

## سنتز نانو الیاف کامپوزیتی پلی کاپرولاکتام / نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی روی به روش الکتروریسی

حمید اصفهانی<sup>۱</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۱\*</sup>، سید علی طیبی فرد<sup>۱</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۱</sup> و منصور کیان‌پورراد<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup>کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۹۲/۹/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۹۳/۵/۱، تاریخ پذیرش قطعی: ۹۳/۵/۶

### چکیده

در این تحقیق نانو الیاف کامپوزیت پلی کاپرولاکتام (نایلون ۶) / نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت (HAP) جانشین شده با روی (Zn) به روش الکتروریسی ساخته شدند. ابتدا نانو ذرات HAP حاوی ۴ درصد اتمی Zn به روش محلول رسوبی سنتز شدند. نتایج الگوی پراش ایکس (XRD) و طیف فروسرخ (FTIR) نشان دادند که هیچ گونه فاز ثانویه شکل نگرفت و در ضمن کاتیون‌های روی در ساختار اتمی هیدروکسی آپاتیت قرار گرفته‌اند. متوسط اندازه ذرات و بلورک‌ها به ترتیب ۴۳ و ۱۶ نانومتر محاسبه شدند. محلول پلیمری شامل ۲۰ درصد وزنی پلی کاپرولاکتام با حلال اسید فرمیک آماده شد. نانو ذرات سرامیکی به میزان ۲ درصد وزنی به محلول پلیمری جهت سنتز نانو الیاف کامپوزیتی اضافه شد. اثر سطح ولتاژ (۳۰-۱۵ kV) و نرخ تزریق ( $0.1-0.5 \text{ ml.h}^{-1}$ ) از پارامترهای دستگاهی بر قطر و ریز ساختار نانو الیاف پلی کاپرولاکتام تک فاز و کامپوزیتی مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی رومشی (SEM) و آنالیز (EDS) از نانو الیاف سنتز شده حاکی از توزیع نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی روی در میان نانو الیاف پلی کاپرولاکتام بود. بررسی قطر الیاف نشان داد که الیاف با متوسط قطر ۱۰۰-۳۰۰ نانومتر سنتز شدند. نتایج نشان داد افزایش سطح ولتاژ به بالای ۳۰ kV منجر به افزایش قطر الیاف و تغییر ساختار آن از الیاف به نوار گردید. همچنین نتایج نشان داد با کاهش نرخ تزریق قطر الیاف افزایش یافت و نانو ذرات آپاتیت در میان الیاف بصورت غیرهمگن پراکنده شدند. در نرخ تزریق  $0.1 \text{ ml.h}^{-1}$  ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی روی بصورت توده مجزا شکل گرفتند.

**کلمات کلیدی:** الکتروریسی، جانشین سازی روی، نانو الیاف، هیدروکسی آپاتیت.

## Synthesis of Polycaprolactam/Zinc Doped Hydroxyapatite Nanofibers via Electrospinning

H. Esfahani<sup>1</sup>, E. Salahi<sup>1\*</sup>, S.A. Tayebifard<sup>1</sup>, M.R. Rahimipour<sup>1</sup> and M. Keyanpour-Rad<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Materials and Energy Research Center (MERC), Karaj, Iran

### Abstract

In this study Nanofibers of polycaprolactam (Nylon 6)/zinc doped hydroxyapatite (HAP) were synthesized via electrospinning method. Hydroxyapatite nanoparticles containing 4 at % zinc were synthesized via chemical precipitation method. XRD and FTIR of the synthesized powders indicated that non-stoichiometric and single phase hydroxyapatite was formed. The results also showed that Zn cations have been incorporated in atomic structure of HAP. The average of particle size and crystallite were calculated 43 and 16 nm respectively. Polymeric solution was prepared throughout dissolving of 20 wt% polycaprolactam in formic acid. To synthesize the composite nanofibers, 2 wt% of synthesized ceramic powders were added to polymeric solution. Influence of voltage (15-30 kV) and flow rate ( $0.1-0.5 \text{ ml.h}^{-1}$ ) on diameter and morphology of nanofibers were investigated. The results of SEM images showed that fibers with average diameter of 100-300 nm were formed, and also zinc doped hydroxyapatite particles were homogeneously distributed between nano fibers. The results indicated that increasing of the applied voltage over 30 kV caused to remain thicker fibers as ribbon shaped. Results also showed that the average of fiber diameter increased with decreasing the flow rate resulting in heterogeneous distribution of HAP nanoparticles. The aggregate of Zn doped HAP was formed separately when the flow rate was set to  $0.1 \text{ ml.h}^{-1}$ .

**Keywords:** Electrospinning, Hydroxyapatite, Nanofiber, Zinc Doping.

\*عهده دار مکاتبات

## ۱- مقدمه

از داربست‌های متخلخل کامپوزیتی در حوزه‌های مختلف پزشکی نظیر جذب پروتئین، زیست حسگرها، مهندسی بافت و صنایع غذایی استفاده می‌شود [۲۰]. از میان روش‌های مختلفی که برای ساخت بدنه‌های متخلخل وجود دارد، روش الکتروروسی به دلیل سهولت فرآیند، امکان تولید مواد کامپوزیت با اندازه حفرات نانومتری و از همه مهمتر امکان تولید غشاً با نسبت بالای سطح به جرم [۴۰۳] روشی نوین در تولید ماده متخلخل برای کاربردهایی مانند فیلتراسیون، غشای بازیافت کننده فلزات، داربست مهندسی بافت، ترمیم زخم، کنترل رهایش، حمل و انتقال آنزیم‌ها و کاتالیزورها، سنسورها، به‌شمار می‌رود [۵-۸]. به کمک این روش امکان سنتز نانو رشته‌های کلسیم فسفات آمورف با قطر بین ۲۰ تا ۸۰ نانومتر [۹] یا نانو الیاف‌های پلیمر پلی اسید لاکتیک / هیدروکسی آپاتیت کربناته (CDHA) با قطر ۴۰۰ نانومتر [۱۰] فراهم می‌گردد.

