

# بررسی امکان تولید نانوالیاف از سدیم آلرینات به روش الکتروریسی و اثر کمک حلال‌های مختلف بر افزایش قابلیت الکتروریسی آن

سمیه صفائی، مهران غیاثی\*، محمد مرشد، سید عبدالکریم حسینی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، صندوق پستی ۸۴۱۵۶

دریافت: ۸۵/۱۱/۲۸، پذیرش: ۸۶/۰۵/۲۷



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
۱۳۸۶، ۳۳۷-۳۴۷ صفحه ۵

ISSN : 1016-3255

## چکیده

در سال‌های اخیر، الکتروریسی به عنوان فنی ساده و مؤثر برای تولید الیاف پلیمری بسیار ظرفی و ممتد با قطری در حدود چند صد نانومتر مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله، با توجه به مزايا و خواص زیستي مطلوب زیست‌پلیمر طبیعی آلرینات و مزیت‌های مضاعف نانوالیاف تولید شده از آن، امکان الکتروریسی این زیست‌پلیمر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که نه تنها محلول سدیم آلرینات در آب، از راه فن الکتروریسی قابل رسیدن نیست، بلکه اضافه کردن افزودنی‌های مناسب نظیر مواد فعال سطحی و حلال‌های آلوی به محلول سدیم آلرینات نیز اثر قابل توجهی بر افزایش قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری ندارد. استفاده از نمک چهارتایی آمونیوم آلرینات یا آلرینیک اسید به جای سدیم آلرینات نیز در افزایش انحلال پلیمر در حلال‌های آلوی و بهبود قابلیت الکتروریسی آن مؤثر نبود، اما، با افزودن غلظت‌های مختلف پلیمر مصنوعی پلی‌اتیلن اکسید (PEO) به محلول آبی سدیم آلرینات، الکتروریسی محلوط پلیمری به طور موفقیت‌آمیز انجام شد. با کمک تصاویر میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ساختار و توزیع قطری الیاف الکتروریسی شده مورد بررسی قرار گرفت. نتایج طیف‌سنگی زیرقرمز، مؤید برهم‌کنش ضعیف بین پلیمری (نظیر پیوند هیدروژنی) مابین گروه‌های هیدروکسیل سدیم آلرینات و اکسیژن اتری در زنجیر پلیمری PEO بود. نتایج گرانزوی سنجی محلول‌های پلیمری نیز حاکی از آن است که قابلیت الکتروریسی و شکل‌شناسی نانوالیاف، در شدت به گرانزوی محلول و در نتیجه به نسبت سدیم آلرینات به PEO وابسته است.

## واژه‌های کلیدی

سدیم آلرینات،  
الکتروریسی، نانوالیاف،  
پلی‌اتیلن اکسید،  
مخلوط پلیمر

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mghiaci@cc.iut.ac.ir

# The Study on Electrospinning of Nanofibers from Sodium Alginate and the Effects of Different Co-solvents on Electrospinning of Polymer Solution

S. Safi, M. Ghiaci\*, M. Morshed and A.K. Hosseni  
Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156, Isfahan, Iran

## Abstract

In the past decade, electrospinning as a facile and effective means in producing nanofibers with diameters ranging from microns down to a few nanometers has been developed and considered important. In this work, electrospinning of an interesting natural biopolymer, sodium alginate, has been investigated. The results showed that water solution of sodium alginate cannot be electrospun into nanofibers. Moreover, using different organic solvents and surfactants did not help the spinnability of the polymer solution. To improve the solubility of the polymer in organic solvents, we used ammonium alginate or alginic acid instead of sodium alginate, but the results were not satisfactory. However, we were able to electrospin the sodium alginate from aqueous solution by blending it with a synthetic polymer, poly(ethylene oxide) (PEO). The type of interactions between sodium alginate and PEO was examined by FTIR. The morphology and diameter of the electrospun fibers were observed and determined by using an optical microscope and a scanning electron microscope (SEM). The measurement of solution properties such as viscosity showed a strong dependence of spinnability and fiber morphology on solution viscosity and thus on alginate-to-PEO blend ratios.

## Key Words

sodium alginate,  
electrospinning, nanofibers,  
poly(ethylene oxide),  
polymer blend

(\*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mghiaci@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

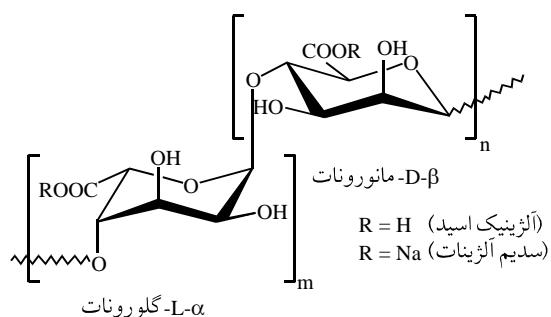
در دهه گذشته، الکتروریسی به عنوان ابزاری آسان و مؤثر برای تولید الیاف بسیار ظریف و ممتد با قطری در حدود چند میکرومتر تا چند نانومتر مورد توجه قرار گرفته است. این فرایند شامل کاربرد میدان الکتریکی برای تبدیل محلول یا مذاب پلیمر به لیف است. با اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی به محلول پلیمری، قطره ایجاد شده در نوک سوزن سرنگ، شدیداً شارژ می‌شود و دافعه الکتریکی بین بارهای ایجاد شده در سطح قطره و جاذبه میان بارهای سطحی و بار الکترود مخالف باعث ایجاد نیروی در جهت مخالف نیروی کشش سطحی می‌شود. با افزایش شدت میدان الکتریکی و ایجاد توازن بین نیروهای دافعه به وجود آمده در سطح قطره، سطح کروی مایع معلق در انتهای نازل موین، به شکل مخروطی که به مخروط تیلور معروف است، کش می‌آید. در نهایت پس از رسیدن به ولتاژ بحرانی و غلبه نیروهای الکتروستاتیکی بر کشش سطحی قطره، جریانی سریع و پایدار از نوک این مخروط خارج می‌شود. محلول‌های با گرانروی  $1-20 \text{ Ps}$  می‌توانند در اثر نیروهای الکتروستاتیکی ناشی از میدان الکتریکی با ولتاژ زیاد، به شکل یک شبکه به هم پیوسته از الیاف بسیار ظریف، روی صفحه جمع کننده فلزی جمع‌آوری شوند [۶-۸].

