{-1} به دلیل کشش پیوندهای CH_2 بوده و پیوند های C-O-C دارای طول موج جذبی در محدوده 1024 cm^{-1} است.

نانوالیاف پلی‌اتیلن اکساید دارای طول موج جذبی در ناحیه 2884 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کششی گروه CH_2 می‌باشد. این پیک جذبی می‌تواند با پیک جذبی کیتوسان در همین محدوده هم پوشانی داشته باشد. سایر پیک‌های شاخص آن در طول موج های 1099 و 962 cm^{-1} به دلیل ارتعاش کشی پیوند های اتری می‌باشد. با افزودن پلی‌اتیلن اکساید و تولید نانوالیاف هیبریدی کیتوسان/پلی‌اتیلن اکساید (شکل a) پیوندهای ارتعاشی آمینو (1591 cm^{-1}) و هیدروکسیل/آمین (3357 cm^{-1}) به ترتیب به پیک‌های 1543 cm^{-1} و 3432 cm^{-1} منتقل می‌شود. همزمان با کاهش پیک‌های جذبی در این ناحیه، شدت جذب گروه‌های CH_2 در 2853 cm^{-1} افزایش می‌یابد. این تغییرات ساختاری می‌تواند به دلیل کاهش برجسته پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی مابین مولکول های کیتوسان و

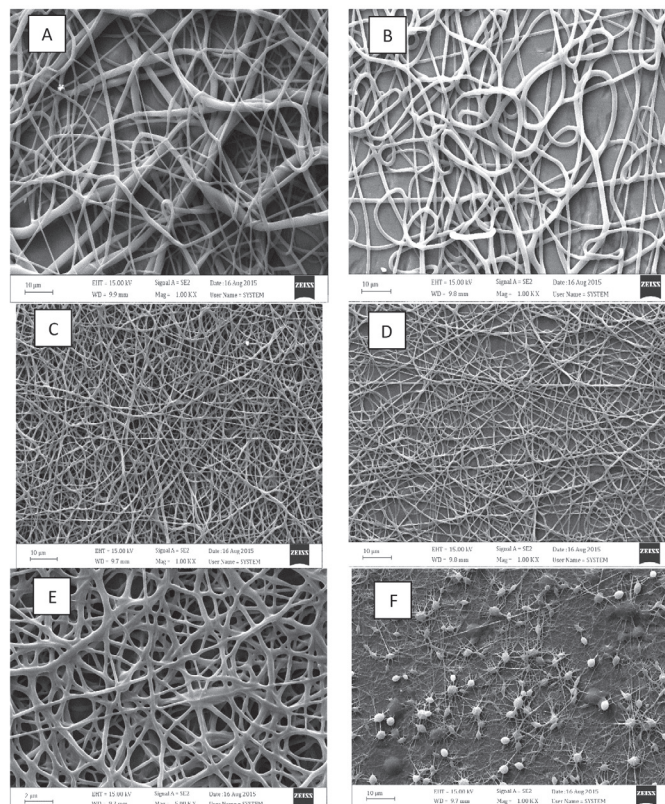


شکل ۳. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و TEM از نانوالیاف پوسته/هسته کیتوسان/پلی‌ورتان با غلظت‌های وزنی ۷/۵٪، ۲/۲٪، ۱/۱٪ در نسبت‌های ترکیب حلال (a) ۴۰/۶۰، (b) ۵۰/۵۰ تراهایدروفوران/دی‌متیل فرامید (شرایط ثابت الکترونیسی ولتاژ ۱۵ کیلوولت، فاصله ۱۲ سانتیمتر، نرخ تغذیه ۰/۲-۰/۴۵ ml/h)

با توجه به شکل از شدت پیک در ناحیه $2800-2900 \text{ cm}^{-1}$ کاسته شده و دو پیک مجزا 2855 cm^{-1} و 2922 cm^{-1} آشکار شده است. در طیف جذبی نانو الیاف کیتوسان/پلی اتیلن اکساید، طول موج 2853 cm^{-1} و 2924 cm^{-1} ناشی از همپوشانی پیکهای جذبی نانو الیاف کیتوسان و پلی‌انین اکساید حاصل از ارتعاشات پیوند C-H و CH_2 می‌باشد.