نایلون ۶ (پلی کاپرولاکتام،  $(CO(CH_2)_5NH)$  به دلیل رهاسازی گروه استر از ساختار اتمی خود به‌هنگام قرارگیری در محیط بدن موجود زنده، رفتار زیست سازگار نشان می‌دهد. علاوه بر این پلی کاپرولاکتام بدلیل خصوصیت آب‌گریزی، پایداری در محیط زنده، استحکام مکانیکی و خصوصیت امتزاج پذیری جایگاه ویژه‌ای در ساخت انواع غشاً کامپوزیتی دارد [۱۱ و ۱۲]. تحقیقات بسیاری پیرامون بهبود خواص سطحی پلی کاپرولاکتام توسط مواد ساز آلی انجام شده است [۱۳ و ۱۴]، در حالیکه تاکنون تحقیقی در خصوص بهبود زیست‌رفتار پلی کاپرولاکتام توسط سطح‌ساز سرامیکی انجام نشده است. از این‌رو در این تحقیق به‌طور سیستماتیک به بررسی اثر پارامترهای فرآیند الکتروروسی و اثر سطح‌ساز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت غیر استوکیومتری (nHAP) بر ریزساختار غشاً پلی کاپرولاکتام پرداخته شده است.

ساختار و ترکیب هیدروکسی آپاتیت به آسانی توسط یون خارجی دچار تغییر می‌شود و به تبع آن خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست‌رفتاری آن تغییر می‌کند. در میان کاتیون‌های قابل جانشین سازی در موقعیت کلسیم، روی ( $Zn^{2+}$ ) ضمن بهبود خواص زیست‌رفتاری HAP، موجب بهبود خواص کاتالیزوری، ریز ساختاری، مغناطیسی و مکانیکی نیز می‌گردد

## [۱۷-۱۵].

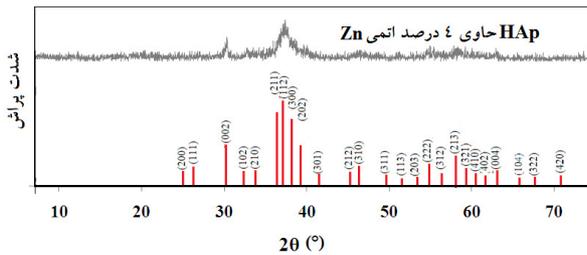
عواملی که در فرآیند الکتروروسی که بر رفتار قَطره پلیمر حین الکتروروسی و ریزساختار الیاف حاصله اثرگذارند عبارتند از ولتاژ اعمالی، نرخ تزریق، دمای محلول، جنس و نوع کلکتور، قطر سوزن و فاصله‌ی میان نوک سوزن و کلکتور. در این تحقیق به بررسی اثر ولتاژ اعمالی و نرخ تزریق بر ریز ساختار نانو الیاف کامپوزیتی پلی کاپرولاکتام / هیدروکسی آپاتیت تغییر ساختار داده شده با روی پرداخته شده است.

## ۲- نحوه آزمایش

در این تحقیق از استات کلسیم  $Ca(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (Sigma Aldrich, 114460-21-8)، استات روی  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (Sigma Aldrich, 5970-45-6) و دی آمونیوم هیدروژن فسفات  $(NH_4)HPO_4$  (Merck, 101207) به ترتیب به عنوان پیش ماده مناسب کلسیم، روی و فسفات جهت سنتز نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی ۴ درصد اتمی روی استفاده شده است. مواد به گونه‌ای توزین شدند که نسبت  $(Ca+Zn)/P$  مقداری ثابت و برابر ۱/۶۷ باشد. محلول دارای پیش‌ماده کلسیم - روی به محلول فسفاتی در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به آرامی اضافه شد. به کمک آمونیاک ۰/۱ مولار، pH محلول ثابت و بالای ۹ نگهداری شد. محلول به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد هم زده شد و در نهایت پس از جداسازی پودر از آب در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت خشک شد. از پودرهای خشک شده (4ZH) در فرآیند الکتروروسی استفاده شد.

به منظور بررسی فازی، محاسبه ثوابت شبکه و میزان بلورینگی پودر HAP حاوی Zn، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) توسط دستگاه پراش سنج مدل (Philips PW2273-Ni)  $Co\ ka-1.78901$  filtered- رسم گردید. به منظور شناسایی بنیان‌های مولکولی موجود در پودر سنتز شده و پلی کاپرولاکتام طیف فرو سرخ (FTIR) توسط دستگاه مدل (Vector 33-Bruker) تهیه شد. اندازه ذرات به کمک نرم افزار ImageJ تعیین و اندازه بلورک به کمک معادله شرر (معادله ۱) محاسبه شدند [۱۸].