به دلیل نسبت طول به قطر و مساحت سطحی بسیار زیاد، نانوالیاف الکتروریسی شده به طور بالقوه برای محدوده وسیعی از کاربردها مفید هستند [۶-۷]. این فن در سال‌های اخیر در زمینه‌های پژوهشی نظری تولید زخم پوش‌ها [۹]، سامانه‌های انتقال دارو در بدن [۱۰] و به ویژه داریسته‌های مهندسی بافت [۱۱، ۱۲] بسیار کارآمد بوده است. در تولید منسوجات پژوهشکی، زیست‌پلیمرهای طبیعی نظری آژینات در مقایسه با پلیمرهای مصنوعی به دلیل سازگاری بهتر با بدن اهمیت زیادی دارند، اما تبدیل زیست‌پلیمرهای طبیعی به نانوالیاف از راه الکتروریسی، معمولاً مشکل‌تر از پلیمرهای مصنوعی است و اغلب تحقیقات رایج نیز روی الکتروریسی پلیمرهای مصنوعی و تعداد محدودی از تحقیقات انجام شده در مورد الکتروریسی برخی زیست‌پلیمرهای طبیعی مفید اشاره می‌شود.

هانگ و همکاران [۱۳] موفق شدند برای اولین بار، زیست‌پلیمر ژلاتین را الکتروریسی کنند و ارتباط بین خواص مکانیکی و غلظت جرمی غشاء‌های نانولیف حاصل را بررسی کنند. در همین راستا، ژانگ و همکاران [۱۴] نیز علاوه بر الکتروریسی موفقیت‌آمیز زیست‌پلیمر ژلاتین با استفاده از حلal آلی TFE (۲،۲-تری‌فلوئوروانتانول)، موفق به الکتروریسی مخلوط ژلاتین و پلی‌کاپرولاتون (PCL) و تولید داریست لیفی شدند که به طور بالقوه برای کاربردهای متنوع در زمینه زیست‌پژوهشی مفید است. مین و همکاران [۱۵] نانوالیاف کیتین را با

آژینات پلی‌ساقاریدی خطی است که معمولاً از جلبک‌های دریایی قهقهه‌ای استخراج می‌شود و از دو واحد مونومری D- $\beta$ -D- $\alpha$ -L-گلورونیک اسید تشکیل شده است (شکل ۱). یک مولکول آژینات می‌تواند به عنوان کوپلیمری قطعه‌ای شامل قطعه‌های مانورونیک اسید (MM)، گلورونیک اسید (GG) یا قطعه‌های یک در میان مانورونیک و گلورونیک اسید (MG) مورد توجه قرار گیرد. خواص فیزیکی آژینات به سهم نسبی این سه نوع قطعه وابسته است. رفتار رئولوژیکی این زیست‌پلیمر در پراکشن آبکی نیز به وزن مولکولی آن (یعنی طول زنجیر پلیمری)، غلظت پلیمر و نسبت و نحوه آرایش واحدهای مونومری وابسته است و باید برای انتخاب مناسب‌ترین آژینات برای کاربرد صنعتی، این رفتار شناخته شود [۱-۳].

سدیم آژینات به عنوان زیست‌پلیمر پلی‌الکترولیت، از نظر صنعتی اهمیت و کاربرد بسیار زیادی دارد و به طور وسیع در سایل بهداشتی و آرایشی، مواد پژوهشکی، صنایع دارویی، نساجی، افروندنی‌های غذایی و تولید کاغذ به کار می‌رود [۱، ۲]. این پلیمر، مولکول‌های زنجیری بسیار طویل با گروه‌های فعال کربوکسیل دارد که قادرند در امتداد یکدیگر به روشی که مشخصه موادی با قابلیت تشکیل لیف است، هم راستا شوند [۳]. الیاف تولید شده از پلیمر طبیعی آژینات به روش معمول تریسی، با استحکام و انعطاف‌پذیری قابل قبول، به شکل پارچه‌های بی‌بافت یا بافته شده در کاربردهای خاص نظری منسوجات پژوهشکی استفاده می‌شوند [۲]. زخم پوش‌های تولید شده از آژینات، بسیار جاذب رطوب، سازگار با بدن و زیست‌تخریب هستند که با جذب ترشحات زخم و تولید ژل، مانع از درگیری و چسبیدن لیف به زخم و ایجاد ناراحتی برای بیمار در طول برداشتن باند از روی جراحت یا سوتختگی‌های بزرگ می‌شوند. همچنین، ژل تشکیل شده در سطح پوشش، مانع از خشک شدن سطح زخم شده و به طور فیزیولوژیکی با مرطوب نگه داشتن سطح زخم، سرعت بهبود و ترمیم زخم‌های پوستی را افزایش می‌دهد [۴، ۵].



شکل ۱- ساختار شیمیابی پلیمر سدیم آژینات [۵].

تجاری Satilgine<sup>TM</sup>UH8USP و وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ دالتون از شرکت فرانسوی Degussa خریداری و استفاده شد. پلی اتیلن اکسید با  $M_w = 3 \times 10^5$  g/mol از شرکت آمریکایی Sigma-Aldrich تهیه شد. ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید با  $M_w = 36446$  g/mol (CMC<0)، از شرکت Merck آلمان خریداری شد. تترامتیل آمونیوم کلرید با  $M_w = 10960$  g/mol، ساخت شرکت Roth آلمان به منظور تبدیل ساختار سدیم آژینات به نمک چهارتایی آمونیوم آژینات مورد استفاده قرار گرفت. از حلال‌های آلی مختلف نظری اتانول، متانول، استون، استونیتریل، دی متیل سولفوکسید و دی متیل فرمامید ساخت شرکت Merck آلمان نیز استفاده شد. آب دوبار تقطیر شده نیز به منظور حل کردن پلیمرها به کار گرفته شد.