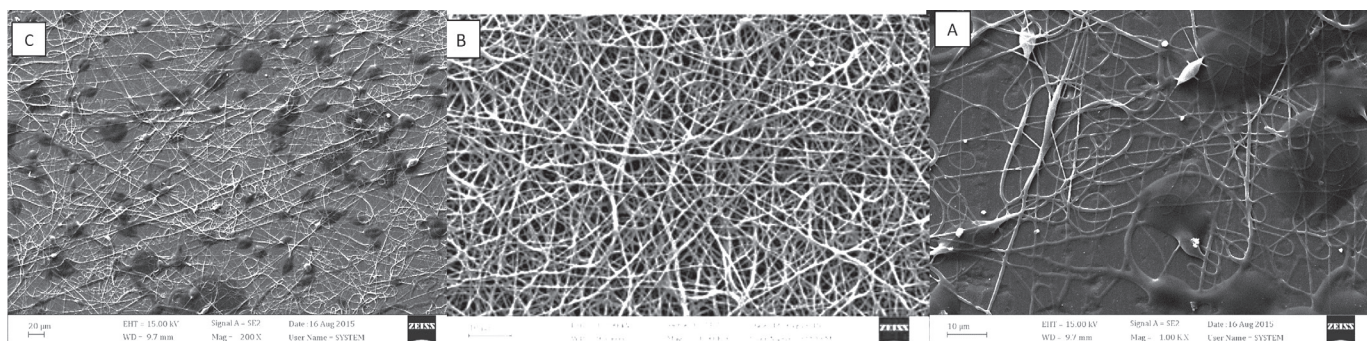
در نمودار جذب این سه پلیمر از شدت هر دو پیک مخصوصا در طول موج 2922 cm^{-1} کاسته شده است. این مورد نیز می‌تواند ناشی از برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکولی میان هیدروژن CH_2 در زنجیره پلی‌ورتان و اتم اکسیژن در زنجیره پلیمری کیتوسان و پلی اتیلن اکساید باشد.

از آنجایی که در الکترونیسی این نانوالیاف هیبریدی از فرایند پوسته/مغزی استفاده شده است، (نانو الیاف پلی‌ورتان در مغز و نانوالیاف کیتوسان/پلی اتیلن اکساید در پوسته) لذا ساختار شیمیایی هر نانوالیاف تا حدود زیادی حفظ شده و پیوند های شیمیایی جدید از جمله پیوند های هیدروژنی بین نانوالیاف ها به طور محدودی در ناحیه مرز مشترک پوسته/هسته شکل خواهد گرفت. پیک های شاخص در طول موج های 3435 cm^{-1} متعلق به گروه های آمین (NH_2) و هیدروکسیل در کیتوسان و پیوند N-H در پلی‌ورتان در این محدوده با یکدیگر همپوشانی داشته و بر شدت آن افزوده می‌شود. این مورد نشان دهنده برهم کنش میان گروه های آمین و هیدروکسیل کیتوسان و با گروه N-H پلی‌ورتان است. بررسی نتایج نشان دهنده انتقال کلیه