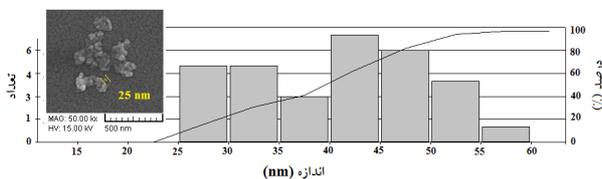
$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad \text{معادله (۱)}$$



شکل ۱. الگوی پراش ایکس (XRD) از پودر هیدروکسی آپاتیت حاوی ۴ درصد اتمی روی

هرچند اندازه شعاع اتمی روی ( $0.074 \text{ nm}$ ) از شعاع اتمی کلسیم ( $0.099 \text{ nm}$ ) کوچکتر است، اما نتایج محاسبه ثوابت شبکه نشان داد که ثوابت شبکه هگزاگونال  $a$  و  $c$  به ترتیب برابر  $9/732$  و  $7/008$  آنگستروم می‌باشند، که با مقایسه با کارت استاندارد JCPDS مشخص می‌گردد ساختار اتمی هیدروکسی آپاتیت در اثر حضور روی دچار انبساط شده است. این انبساط به دلیل بین‌نشین شدن اتم‌های Zn در ساختار اتمی HAP می‌باشد.

اندازه و توزیع اندازه ذرات سرامیکی سنتز شده به کمک نرم افزار بررسی و نتایج اندازه‌گیری در نمودار شکل (۲) رسم گردید. ریز ساختار ذرات HAP حاوی Zn در گوشه سمت چپ این شکل نشان داده شده است. بررسی تصاویر SEM شکل (۲) از پودرهای سنتز شده و محاسبات انجام شده از اطلاعات XRD به کمک روش شرر نشان داد که میانگین اندازه ذرات و بلورک به ترتیب برابر  $43$  و  $16$  نانومتر می‌باشد.



شکل ۲. اندازه و توزیع اندازه ذرات HAP حاوی Zn

در جائیکه  $t$  اندازه بلورک،  $\lambda$  طول موج اشعه ایکس،  $B$  پهناى باند در نصف شدت ماکزیمم و  $\theta$  زاویه براگ می‌باشد. محلول پلیمر/ نانو ذرات به روش دو مرحله‌ای تهیه گردید. ابتدا نانوذرات 4ZH به مقدار ۲ درصد وزنی به اسید فرمیک (Sigma Aldrich, 64-18-6) اضافه گردید. به کمک التراسونیک ذرات در اسید فرمیک پراکنده شدند. سپس گرانول پلی کاپرولاکتام ( $1015b \text{ UBE}$ ,  $M_w$ ;  $15,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) به مقدار ۲۰ درصد وزنی به محلول اولیه اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت هم زده شد.

نهایتاً ۲ میلی‌لیتر از محلول کامپوزیتی در سرنگ متصل به سوزن با قطر داخلی  $0/1$  میلی‌متر ریخته شد و در فاصله  $15 \text{ cm}$  از فویل آلومینیومی در ولتاژها و نرخ تزریق مختلف مطابق با جدول (۱) الکترورسی شد.

به منظور بررسی ریزساختار غشاً و قطر الیاف تولید شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA- TESCAN مجهز به آنالیز EDS استفاده شد.

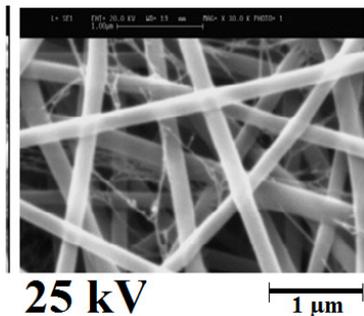
جدول ۱. کد الیاف سنتز شده و شرایط دستگاه الکترورسی

کد	M10	M20	M30	M31	M32	M33	M34	M40
سطح ولتاژ (kV)	۱۵	۲۰	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۳۰
نرخ تزریق ( $\text{ml.h}^{-1}$ )	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۴	۰/۳	۰/۲	۰/۱	۰/۵

### ۳- نتایج و بحث

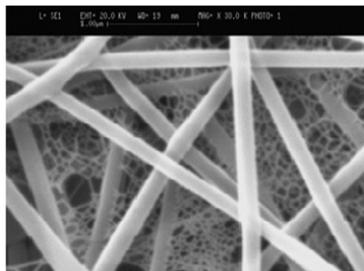
خطوط پراش فاز HAP خالص و استوکیومتری و همچنین الگوی پراش پودر HAP حاوی ۴ درصد اتمی Zn در شکل (۱) نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) از پودر سنتز شده نشان داد که تک فاز هیدروکسی آپاتیت غیر استوکیومتری سنتز شده است. پهن بودن خطوط پراش و همچنین جابجایی زاویه پراش نمونه سنتز شده به دلیل نانوسایز بودن ذرات و شرکت کردن اتم‌های روی در ساختار اتمی هیدروکسی آپاتیت می‌باشد [۱۹].