### دستگاه‌ها

دستگاه الکتروریسی مورد استفاده شامل پمپ سرنگ به منظور کنترل جریان محلول پلیمری، منبع تغذیه مستقیم با توان ایجاد اختلاف پتانسیل ۱mV، ورقه‌های آلومینیمی به عنوان جمع کننده الیاف و سرنگ ۱mm<sup>2</sup> دارای سوزنی با قطر خارجی ۰.۷ mm (گیج ۲۲) و نوک صاف، به عنوان ریسنده است. شکل شناسی و قطر نانوالیاف با کمک میکروسکوپ الکترون پویشی Philips SEM XL-۳۰. ساخت هلند و میکروسکوپ نوری موتیک مجهرز به نرم افزار موتیک مشاهده و اندازه‌گیری شد. ابتدا به وسیله SEM در بزرگ‌نمایی ۶۰۰۰ برابر از نانوالیاف عکس برداری شد و سپس، با موتیک در بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ برابر، قطر ۱۰۰ لیف اندازه‌گیری و میانگین آنها به عنوان قطر نهایی الیاف در نظر گرفته شد. به منظور مطالعه و بررسی رفتار رئولوژیکی محلول‌های پلیمری موردنی استفاده، گرانزوی سنج چرخشی Haake، نوع RV1۲ و حسگر سیلندری دو محوری مدل NV ۱۰۰، Bomeh MB-series، ساخت کانادا نحوه برهم کش پلیمرها در محلوط‌های پلیمری به کار رفته در بخش محلوط ریسی بررسی شد.

### روش‌ها

#### تهیه محلول‌های پلیمری برای الکتروریسی

در ابتدا محلول سدیم آژینات با غلظت‌های ۱-۳ درصد وزنی، به کمک حل کردن پودر پلیمر در آب دو بار تقطیر شده، در دمای محیط و با هم زدن در سرعت زیاد به مدت ۳-۴ h تهیه و الکتروریسی شد. سرعت و نحوه هم زدن در تهیه محلول تا حد زیادی اهمیت دارد. در حقیقت، هدف اصلی در محلوط کردن با نیروی برشی زیاد، جلوگیری از

### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، پلیمر سدیم آژینات تجاری با گرانزوی PS-۹۰۰ و pH=۶-۸/۵، با نام تجاری Cecalgum<sup>TM</sup>S1۳۰۰ و آژینیک اسید با نام

استفاده از حلال آلی ۳،۳،۱،۱،۱- هگرافلورو- ۲- پروپانول (HFIP) الکتروریسی کرده‌اند. همچنین اکاوا و همکاران [۱۶] اثر حلال ریسنده‌گی و غلظت کیتوسان را روی شکل شناسی نانوالیاف حاصل از الکتروریسی، مورد تحقیق و بررسی قرار دادند. آنها برای بهبود قابلیت الکتروریسی کیتوسان، از محلوط کیتوسان - پلی وینیل الکل (PVA) نیز استفاده کردند و نتایج جالب توجهی به دست آوردند. نانوالیاف کیتوسان - پلی اتیلن اکسید (PEO) نیز توسط باتارای و همکاران [۱۱] به طور موفقیت‌آمیز الکتروریسی شد.

در پژوهشی دیگر، ندوچ و همکاران [۱۷] دریافتند که نیروهای الکترواستاتیکی اعمال شده به محلول پلیمری سدیم آژینات، منجر به قطره شدن جریان مایع در نوک سوزن و ایجاد جریانی شارژ شده از قطره‌های کوچک پلیمری می‌شود و از این روش در تولید ریزدانه‌های آژینات مورد مصرف در صنایع غذایی استفاده کردن. میورا و همکاران [۱۸] نیز پژوهش‌ها و مطالعاتی روی خواص فیزیکی، رفتار ویسکوالاستیک و خواص گرمابی فیلم حاصل از محلوط سدیم آژینات - پلی وینیل الکل انجام داده‌اند. همچنین، سایکارا و همکاران [۱۹] محلوطی از پلی اتیلن اکسید و سدیم آژینات را به روش قالب‌گیری محلول تهیه و به روش‌های مختلف، قابلیت اختلاط و امتزاج این دو پلیمر و خواص محلوط نهایی را مطالعه و بررسی کرده‌اند، اما با وجود مزایای زیست پلیمر مفید آژینات و مزیت‌های مضاعف نانوالیاف تولید شده از آن، در مقالات موجود، هیچ گزارشی مبنی بر الکتروریسی این زیست پلیمر یافت نشد. بنابراین در این مقاله، امکان الکتروریسی این زیست پلیمر در دو بخش بررسی شد. در بخش اول، الکتروریسی محلول سدیم آژینات در آب و اثر برخی افزودنی‌های مناسب نظری مواد فعال سطحی و حلال‌های آلی بر قابلیت الکتروریسی این محلول پلیمری بررسی گردید. همچنین، به جای سدیم آژینات از نمک چهارتایی آمونیوم آژینات و آژینیک اسید (طی دو مرحله جداگانه) نیز استفاده شد. در بخش دوم، به منظور افزایش قابلیت الکتروریسی ضعیف زیست پلیمر آژینات، پلیمر مصنوعی پلی اتیلن اکسید، با نسبت‌های جرمی و غلظت‌های مختلف به محلول سدیم آژینات اضافه شد.

جدول ۱- بیشترین مقدار پذیرش حلال آلی به وسیله محلول سدیم آلژینات [۱].