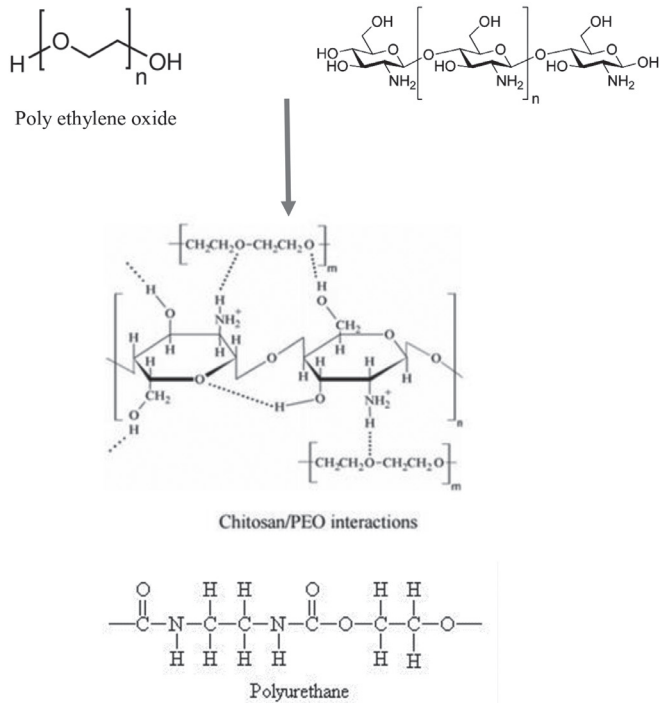


شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوالیاف پلی‌ورتان با غلظت ۷/۵٪ وزنی (شرایط ثابت الکترونیسی ولتاژ ۱۵ کیلوولت، فاصله ۱۲ سانتیمتر، نرخ تغذیه ml/h ۰/۱۰۰-۰/۲) و در نسبت مختلف حلال (تراهایدروفوران/دی‌متیل فرامید) (a) ۰/۱۰۰، (b) ۳۰/۷۰ (c)، ۴۰/۶۰ (d)، ۵۰/۵۰ (e)، ۷۰/۳۰ (f)، ۱۰۰/۰

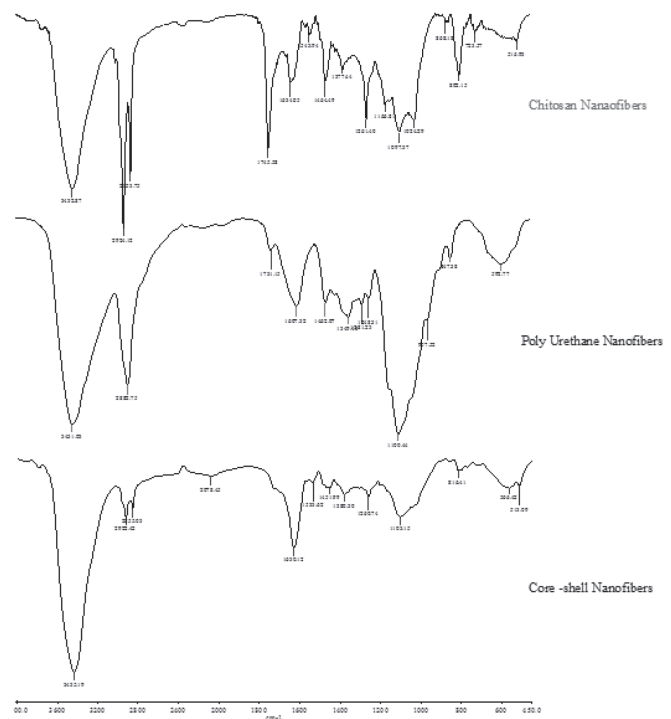
شدید پیک 1100 cm^{-1} در نمودار ترکیب پوسته/مغزی می‌تواند حاکی از برقراری پیوند هیدروژنی میان گروه‌های هیدروژن زنجیره پلی اتیلن اکساید و اتم اکسیژن گروه کربونیل پلی‌ورتان باشد. به عبارت دیگر نانوالیاف پلی اتیلن اکساید در مقایسه با کیتوسان از قابلیت برقراری پیوند هیدروژنی بیشتری برخوردار است. علت این موضوع در احاطه شدن زنجیره های کیتوسان توسط زنجیره‌های پلی اتیلن اکساید به منظور کاهش ویسکوزیته و فراهم شدن حرکت زنجیره‌های آن در راستای یکدیگر و تولید نانوالیاف کیتوسان است.