۲۵ کیلو ولت در شکل (۴) نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهد الیاف صاف با متوسط قطر  $150 \pm 190$  nm در اثر اعمال ولتاژ ۱۵ kV و نرخ تزریق ۰/۵ ml/h شکل گرفته است. با افزایش ولتاژ، متوسط قطر الیاف کاهش یافت (شکل ۵-الف). با افزایش نیروی الکتریکی بر قطره مذاب پلی کاپرولاکتام، قطره در مدت پرواز دچار ازدیاد طول بیشتری می‌گردد لذا قطر الیاف کاهش می‌یابد. همچنین نتایج نشان داد که در پس زمینه نانو الیاف، شبکه تار عنکبوتی وجود دارد که به دلیل وجود مونومر و یا ذوب شدن بیش از حد قطرات نایلون ۶ هنگام پرواز در فرآیند الکترورسی می‌باشد. حضور ۰/۱ درصد ناخاصی و خاکستر در پلی کاپرولاکتام به کار رفته در این تحقیق که عمدتاً اکسید تیتانیوم می‌باشد به شکل گیری این پس زمینه تار عنکبوتی کمک کرده است [۲۲].



25 kV

1 μm



20 kV

1 μm

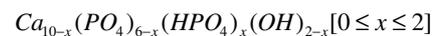


15 kV

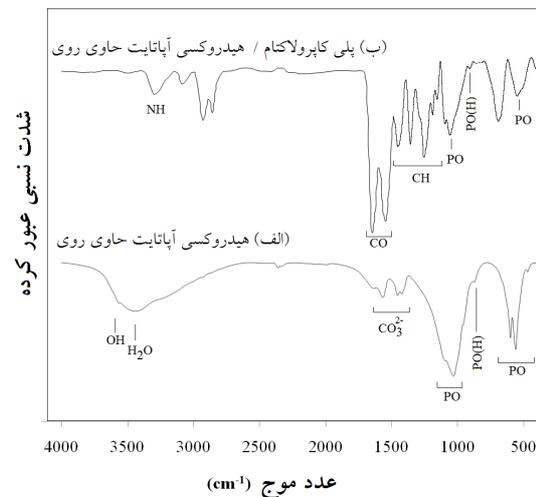
1 μm

شکل ۴. تصاویر SEM از نانوالیاف پلی کاپرولاکتام الکترورسی شده در ولتاژهای ۱۵-۲۵ kV و نرخ تزریق ۰/۵ ml/h (بزرگنمایی 30 kx) اثر نرخ تزریق بر قطر الیاف پلی کاپرولاکتام در سطح ولتاژ اعمالی ۲۰ kV در شکل (۵-الف) نشان داده شده است.

طیف FTIR از نمونه پودر سنتز شده و غشاً کامپوزیتی در شکل (۳) رسم شده است. با شناسایی بنیان‌های مولکولی  $CO_3^{2-}$ ،  $PO_4^{3-}$  و  $HPO_4^{2-}$  در طیف FTIR پودر سنتز شده (شکل ۲-الف) مشخص گردید که هیدروکسی آپاتیت غیر استوکیومتری با فرمول شیمیایی کلی ارائه شده در معادله (۲) سنتز شده است [۲۰]. پیک کوچک در ناحیه  $cm^{-1}$   $2300^{\pm 1}$  در هر دو طیف متعلق به پیوند C-O می‌باشد، که ناشی از ورود دی‌اکسید کربن از محیط آزمایش می‌باشد. معادله (۲)



پیک‌های در محدوده  $1541$   $cm^{-1}$  و  $1643$   $cm^{-1}$  بیانگر ساختار پلی‌آمید غشاً می‌باشد. با شناسایی پیوندهای NH، CH (شکل ۳-ب) علاوه بر تأیید شدن نایلون ۶ به‌عنوان زمینه غشاً کامپوزیتی، وجود پیک‌های PO و PO(H) حضور نانوذرات HAP غیر استوکیومتری را در غشاً تأیید می‌کنند.