نوع محلول سدیم آلژینات	اتانول (%)	متانول (%)	استون (%)	استونیتریل (%)	دی متیل فرمامید (%)	دی متیل سولفوکسید (%)
محلول ۱ درصد با گرانزوی زیاد	۲۰	۲۰	۱۰	۴۰	۲۰	۲۰
محلول ۲ درصد با گرانزوی زیاد	۲۰	۲۰	۱۰	۳۵	۲۰	۲۰

حجمی  $۷۰/۳۰$ ،  $۵۰/۵۰$  و  $۳۰/۷۰$  با هم مخلوط شدند و قابلیت الکتروریسی آنها مورد آزمایش قرار گرفت.

## نتایج و بحث

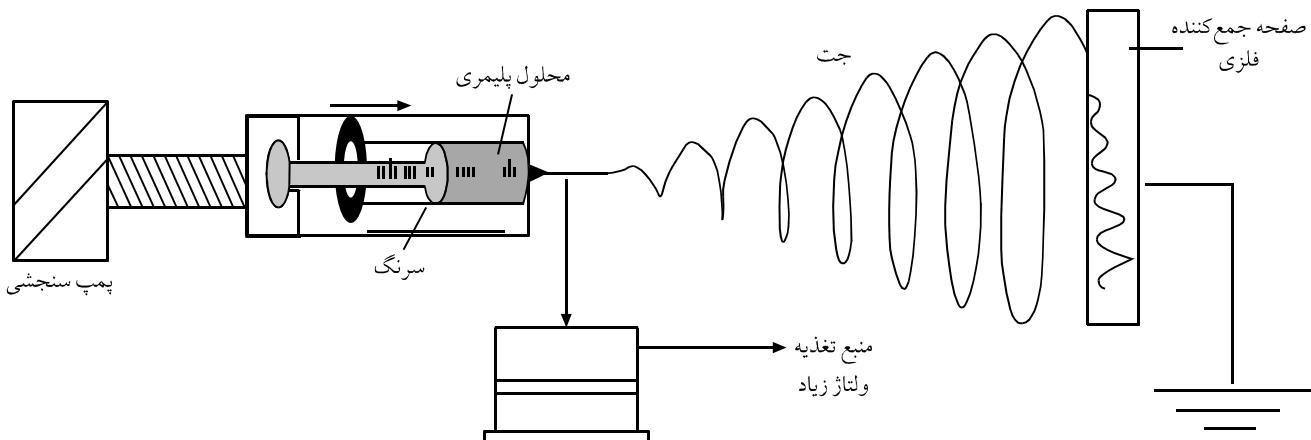
### الکتروریسی محلول سدیم آلژینات در آب

در مرحله الکتروریسی، محلول پلیمری تهیه شده درون سرنگ ریخته شد. سوزن سرنگ به قطب مثبت و صفحه جمع کننده آلومینیمی به جای اتصال به زمین، به قطب منفی متصل گردید و الکتروریسی در حالت افقی انجام شد. با اتصال صفحه آلومینیمی به قطب منفی، امکان افزایش مداوم نیروهای الکتروستاتیکی حاصل از میدان الکتریکی ایجاد شده بین دو قطب و به عبارتی نیروهای جلوبرنده و کشنده الیاف به وجود می آید. برای داشتن جریان خروجی ثابت و پایدار، سرنگ حاوی محلول پلیمری روی پمپ قرار داده شد. نمایی از دستگاه الکتروریسی و فرایند تهیه نانو الیاف در شکل ۲ ارائه شده است.

نتایج الکتروریسی نشان می دهند که با وجود انحلال پذیری سریع و آسان سدیم آلژینات در آب، محلول حاصل از راه فن الکتروریسی قابل رسیدن نیست. چنین به نظر می رسد که محلول سدیم آلژینات با غلظت پلیمری برابر یا کمتر از ۲ درصد، دارای مقدار ماده پلیمری کافی برای

چسبیدن ذرات به همیگر و توده شدن آنهاست. پس از آن، محلول های حاوی  $۱۰$ ،  $۲۰$  و  $۴۰$  درصد (۷/۷) ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بر مید با محلول سدیم آلژینات مخلوط و هم زمان با افزایش نسبت ماده فعال سطحی، غلظت سدیم آلژینات در آب، به ترتیب از ۲ درصد به  $۲/۰۵$ ،  $۲/۱$  و  $۲/۲$  درصد (w/v) افزایش داده شد. در مرحله بعد، با افزودن مقادیری از حلال های آلی قابل اختلاط با آب به محلول پلیمری سدیم آلژینات (طبق جدول ۱)، قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری در این حلال ها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه با کمک نمک ترا متیل آمونیوم کلرید تلاش شد تا ساختار سدیم آلژینات به نمک چهارتایی آمونیوم آلژینات تبدیل شود تا بدین وسیله، انحلال پذیری پلیمر در حلال های آلی افزایش یابد. در همین راستا، پور آلژینیک اسید نیز تهیه و با کمک حلال های آلی مختلف، مقدار انحلال پذیری آن بررسی شد.

در بخش دوم، مخلوط سدیم آلژینات - پلی اتیلن اکسید (PEO) الکتروریسی شد. در ابتدا، محلول های پلی اتیلن اکسید با غلظت های (w/v)  $۴$  تا  $۱۳$  درصد، از طریق حل کردن پلیمر در آب دو بار تقطیر شده در دمای محیط و با هم زدن مداوم به مدت  $3-4\text{ h}$  تهیه شد. پس از تعیین محدوده غلظت مناسب برای الکتروریسی محلول پلی اتیلن اکسید خالص، محلول های PEO با غلظت های  $۶$ ،  $۷$  و  $۸$  درصد (به طور جداگانه) و محلول سدیم آلژینات (با غلظت ۲ درصد) با نسبت های



شکل ۲- نمایی از دستگاه الکتروریسی و فرایند تهیه نانو الیاف.

گروه‌های یون شونده زیادی دارد.