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نانوالیاف پلی‌ورتان با غلظت‌های (a) ۴/۴، (b) ۵/۵، (c) ۸/۸ وزنی (شرایط ثابت الکترونیسی ولتاژ ۱۵ کیلوولت، فاصله ۱۲ سانتیمتر، نرخ تغذیه ۰/۲-۰/۴۵ ml/h)



شکل ۵. ساختار شیمیایی اجزای پلیمری و برقراری پیوند هیدروژنی میان آنها



شکل ۴. طیف FTIR نانوالیاف مختلف

که نشان دهنده طرح ذاتی تفرق پلیمر پلی اورتان است. این پیک ها نشانگر ذات آمورف پلی اورتان می باشد. در فرایند الکترورسی هرچه ولتاژ افزایش یابد، بلورینگی نمونه ها افزایش می یابد ۴۳. ترکیب این سه پلیمر در حالت نانوالیاف پوسته/ هسته، پیک (۱۹/۵۶°) در محدوده نانوالیاف پلی اورتان تنها (۱۹°) نشان می دهد. به دلیل ماهیت الکترورسی با افزودن نانو الیاف کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید به پوسته و تولید نانو الیاف دو جزیی ماهیت پلیمر تغییر نمی کند. اما کاهش شدت پیک به ۱۹/۵۶° نشان دهنده کاهش درجه بلورینگی نسبت به نانو الیاف کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید تنها می باشد.

نتایج حاصل از گرماسنج پوشی نفاضلی (DCS):

نانوالیاف پلی اتیلن اکساید دارای پیک تیزی در دمای ۷۵°C مربوط

پیک های شاخص به طول موج های بالاتر در ترکیب آن می باشد ۴۵. با توجه به نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR مکانیسم واکنش مابین ترکیبات را می توان به صورت شکل ۵ ارائه کرد.

نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس (XRD)

اشکال حاصل از تفرق اشعه ایکس به منظور شناسایی ماهیت بلورینگی نانوالیاف مورد استفاده قرار می گیرد. نتایج تفرق اشعه ایکس برای نانو الیاف پلی اورتان، کیتوسان-پلی اتیلن اکساید و ترکیب این سه پلیمر به صورت نانوالیاف الکترورسی شده پوسته/ مغزی در شکل آمده است. نانو الیاف کیتوسان دارای پیک بلوریتی در محدوده ۲۰=۲θ می باشد. این پیک نشان دهنده اشکال بلوری کیتوسان I و II می باشد.

نانو الیاف پلی اورتان دارای دو پیک در ناحیه ۲۰/۰۵° و ۱۹° می باشد

جدول ۳. نتایج طیف سنجی FTIR

۲۰۰۰-۳۰۰۰ (cm ⁻¹)	۱۰۰۰-۲۰۰۰ (cm ⁻¹)	۴۵۰-۱۰۰۰ (cm ⁻¹)	طول موج / نمونه نانوالیاف
۳۴۳۲.۸۷-۲۹۲۴.۱۲-۲۸۵۳.۷۵	-۱۲۶۱.۴۰-۱۱۶۶.۸۱-۱۰۹۷.۳۷-۱۰۲۴.۲۹ -۱۶۳۴.۰۵-۱۵۴۳.۹۴-۱۴۶۴.۴۹-۱۳۷۷.۴۴ ۱۷۴۵.۵۸	۳۴۳۲.۸۷-۲۹۲۴.۱۲-۲۸۵۳.۷۵	نانو الیاف کیتوسان/پلی اتیلن اکساید
۳۴۳۱.۰۳-۲۸۸۲.۷۵	-۱۳۴۹.۴۳-۱۲۸۱.۲۳-۱۲۴۸.۳۱-۱۱۰۰.۴۴ ۱۷۳۱.۱۵-۱۶۰۷.۳۲-۱۴۶۲.۰۷	۳۴۳۱.۰۳-۲۸۸۲.۷۵	نانوالیاف پلی اورتان
۳۴۳۵.۱۹-۲۹۲۲.۴۲-۲۸۵۵.۰۳	-۱۴۵۱.۹۹-۱۳۸۰.۳۰-۱۲۶۰.۷۴-۱۱۰۳.۱۵ ۱۶۳۰.۱۲-۱۵۳۳.۶۲	۳۴۳۵.۱۹-۲۹۲۲.۴۲-۲۸۵۵.۰۳	نانوالیاف کیتوسان/پلی اورتان