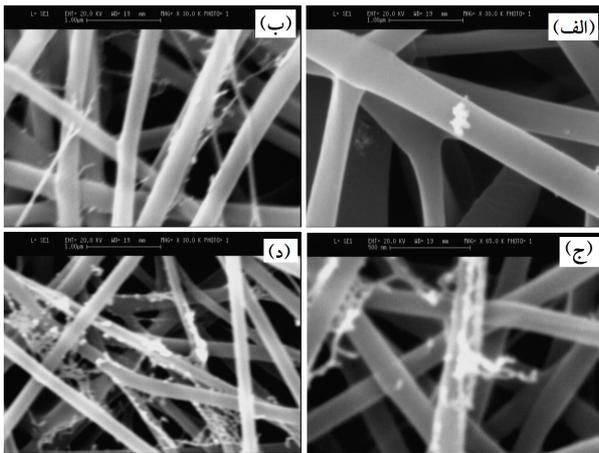


شکل ۳. طیف FTIR از (الف) نانو پودر HAP حاوی ۴ درصد

مولی Zn (ب) غشاً کامپوزیتی پلی کاپرولاکتام/HAP حاوی Zn

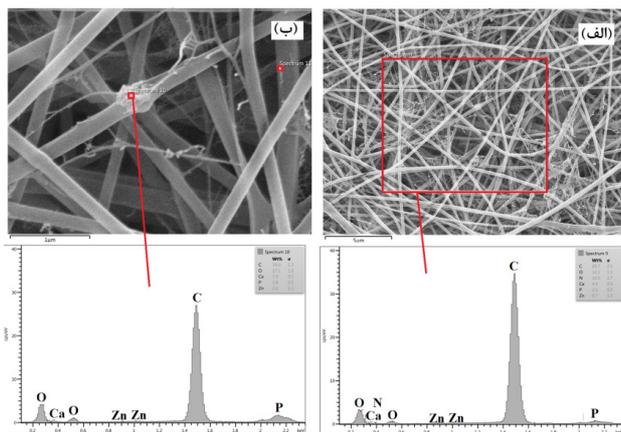
گروه‌های سطحی پیوند P-OH در هیدروکسی آپاتیت غیراستوکیومتری می‌توانند با گروه کربوکسیل پلی کاپرولاکتام پیوند هیدروژنی برقرار نمایند که این امر موجب بهبودتر شونده‌گی نانو ذرات سرامیکی توسط محلول پلیمری می‌گردد و نهایتاً محلول همگن بوجود آید [۲۱].

به منظور بررسی اثر حضور نانو ذرات سرامیکی بر ریز ساختار غشاً نایلونی، ابتدا اثر ولتاژ اعمالی بر ریز ساختار و قطر الیاف محلول تک فاز نایلونی بررسی شد. تصاویر SEM از نانو الیاف نایلون ۶ الکترورسی شده در ولتاژهای ۱۵، ۲۰ و



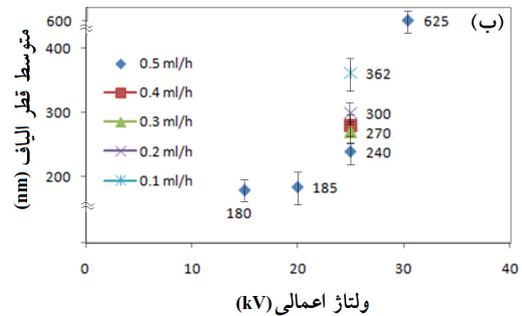
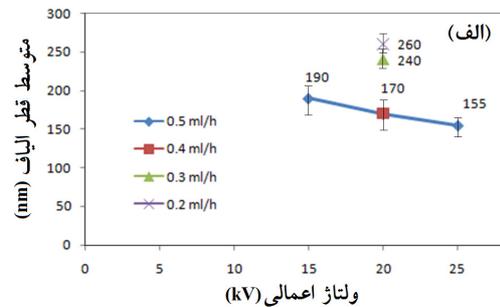
شکل ۶. تصاویر SEM از نمونه‌های کامپوزیت پلی کاپرولاکتام و HAp حاوی Zn، الکترورسی شده در ولتاژهای (الف) ۳۰، (ب) ۲۵، (ج) ۲۰ و (د) ۱۵ کیلو ولت

جهت بررسی حضور ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی روی در الیاف رسیده شده، آنالیز سطحی و نقطه‌ای EDS از چند ناحیه مختلف سطح غشاهای رسیده شده انجام شد. با توجه به نتایج این آنالیز، میانگین نسبت کسر (Ca+Zn)/P برای سطح مشخص شده در شکل (۷-الف) و نقطه مشخص شده در شکل (۷-ب) برابر ۱/۵۸ برآورد شد که در انطباق با نتایج آنالیز شیمیایی پودر سنتز شده نیز می‌باشد. این نسبت بیانگر حضور نانو ذرات HAp غیر استکیومتری در میان الیاف پلی کاپرولاکتام است (نقاط روشن‌تر).



شکل ۷. آنالیز EDS (الف) سطحی و (ب) نقطه‌ای از نانو الیاف کامپوزیت پلی کاپرولاکتام / HAp حاوی Zn

بررسی اثر نرخ تزریق بر قطر الیاف نایلونی نشان داد که با افزایش نرخ تزریق، قطر الیاف کاهش می‌یابد. در نرخ‌های کم، میزان محلول پلیمری که تحت میدان الکتریکی قرار می‌گیرد کم بوده، پیوستگی ماده از بین می‌رود و موجب می‌گردد تا الیاف چندان کشیده نشوند و نهایتاً الیاف با قطر بزرگتری بر روی فویل آلومینیومی رسیده شوند.



شکل ۵. اثر ولتاژ و نرخ تزریق در فرآیند الکترورسی بر متوسط قطر الیاف (الف) پلی کاپرولاکتام و (ب) کامپوزیت پلی کاپرولاکتام و نانو ذرات سرامیکی

تصاویر SEM از نمونه‌های کامپوزیت پلی کاپرولاکتام و HAp حاوی Zn، الکترورسی شده در ولتاژهای ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ کیلو ولت در شکل (۶) نشان داده شده است. تصاویر حضور نانو ذرات فاز ثانویه در میان الیاف کامپوزیتی را نشان می‌دهد. نقاط روشن‌تر در تصاویر SEM فاز ثانویه سرامیکی در میان نانو الیاف می‌باشند. نتایج نشان داد که در ولتاژ ۳۰ کیلو ولت الیاف بصورت روبان شکل گرفته‌اند. با کاهش سطح ولتاژ الکترورسی ضمن بهبود ریز ساختار الیاف بصورت کشیده و صاف، ذرات آپاتیت نیز بصورت همگن در میان الیاف نایلونی توزیع شدند. نتایج نشان می‌دهد که بهترین توزیع ذرات سرامیکی در ولتاژ اعمالی ۲۰ کیلوولت قابل دستیابی است.