در اثر یون شدن گروه‌های فعال کربوکسیل و هیدروکسیل در مجاورت آب در محلول، پلی‌یونی به وجود می‌آید که دارای بار منفی زیادی است و می‌تواند با بسیاری از یون‌های با بار مخالف همراه شود. افزون بر این، قابلیت ژل شدن این زیست پلیمر، منجر به تشکیل شبکه درشت مولکولی سه بعدی می‌شود که تحرک زنجیرهای پلیمر را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. در حقیقت، با افزایش چگالی بار درشت یون در اثر یون شدن گروه‌های فعال روی زنجیر پلیمری، پیوندهای هیدروژنی و یونی قوی بین گروه‌های موجود روی زنجیرهای پلیمری سدیم آژینات و بین پلیمر - حلال (آب) تشکیل می‌شود که نه تنها باعث کاهش تحرک زنجیرهای مولکولی پلیمر می‌گردد، بلکه پیکربندی زنجیرهای پلیمری سدیم آژینات، از شکل خطی به شکل مارپیچ تغییر می‌کند [۲۰، ۲۱]. از طرفی، با به کار بردن ولتاژ زیاد جریان مستقیم (DC) در فرایند الکتروریسی، میدان الکتریکی خارجی قوی ایجاد شده بر تولید بار و حرکت یون‌ها در محلول پلیمری اثر می‌گذارد.

در الکتروریسی محلول‌های پلیمری، درشت مولکول‌های مارپیچی شکل در محلول، با نیروهای الکتروستاتیکی کشش دهنده جت، به شبکه‌های آرایش یافته درهم درگیری تبدیل می‌شوند که با جامد شدن لیف نیز هم چنان باقی می‌مانند [۲۲]. اما، در محلول پلیمری سدیم آژینات، به دلیل خواص رئولوژیکی ویژه این پلیمر و درگیری فیزیکی و شیمیایی زنجیرهای مارپیچی شکل پلیمر درون محلول، جت پلیمری در فرایند الکتروریسی تحت ولتاژ زیاد، پایدار نیست. بنابراین، در این شرایط، محلول پلیمری قابل رسیدن نیست و در اثر اعمال ولتاژ زیاد، به شکل قطره از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع کننده پرتاب می‌شود.

به منظور افزایش قابلیت الکتروریسی محلول آبی سدیم آژینات از ماده فعال سطحی کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم بر مید استفاده شد. در بخش اول آزمایش‌ها مشاهده شد که با افزایش غلظت پلیمر سدیم آژینات، گرانروی محلول به سرعت افزایش می‌یابد. بنابراین، امکان افزایش غلظت پلیمر و الکتروریسی محلول پلیمری سدیم آژینات وجود ندارد. با افروden ماده فعال سطحی به محلول سدیم آژینات، گرانروی محلول پلیمری کاهش یافت و به این ترتیب هم زمان با افزایش مقدار ماده فعال سطحی، غلظت پلیمر در محلول نیز افزایش داده شد [۱۸].

بنابراین و همکاران [۱۱] نیز در پژوهش‌های خود دریافتند که به دلیل افزایش سریع گرانروی محلول‌های با غلظت بیش از ۲ درصد پلیمر کیتوسان، محلول کیتوسان خالص در استیک اسید، به طور مستقیم و به

تشکیل لیف نیست، زیرا به جای تشکیل جت پایدار و تولید لیف، محلول پلیمری، به شکل قطره‌های بسیار ریز از نوک سوزن افشاراند و روی صفحه جمع کننده پاشیده می‌شد. محلول سدیم آژینات با غلظت پلیمری ۳ درصد نیز قابل رسیدن نبود، زیرا گرانروی زیاد محلول، مانع از ایجاد جریان پایدار و مداوم محلول پلیمری از نوک مویین سوزن شده و به این دلیل، قطره‌های پلیمری به سختی از نوک سوزن جدا و به سمت صفحه جمع کننده پرتاب می‌شدند. گرانروی ذاتی، خصوصیتی ویژه از یک درشت مولکول منفرد در حلال است که در اصل به وزن مولکولی، سختی زنجیر و کیفیت حلال بستگی دارد [۱].

چنین به نظر می‌رسد که در پلی‌الکتروولیت‌های آنیونی، دافعه الکتروستاتیکی درون زنجیری و پراکنده سازی بسیار زیاد انرژی باعث افزایش شکل‌های مارپیچی زنجیر پلیمر می‌شود. به دلیل وجود چنین ساختاری، گرانروی ذاتی پلی‌الکتروولیت می‌تواند بسیار بیشتر از یک درشت مولکول میله‌ای شکل خنثی با اندازه برابر باشد [۲۰، ۲۱].

بنابراین و همکاران [۱۱] در تحقیقات خود روی قابلیت الکتروریسی محلول کیتوسان در استیک اسید به نتایج مشابهی رسیدند و اعلام کردند که محلول‌های کیتوسان با غلظت پلیمری برابر یا کمتر از ۲ درصد، به دلیل غلظت کم پلیمر و محلول‌های با غلظت بیش از ۲ درصد کیتوسان به دلیل داشتن گرانروی بسیار زیاد، قابل الکتروریسی نیستند و قابلیت رسیدنگی و شکل‌شناسی لیف به شدت به گرانروی محلول و غلظت پلیمر وابسته است.

نودوچ و همکاران [۱۷] نیز دریافتند که نیروهای الکتروستاتیکی اعمال شده به محلول پلیمری سدیم آژینات، منجر به قطره‌قطره شدن جریان مایع در نوک سوزن و ایجاد جریانی شارژ شده از قطره‌های کوچک پلیمری می‌شود (مشا به آن چه برای محلول سدیم آژینات در این آزمایش اتفاق افتاد). اما، دلیل برای این رفتار آژینات ذکر نکردند.

هانگ و همکاران [۱۳] در پژوهش‌های خود روی الکتروریسی زیست‌پلیمر پلی‌الکتروولیت ژلاتین، زیست‌پلیمری که خواص و ساختار تقریباً مشابهی با آژینات دارد، دریافتند که با وجود انحلال پذیری بسیار زیاد ژلاتین در آب، محلول آبی ژلاتین نیز از طریق فن الکتروریسی، قابل رسیدن نیست. دلایل ذکر شده توسط این پژوهشگران در مورد عدم قابلیت الکتروریسی ژلاتین ایده‌هایی در اختیار مولفان گذاشت.