جدول ۴. ساختار شیمیایی نانوالیاف مختلف

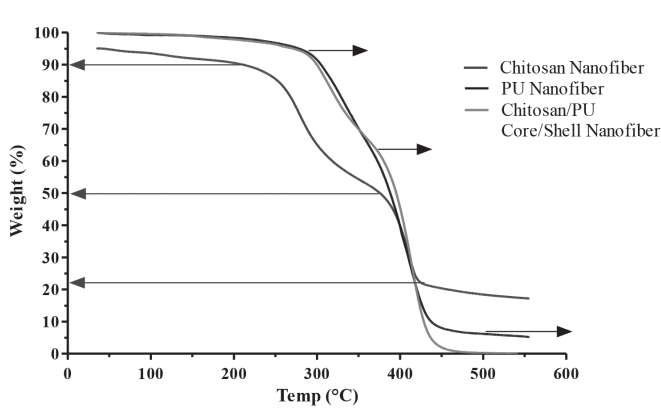
ساختار شیمیایی	طول موج (cm ⁻¹)	
پیوند C-H ₂	۸۶۸	نانو الیاف کیتوسان/پلی اتیلن اکساید
کشش پیوندهای کربونیل C-O-C	۱۰۷۰-۱۱۰۱	
کشش پیوندهای کربونیل C-O-C	۱۱۶۰	
تغییر شکل -CH ₂	۱۳۸۰	
کشش گروه‌های آمین ثانویه (NH ₂)	۱۵۴۳	
پیوندهای آمید I در گروه C=O-NH کشش C-O	۱۶۳۴	
پیوند C-H	۲۸۵۳	
ارتعاش متقارن گروه CH ₂ در گروه CH ₂ OH	۲۹۲۱	
ارتعاش پیوندهای NH ₂ در آمین‌های اولیه و گروه هیدروکسیل	۳۴۳۲	
کشش نامتقارن اتر C-O-C	۱۲۴۸-۱۱۰۰	
سایر ارتعاشات -CH ₂ ، CH ₃	۱۶۰۷-۱۴۶۲-۱۳۴۹	
ارتعاش گروه‌های کربونیل اورتان C=O	۱۷۳۱	
گروه‌های متقارن CH ₃	۲۸۸۲	
کشیدگی پیوند N-H	۳۴۳۱	
پیوند C-C در پلی‌اورتان	۱۲۶۰	نانوالیاف کیتوسان/پلی اورتان
پیوند آمید III در کیتوسان	۱۳۲۰	
پیوند C-C در پلی‌اورتان	۱۵۳۳	
پیوند آمید I در کیتوسان	۱۶۳۰	