با کاهش نرخ گذر در نرخ‌های ۰/۲ و ۰/۱ میلی‌لیتر بر ساعت ذرات فاز ثانویه از حالت کشیده بصورت ذرات کروی و گل‌کلمی که مشخصه اگریگیت‌های هیدروکسی آپاتیت است ظاهر شدند. در شکل (۸) تغییرات ریز ساختاری ذرات فاز ثانویه در اثر کاهش نرخ گذر در سطح ولتاژ ۲۵ کیلوولت نشان داده شده است. در نرخ تزریق‌های کم، میزان ماده قابل الکترورسی در واحد زمان کاهش می‌یابد، لذا شرایط برای برقراری پیوستگی مولکول‌های پلیمر وجود نخواهد داشت و بنابراین، ذرات HAp حاوی Zn قادر نخواهند بود که در میان الیاف کشیده شوند و نهایتاً بصورت اگریگیت روی الیاف با متوسط قطر بزرگتر قرار می‌گیرند. با کاهش نرخ تزریق در ولتاژ اعمالی ثابت برابر با ۲۵ کیلوولت، بطور مشابه با الیاف نایلونی، متوسط قطر الیاف نیز افزایش یافت. کاهش پیوستگی ماده در نوک سوزن طی فرآیند الکترورسی موجب افزایش قطر الیاف می‌گردد.

بررسی ریزساختار نانو الیاف کامپوزیتی نشان داد که در ولتاژ اعمالی بالا (بالای ۲۵ کیلوولت)، عیوب‌های الکترورسی نظیر گره الیاف و نقاط تجمع‌ی حضور فاز ثانویه (هیدروکسی آپاتیت حاوی روی) وجود دارد. سطح غشای الکترورسی شده در ولتاژ ۲۵ کیلوولت و نرخ تزریق ۰/۴ میلی‌لیتر در ساعت در شکل (۹-الف) نشان داده شده است. نه تنها پارامترهای الکترورسی نظیر ولتاژ، فاصله و نرخ تزریق بر ریز ساختار و عیوب حاصله اثرگذار هستند، وجود فاز ثانویه در ایجاد عیوب نظیر گره که در شکل (۹-ب) نشان داده شده است یا تجمع فاز ثانویه و عدم امتزاج در الیاف زمینه (شکل ۹-ج) موثر است. فاز ثانویه موجب افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری می‌شود، که خود موجب افزایش مقاومت به ازدیاد طول در حین الکترورسی می‌گردد، از این رو قطر الیاف افزایش و آرایش آنها ناهمگن می‌گردد [۵].

بررسی اندازه قطر الیاف نشان داد که میانگین قطر الیاف کامپوزیتی بزرگتر از قطر الیاف تک فاز پلی کاپرولاکتام است. ذرات سرامیکی موجب افزایش ویسکوزیته محلول پلیمری و افزایش مقاومت در برابر ازدیاد طول به هنگام الکترورسی می‌گردد. از این رو حضور ذرات سرامیکی در میان الیاف موجب افزایش قطر الیاف می‌گردد. علاوه بر این حضور فاز ثانویه موجب تشکیل شبکه تار عنکبوتی در پس زمینه الیاف اصلی نیز می‌گردد. برخلاف نمونه‌های تک فاز نایلونی، با افزایش سطح ولتاژ، میانگین قطر الیاف نیز افزایش یافت. در ولتاژهای اعمالی بیشتر، زمان پرواز قطرات پلیمر کاهش می‌یابد لذا میزان ازدیاد طول آن کاسته شده و منجر به تشکیل الیاف با قطر بزرگتر می‌گردد. نتایج نشان داد که متوسط قطر الیاف از محدوده ۱۸۰ تا ۶۲۵ نانومتر با افزایش ولتاژ از ۱۵ به ۳۰ کیلوولت افزایش می‌یابد. با بررسی ریزساختار غشاهای تولید شده، می‌توان گفت که ولتاژ اعمالی ۲۰ و ۲۵ کیلوولت منجر به تولید نانو الیاف با قطر و توزیع مناسب فاز دوم می‌شوند.