عدم قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آژینات در آب را می‌توان مشابه ژلاتین به خواص پلی‌الکتروولیت این پلیمر نسبت داد [۱۲]. برخلاف پلیمرهای مصنوعی که عموماً غیریونی هستند و می‌توانند در حلال‌های آلی از راه برهم کش بین حل شونده و حلال، حل شوند، زیست‌پلیمر طبیعی سدیم آژینات، پلی‌الکتروولیتی آنیونی است که

به شکل قطره از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع کننده آلومینیمی پرتاپ می‌شوند.

هر چند سدیم آژینات به آسانی در آب حل می‌شود، اما به نظر می‌رسد که آب، حلal مناسبی برای الکتروریسی این زیست‌پلیمر نیست. از طرفی، به دلیل این که سدیم آژینات، نمک آژینیک اسید است، در حلal‌های آلی نامحلول است و تنها با برخی از حلal‌های آلی تا درصد معینی مخلوط می‌شود<sup>[۲۴]</sup> [۱، ۲، ۲۳].

در این مرحله، ابتدا به منظور افزایش قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آژینات، مقادیری از حلal‌های آلی قابل اختلاط با آب به محلول پلیمری سدیم آژینات اضافه شد (جدول ۱) و اثر وجود این حلal‌ها، بر قابلیت الکتروریسی این محلول پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر در انتخاب حلal‌های آلی در این مرحله، داشتن ثابت دی‌کتریک و قطبیت زیاد، امکان دسترسی آسان و تا حد امکان غیرسمی بودن حلal بود.

در این راستا، باتارای و همکاران<sup>[۱۱]</sup> نیز گزارش کرده‌اند که با افزودن دی‌متیل سولفوکسید (به عنوان نمک حلal) به محلول کیتوسان - پلی‌اتیلن اکسید در استیک اسید، ساختار نانوالیاف بهبود می‌یابد. البته پژوهش‌های مشابه دیگری نیز درباره استفاده از نمک حلal‌های قطبی یا ناقطبی، برای بهبود قابلیت الکتروریسی محلول‌های پلیمری ارائه شده است [۲۵، ۱۶].

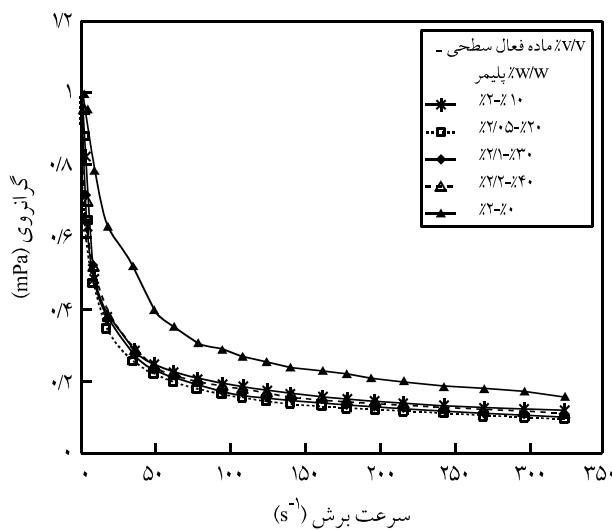
لی و همکاران<sup>[۲۵]</sup> از دو سامانه مخلوط حلal متیلن کلرید - دی‌متیل فرمامید و متیلن کلرید - تولوئن برای الکتروریسی پلی‌کاپرولاکتام استفاده کردند و به این نتیجه رسیدند که هر چند دی‌متیل فرمامید (DMF) حلal پلی‌کاپرولاکتام نیست، اما به دلیل داشتن رفتار پلی‌کترولیتی در محلول پلیمری و ثابت دی‌کتریک زیاد، به الکتروریسی و تشکیل نانوالیاف پلی‌کاپرولاکتام نمک می‌کند. اما، تولوئن بر خلاف DMF، ثابت دی‌کتریک کمی دارد و گرانروی محلول را افزایش می‌دهد، بنابراین الکتروریسی امکان پذیر نخواهد بود. تولوئن حلal ضعیفی برای پلی‌کاپرولاکتام است.

نتایج الکتروریسی محلول‌های تهیه شده در این مرحله، حاکی از آن بود که هیچ یک از این محلول‌ها قابلیت الکتروریسی ندارند و بدون این که جت پایداری تشکیل شود، تنها قطره‌های محلول پلیمری از نوک سوزن جدا شده و به طرف صفحه جمع کننده آلومینیمی پرتاپ می‌شوند. افزودن حلal‌های آلی به محلول آبی سدیم آژینات باعث افزایش گرانروی محلول می‌شود<sup>[۱]</sup>. از آنجا که پیوند بین زنجیرهای مولکولی آژینات در رقابت با پیوند زنجیر - حلal است، بنابراین کاهش مقدار آب، پیوندهای درون زنجیری را افزایش می‌دهد. همین امر، به تدریج موجب افزایش گرانروی محلول می‌شود. هر چند با استفاده از