هیدروکسیل موجود در زنجیره پلیمری کیتوسان می‌شود. نانو الیاف پلی اورتان دارای مورفولوژی آمورف و بلوری می‌باشد. دمای انتقال شیشه‌ای به واسطه ناحیه آمورف و دمای ذوب به واسطه ماهیت بلورینگی آن است. دمای انتقال شیشه‌ای نانو الیاف پلی اورتان در حدود ۹۵°C و دمای بلورینگی آن در حدود ۳۲۳°C می‌باشد. با ترکیب این سه نانو الیاف محدوده دمای شیشه‌ای ترکیب پیک گسترده‌ای را در دمای ۱۸۰°C-۵۰ نشان می‌دهد. با افزودن نانوالیاف کیتوسان، بر میزان آبدوستی ترکیب افزوده می‌شود چرا که ترکیب نانو الیاف کیتوسان و پلی‌اتیلن اکساید همانند پلاستی سائزر در ترکیب عمل می‌کند. شدت پیک گرما زای ترکیب عمیق تر می‌شود اما تقریباً در نقطه دمای ذوب نانو الیاف پلی اورتان ثابت می‌ماند. این مورد در دمای بلورینگی نیز قابل مشاهده است محدوده دمای بلورینگی ترکیب به دلیل دمای بلورینگی ترکیب نانو الیاف کیتوسان/پلی اتیلن اکساید (۲۶۵°C) به محدوده دماهای کمتری انتقال می‌یابد (۳۶۰°C-۲۷۰). در ترکیب نانو الیاف ها به صورت پوسته/مغزی، به دلیل مستقل بودن نانو الیاف ها از یکدیگر خاصیت هر پلیمر به صورت جداگانه حفظ می‌شود و آنچه در ترموگرام ترکیب آن مشاهده می‌شود حاصل از عملکرد و رفتار حرارتی هر دو پلیمر (به طور جداگانه) و البته همزمان می‌باشد. از این رو

به ذوب شدن آن می‌باشد. پیک شاخص نانو الیاف کیتوسان در دمای ۸۰°C بوده و نشان دهنده دی هیدراسیون زنجیره های پلیمری کیتوسان می‌باشد. همانطور که در شکل ۷ مشخص است، رفتار حرارتی نانوالیاف کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید نشان دهنده پیک گرمایی در دمای ۶۰°C می‌باشد. این پیک نسبت به پیک جز تنها نانو الیاف کیتوسان و پلی‌اتیلن اکساید کاهش یافته است. این کاهش به سمت دمای کمتر نشان دهنده بر همکنش میان زنجیره‌های پلی اتیلن اکساید بلوری و زنجیره های آمورف کیتوسان از طریق برقراری پیوند هیدروژنی بین مولکولی بسیار قوی می‌باشد. پیک گسترده و گرمازا در دمای تقریبی ۱۱۰°C مربوطه به حذف آب از گروه های

جدول ۵. نتایج حاصل از تفرق اشعه ایکس (XRD) بر روی نمونه‌ها

توصیف	فاز (2θ)	نانو الیاف
خاصیت بلوری	۲۰،۶۴	کیتوسان /پلی اتیلن اکساید
	۲۲،۰۷	
خاصیت آمورف پلیمر	۱۹،۰۸۱	پلی اورتان
	۲۰،۰۵	
	۱۹،۵۶	پلی اورتان/ کیتوسان-پلی اتیلن اکساید



شکل ۸. طیف TGA نانوالیاف مختلف

ترموگرام نمونه نانو الیاف ترکیب محدوده دمای انتقال شیشه ای و دمای بلورینگی وسیعتری نسبت به هر جز تنها دارد.

نتایج آزمون توزین حرارتی (TGA)