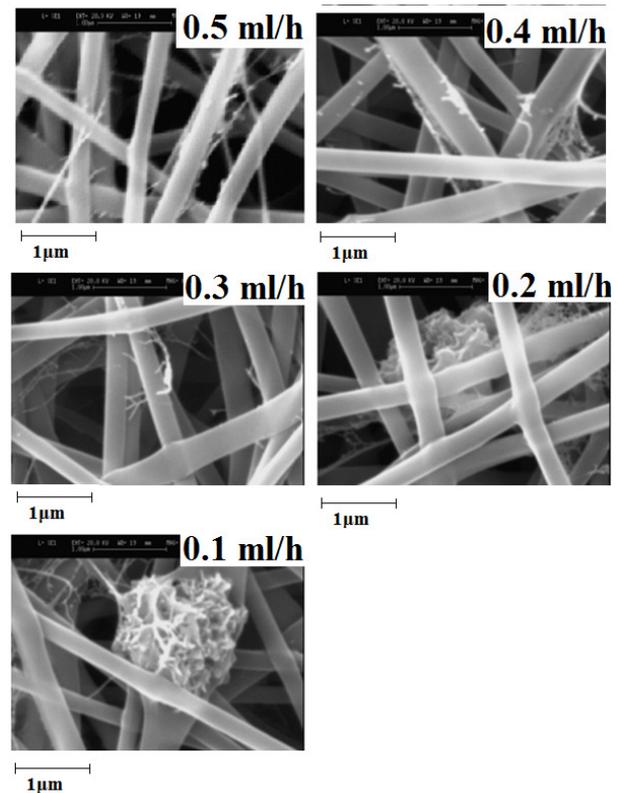
اثر نرخ گذر بر قطر الیاف (شکل ۵-ب) و همچنین ریز ساختار غشای کامپوزیتی رسیده شده (شکل ۸) نیز بررسی شد. کاهش نرخ تزریق علاوه بر تغییر در قطر الیاف، موجب تغییر در وضعیت قرارگیری نانو ذرات HAp حاوی Zn در میان الیاف گردید. با کاهش نرخ گذر توزیع ذرات فاز ثانویه در میان الیاف کاهش یافت. در نرخ تزریق‌های ۰/۳ تا ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت ذرات فاز ثانویه در میان الیاف بطور همگن‌تر توزیع شدند. تصاویر SEM (شکل ۸) از سطح غشاهای الکترورسی شده در نرخ‌های تزریق بالاتر نشان می‌دهد که ذرات سرامیکی دارای ساختار کشیده هستند و الیاف بسیار باریکی با متوسط قطر ۲۵ نانومتر شکل گرفته‌اند. همانطور که در نمونه‌های تک فاز پلی کاپرولاکتام نیز مشاهده شد، حضور فاز ثانویه منجر به تشکیل تارهای ظریف از نایلون ۶ در پس‌زمینه الیاف می‌شود. با کاهش بیشتر نرخ تزریق (۰/۲ تا ۰/۱ میلی‌لیتر بر ساعت) مقدار الیاف باریک کاهش یافت و نانو ذرات HAp حاوی Zn بصورت توده‌های غیر همگن روی الیاف قرار گرفتند.

#### ۴- نتیجه گیری

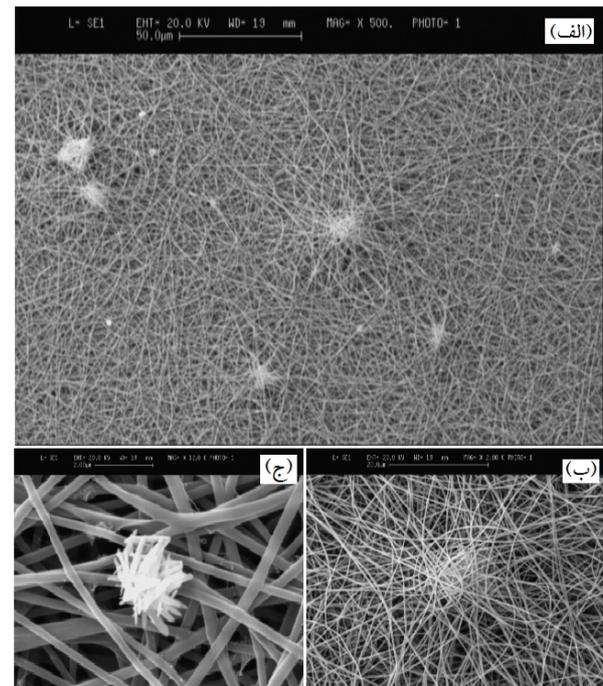
در این تحقیق غشای کامپوزیت پلی کاپرولاکتام (نایلون ۶) به‌عنوان زمینه و نانو ذرات هیدروکسی آپاتیت حاوی روی به‌عنوان فاز ثانویه به‌روش الکترورسی تولید شد. بررسی نتایج XRD و FTIR ذرات سرامیکی سنتز شده به‌روش محلول رسوبی نشان داد که ذرات تک فاز و غیر استوکیومتری هیدروکسی آپاتیت حاوی روی تشکیل شده است. میانگین قطر ذرات حدود ۴۳ نانومتر و اندازه بلورکها ۱۶ نانومتر محاسبه شد. بررسی اثر ولتاژ و نرخ گذر بر قطر الیاف تک فاز نایلونی نشان داد با افزایش ولتاژ و نرخ تزریق قطر الیاف کاهش می‌یابد. نتایج نشان داد که با کاهش سطح ولتاژ از ۳۰ به ۲۰ کیلوولت و افزایش نرخ گذر از ۰/۱ به ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت قطر الیاف کامپوزیتی کاهش و توزیع ذرات فاز ثانویه بهبود یافت. نهایتاً با بررسی ریزساختار غشاهای الکترورسی شده و مقایسه متوسط قطر الیاف مشخص گردید که در شرایط ولتاژ ۲۰ کیلوولت و نرخ گذر ۰/۵ میلی‌لیتر در ساعت، ذرات سرامیکی به‌طور همگن در میان نانو الیاف توزیع می‌شوند.