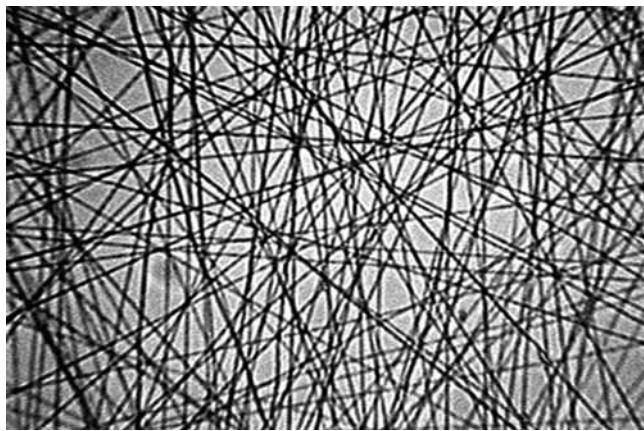
تهابی نمی‌تواند به شکل نانو الیاف پایدار الکتروریسی شود. آزمایش‌ها نشان داد که با افزودن ماده فعال سطحی به محلول پلیمری، گرانروی محلول کاهش می‌یابد، بنابراین به طور هم‌زمان می‌توان غلظت کیتوسان را نیز افزایش داد. از این‌رو، آنها به منظور بهبود ساختار نانوالیاف حاصل از الکتروریسی مخلوط پلیمری کیتوسان - پلی‌اتیلن اکسید، با استفاده از نوعی ماده فعال سطحی با نام تجاری Triton X-۱۰۰<sup>TM</sup>، توانستند قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری را به طور قابل توجهی بهبود دهند به طوری که ساختار نانوالیاف، از الیاف دانه دار به الیافی با ساختار کاملاً یک دست و فاقد دانه تغییر کرد.

برای مطالعه چگونگی اثر ماده فعال سطحی بر قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آژینات، گرانروی برشی به عنوان تابعی از سرعت برش برای محلول‌های با نسبت‌های مختلف ماده فعال سطحی - سدیم آژینات اندازه گیری شد. نتیجه کلی این اندازه گیری در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت ماده فعال سطحی به محلول پلیمری سدیم آژینات (با غلظت ۲ درصد)، گرانروی محلول، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. کاهش گرانروی در اثر افزودن ماده فعال سطحی به محلول پلیمری سدیم آژینات را می‌توان به تغییر فعل و انفعالات درون مولکولی و بین مولکولی زنجیرهای پلیمری سدیم آژینات نسبت داد<sup>[۲]</sup>. نتایج الکتروریسی این محلول‌های پلیمری، حاکی از آن بود که با وجود کاهش گرانروی محلول در اثر افزودن ماده فعال سطحی و افزایش هم‌زمان غلظت پلیمر در محلول، هیچ یک از این محلول‌ها، قابلیت الکتروریسی ندارند و تنها



شکل ۳- مقایسه نمودارهای گرانروی برشی - سرعت برش برای محلول‌های ماده فعال سطحی و سدیم آژینات با نسبت‌های وزنی مختلف.



(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ نوری نانوالیاف الکتروریسی شده با بزرگ نمایی ۱۰۰۰ برابر از محلول با غلظت‌های مختلف PEO: (الف) ۵ درصد، (ب) ۶ درصد.

می‌توانند با اکسیژن اتری در PEO، پیوند هیدروژنی برقرار کنند [۱۹]. بنابراین، PEO به عنوان انتخابی مناسب برای مخلوط کردن با سدیم آژینات ارزیابی شد. خواص فیلم تهیه شده از مخلوط PEO و سدیم آژینات، توسط سایکارا و همکاران [۱۹] به روش‌های مختلف بررسی شده است.

در ابتدا، به منظور تعیین محدوده غلظت مناسب محلول PEO برای الکتروریسی، محلول‌های پلیمری با غلظت‌های ۴ تا ۱۳ درصد تهیه و الکتروریسی شد و با بررسی نتایج، غلظت‌های ۶، ۷ و ۸ درصد وزنی به عنوان غلظت‌های مناسب برای ریسنندگی معین گردید.

همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در غلظت‌های کمتر از ۶ درصد، نانوالیاف دانه دار حاصل شد، اما با افزایش غلظت به ۶ درصد، نانوالیاف فاقد دانه به دست آمد. با افزایش غلظت PEO در محلول تا ۸ درصد، قطر الیاف افزایش یافت و نانوالیاف یکنواخت و فاقد دانه تولید شد. به تدریج، با افزایش غلظت، به دلیل افزایش گرانزوی محلول، ایجاد جریان پایدار ریسنندگی مشکل شد.

پس از آن، محلول‌های PEO (با غلظت‌های ۶، ۷ و ۸ درصد) و محلول سدیم آژینات (با غلظت ۲ درصد) با نسبت‌های حجمی مختلف ۷۰/۳۰، ۵۰/۵۰ و ۳۰/۷۰ با هم مخلوط و الکتروریسی شدند. به منظور امکان مقایسه نانوالیاف الکتروریسی شده، تمام آزمایش‌های الکتروریسی در شرایط بهینه شامل ولتاژ ۱۱ kV، فاصله نوک سوزن - صفحه هدف cm ۱۰، سرعت تغذیه  $3 \text{ mL/h}$  و در مدت زمان یکسان انجام شد. رابطه بین نسبت حجمی و نسبت وزنی سدیم آژینات - PEO و مشخصات الیاف الکتروریسی شده از مخلوط این پلیمرها با نسبت‌های مختلف، در جدول ۲ آورده شده است.