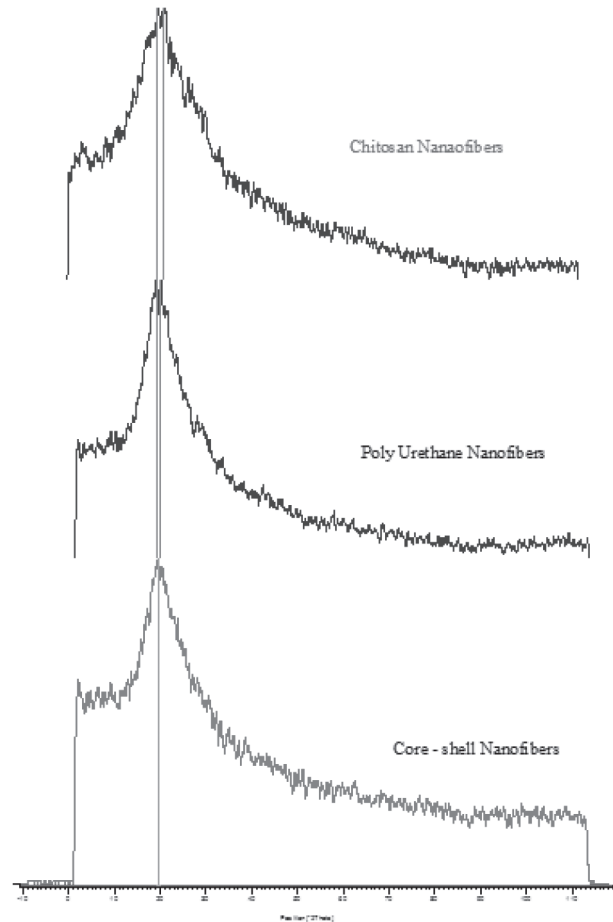
با توجه به دیگرام نانو الیاف کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید، در دو فاز حذف جرمی آن اتفاق می افتد، در فاز اول در محدوده دمای 218°C - 0 به دلیل تبخیر مولکول های آب جذب شده به واحد کیتوسان در حدود 10% کاهش جرم مشاهده می شود.

یک تخریب گرمای ترکیب نانو الیاف کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید در فاز دوم و در محدوده دمایی 293°C (فاصله دمایی 390°C - 250°C) در حدود 68% و متعلق به نانو الیاف کیتوسان می باشد. در محدوده دمایی 370°C - 297°C پیک دوم حذفی در حدود 13% مربوطه به دمای تخریب پلی اتیلن اکساید است.

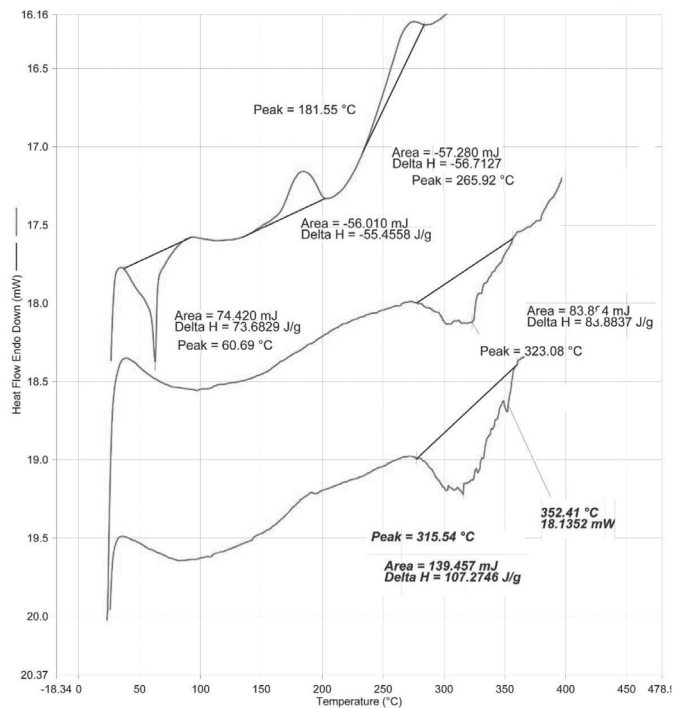
تجزیه نانو الیاف پلی اورتان به صورت تک مرحله ای صورت می گیرد. به طوریکه از دمای 282°C آغاز و به دمای 420°C ختم و تقریباً نیمی از آن در دمای 380°C حذف می شود. در نانو الیاف پوسته/ مغزی کیتوسان/ پلی اتیلن اکساید و پلی اورتان، روند غالبی مشابه نانو الیاف پلی اورتان مشاهده می شود با این تفاوت که دو مرحله تخریب در دمای 360°C - 280°C مربوط به دمای تخریب پلی اتیلن اکساید و دیگری تا رسیدن به دمای 430°C مربوط به نانو الیاف پلی اورتان می باشد. همچنین در این ترکیب تمام ماده به طور کامل تخریب شده و خاکستری بر جای نمی ماند. با توجه به رفتار حرارتی تفاضل گرمایی همین نمونه ها می توان استنباط نمود، در این ترکیب نانو الیاف پلی اورتان رفتار غالبی از خود نشان می دهد و این می تواند به دلیل محتوای بیشتر آن نسبت به کل ترکیب باشد.