#### مراجع

1. R. Wang, A. Lajevardi-Khosh, S. Choi, J. Cha, Regenerative surface plasmon resonance (SPR) biosensor: Real-time measurement of fibrinogen in undiluted human serum using the competitive adsorption of proteins, *Biosens. Bioelectron.* 28(2011) 304-307.
2. L.A. Chen, R.G. Carbonell, G.A. Serad, Recovery of proteins and other biological compounds from food processing wastewaters using fibrous materials and polyelectrolytes, *Water. Res.*, 34(2000) 510-518.
3. H. Zhang, X. Jia, F. Han, J. Zhao, Y. Zhao, Y. Fan, X. Yuan, Dual-delivery of VEGF and PDGF by double-layered electrospun membranes for blood vessel regeneration, *Biomaterials.* 34 (2013) 2202-2212.
4. M.M.A. Shirazi, A. Kargari, S. Bazgir, M. Tabatabaei, M.J.A. Shirazi, M.S. Abdullah, T. Matsuura, A.F. Ismail, Characterization of electrospun polystyrene membrane for treatment of biodiesel's water-washing effluent using atomic force microscopy, *Desalination.* 329 (2013) 1-8.
5. Fang Jian, Niu HaiTao, Lin Tong and Wang XunGai., Applications of electrospun nanofibers, *Chinese Science Bulletin*, 2008, 2265-2286.
6. Tatsuya Okuyama, Hirotaka Maeda and Emile Hideki Ishida, Preparation of porous poly(L-lactic acid)/tobermorite composite membranes via electrospinning and heat treatment, *J Mater Sci*, 10853, 2011, 5834-8.
7. Kai Zhang, Man Zhao, Lei Cai, Zheng-ke Wang, Yong-fu Sun and Qiao-ling Hu., Preparation of chiton/hydroxyapatite gided membrane used for periodontal tissue regeneration, *Chinese Journal of Polymer Science Vol. 28, No. 4, 2010, 555-561.*
8. A. A. Salifu, B. D. Nury, and C. Lekakou., Electrospinning of Nanocomposite Fibrillar Tubular and



شکل ۸. اثر نرخ تزریق بر ریزساختار و توزیع نانو HAp حاوی Zn در نانو الیاف کامپوزیتی ریسیده شده در سطح ولتاژ ۲۵ کیلوولت



شکل ۹. (الف) سطح غشای کامپوزیت الکترورسی شده حاوی عیوب الکترورسی، (ب) گره و (ج) تجمع فاز دوم در نانو الیاف (ولتاژ ۲۵ کیلوولت، نرخ تزریق ۰/۴ میلی‌لیتر در ساعت)

16. Vanholder R, De Smet R, Vogeleere P, Hsu CH, Ringoir SM, The uraemic syndrome, in Replacement of renal function by dialysis, edited by Jacobs C, Kjellstrand CM, Koch KM, Winchester JF, 4th ed, Dordrecht, Kluwer Academic Publisher, 1996, 103-113.
17. Beuchat C.A., Metabolism and the scaling of urine concentrating ability in mammals: resolution of a paradox? *J Theor Biol* 143: 1990, 113-122.
18. B.D. Cullity and Bernard Dennis, diffraction, directions of diffracted beams, elements of X-ray diffraction, pp. 81-106, 2001, Third edition, Addison-Wesley.
19. F. Miyaji, Y. Kono, Yoko S., Formation and structure of zinc-substituted calcium hydroxyapatite, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 209-220.
20. S. Kannan, J.M. Ventura, J.M.F. Ferreira, Aqueous precipitation method for the formation of Mg-stabilized  $\beta$ -tricalcium phosphate: An X-ray diffraction study, *J. Ceram Int.* 33 (4) (2007) 637-641.
21. X.Y. Zhou, Y.R. Jiang, C.C. Li, X.Y. Xie, Synthesis of poly(ethylene glycol)-functionalized hydroxyapatite organic colloid intended for nanocomposites, *Chinese. Chem. Lett.* 24 (2013) 647-650.
22. Hem Raj Panta, Chan Hee Parka, Leonard D. Tijing, Altangerel Amarjargala, Do-Hee Leea, Cheol Sang Kima, Bimodal fiber diameter distributed graphene oxide/nylon-6 composite nanofibrous mats via electrospinning, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 407 (2012) 121-125.
- Flat Scaffolds with Controlled Fiber Orientation, *Annals of Biomedical Engineering*, 39, 10, 2011, 2510-2520.
9. Zhao Ma, Feng Chen, Ying-Jie Zhu, Ting Cui and Xuan-Yong Liu., Amorphous calcium phosphate/poly(D,L-lactic acid) composite nanofibers, Electrospinning preparation and biomineralization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 359, 2011, 371-379.
10. Huan Zhou, Ahmed H. Touny, Sarit B. Bhaduri., Fabrication of novel PLA/CDHA bionanocomposite fibers for tissue engineering applications via electrospinning, *J Mater Sci: Mater Med*, 22, 2011, 1183-1193.
۱۱. منصور کیانپورراد، کاپرولاکتام و تولید آن به وسیله شار تابش مستقیم خورشیدی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، سال هفدهم، ۱۳۷۷، ۱۵۷-۱۶۳.
12. Labet Marianne; Thielemans, Wim. Synthesis of polycaprolactone: a review, *Chemical society reviews*, 38, 2009, 3484-3504.
13. H.Y. Gan, Z.H. Shang, J. D.Wang, New affinity nylon membrane used for adsorption of g-globulin, *J. Chromatogr. A.* 867 (2000) 161-168.
14. B. Xia, G. Zhang, F. Zhang, Bilirubin removal by Cibacron Blue F3GA attached nylon-based hydrophilic affinity membrane, *J. Membrane. Sci.* 226 (2003) 9-20.
15. K.Keizer and H.Verweij, Ph.D thesis, Progress in inorganic membranes, University Of Twente (The Netherlands and VITO (Belgium), 1996.