نتیجه گیری

هدف در این پژوهش، تهیه نانوالیاف پوسته - مغزی و بررسی خصوصیات نظیر مورفولوژی، ساختار شیمیایی و حرارتی آن بود. محلول های پلیمری با غلظت های متفاوت تهیه و الکترورزی شدند.



شکل ۶. طیف XRD نانوالیاف مختلف



شکل ۷. طیف DSC نانوالیاف مختلف

نانوالیاف صاف و عاری از هر گونه بید (دانه تسبیحی) می‌باشد و ساختار پوسته-مغزی به خوبی تشکیل شده است. با توجه به نتایج آزمون FTIR، مکانیسم احتمالی واکنش بین ترکیبات حاصل شد. نتایج آنالیز XRD و DSC ساختار نیمه آمورف نانوالیاف پوسته-مغزی را تایید کرد.

پس از آن نمونه‌های آماده شده با آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM)، FTIR، DSC، XRD و TGA مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی مورفولوژی و قطر نانوالیاف نشان داد که سطح

منابع

1. Frenot, A., Chronakis, I. S., Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Cur. Opin. in coll. & int. sci.*, 8, 64-75, 2003.
2. Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chu, B., Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polym.*, 43, 4403-4412, 2002.
3. Zhu, X., Cui, W., Li, X., Jin, Y., Electrospun fibrous mats with high porosity as potential scaffolds for skin tissue engineering. *Biomacromol.*, 9 (7), 1795-1801, 2008.
4. Kumar, M. N. R., A review of chitin and chitosan applications. *Reac. Func. Polym.*, 46, 1-27, 2000.
5. Muzzarelli, R. A., Natural chelating polymers, alginic acid, chitin and chitosan. In *Natural chelating polymers, alginic acid, chitin and chitosan*, Pergamon Press: 1973.
6. Geng, X., Kwon, O.-H., Jang, J., Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. *Biomater.*, 26, 5427-5432, 2005.
7. Schoukens, G., Bioactive dressings to promote wound healing. *Adv. Text. Wound Care.*, 85, 114-152, 2009.
8. Zdraveva, E., Electrospinning of Polyurethane Nonwoven Fibrous Mats. *TEDI Međunarodni interdisciplinarni časopis*, 1, 55-60, 2011.
9. Agarwal, S., Wendorff, J. H., Greiner, A., Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer* 2008, 49 (26), 5603-5621.
10. Chen, J.-P., Chiang, Y., Bioactive Electrospun Silver Nanoparticles-Containing Polyurethane Nanofibers as Wound Dressings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010, 10 (11), 7560-7564.

Preparation of core-shell Polyurethane - chitosan or Polyurethane-poly (ethylene oxide) nanofibers

Laleh Maleknia^{1*}, Mandana Dilamian², Amir Houshang Hekmati¹

1. Department of Textile Engineering, Faculty of engineering, Islamic Azad University, South Tehran Branch, Tehran, Iran

2. Department of Textile Engineering, Faculty of engineering, Guilan University, Guilan, Iran

Abstract

This paper reports the preparation and characterization of functional core-shell composite nanofibers obtained by coaxial electrospinning of polyurethane (PU) as the core and chitosan or poly (ethylene oxide) (PEO) as the shell. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs confirmed the formation of core-shell nanofibers. The functional groups of the polymers were identified by Fourier transform infrared (FT-IR) spectra. The crystalline structure and thermal behavior of the core-shell nanofibers were detected by X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC), respectively.

Keywords

Core-shell,
Electrospinning,
Nanofiber,
Polyurethane,
Chitosan

(*) Address Correspondence to L. Maleknia, Email: melika02@azad.ac.i