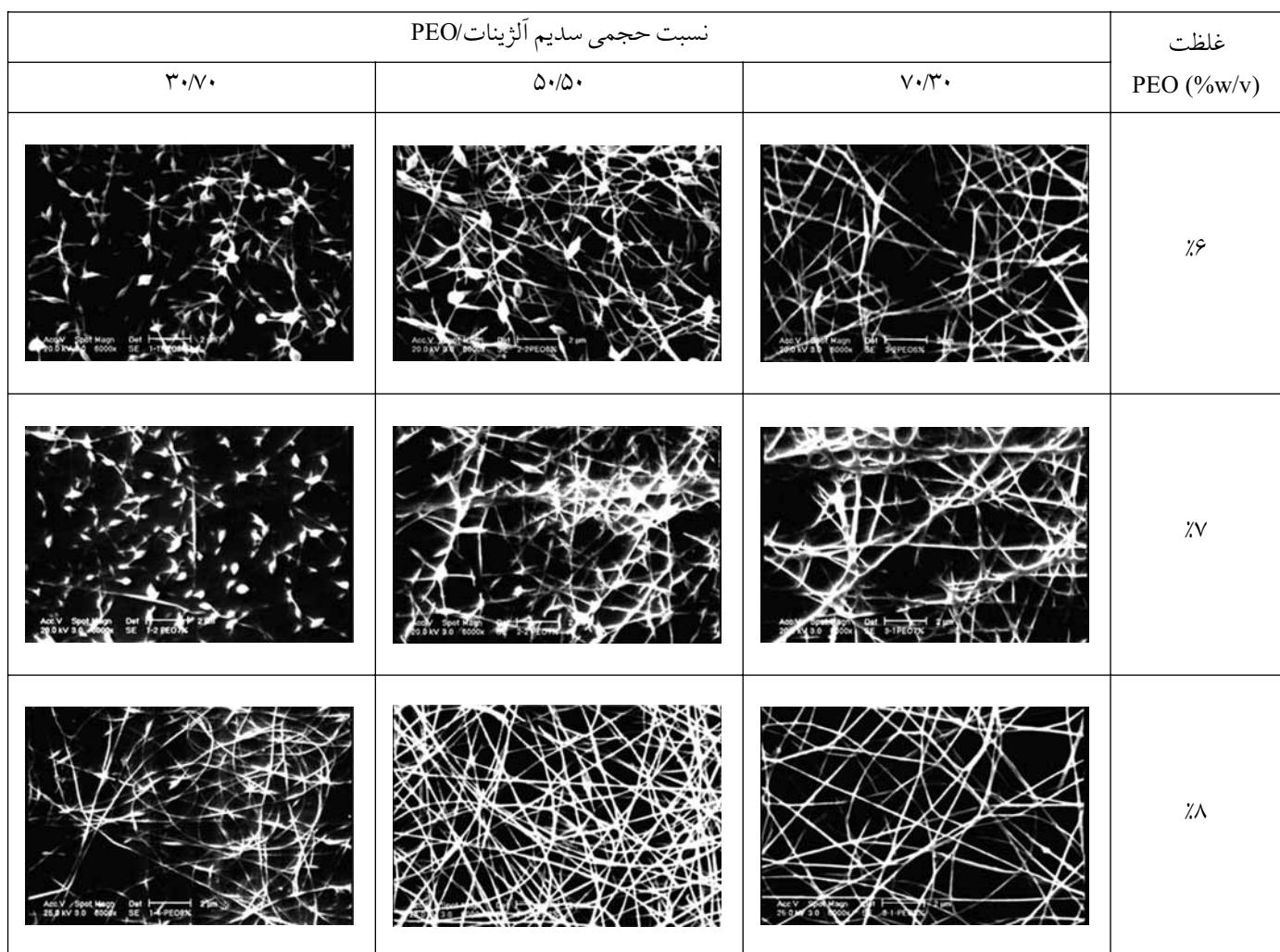
نتایج حاصل از بررسی تصاویر SEM نانوالیاف (شکل ۵) نشان

سامانه‌های مخلوط آب - حلال آلی (قابل اختلاط با آب) فعالیت آب کاهش می‌یابد، اما از آن جا که سدیم آژینات در هیچ حلال آلی حل نمی‌شود و تنها قابلیت پذیرش درصد محدودی از حلال آلی را دارد، نمی‌توان درصد حلال آلی نسبت به آب را به مقدار زیادی افزایش داد [۱، ۲]. این طور به نظر می‌رسد که هنوز آب، نقش عمدہ‌ای را در حل کردن سدیم آژینات بر عهده دارد و حلال آلی، در کاهش فعل و افعالات بین زنجیرهای پلیمری سدیم آژینات و بین پلیمر - حلال چندان مؤثر نیست. به علاوه، افزایش گرانزوی محلول در اثر افزایش حلال آلی باعث می‌شود امکان افزایش غلظت پلیمر در محلول به آسانی میسر نباشد. بنابراین، تلاش شد تا با کمک یک نمک چهارتایی، ساختار سدیم آژینات به نمک آمونیوم آژینات تبدیل شود تا شاید بدین وسیله، با افزایش انحلال پذیری پلیمر در حل‌های آلی بتوان غلظت پلیمر در محلول را افزایش داد، اما توفیقی حاصل نشد. همچنین، از پودر آژینیک اسید به جای سدیم یا آمونیوم آژینات نیز برای تهیه الیاف آژینات استفاده شد و انحلال پذیری آن در حل‌های آلی مختلف بررسی شد، اما حلال آلی مناسبی برای حل کردن آژینیک اسید و الکتروریسی آن به دست نیامد. بنابراین، در ادامه سعی شد تا با افزودن پلیمر مصنوعی مناسب به محلول سدیم آژینات، قابلیت الکتروریسی این زیست پلیمر بهبود داده شود.

**الکتروریسی سامانه مخلوط سدیم آژینات - پلی‌اتیلن اکسید**  
پلی‌اتیلن اکسید (PEO) پلیمری گرمترم محلول در آب، زیست تخریب پذیر، زیست‌سازگار با بدن و ارزان قیمت است. این ویژگی‌ها، منجر به کاربردهای وسیع این پلیمر در زمینه زیست پزشکی شده است. طبق مطالعات کاندو و همکاران، گروه‌های هیدروکسیل روی سدیم آژینات

جدول ۲- مشخصات الیاف الکتروریسی شده از مخلوط‌های سدیم آژینات و PEO با نسبت‌های حجمی و وزنی مختلف.

PEO غلظت	نسبت حجمی سدیم آژینات/PEO	نسبت وزنی سدیم آژینات/PEO	میانگین قطری الیاف (nm)	توزیع قطری الیاف (nm)	ساختار ظاهری الیاف
%۶	۷۰:۳۰	۸۷/۵:۱۲/۵	۱۰/۱±۲/۷	۶۶/۳-۱۵۳/۱	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۷۵:۲۵	۷۳/۱±۱/۹	۵۶/۱-۸/۶	الیاف دانه دار
	۳۰:۷۰	۵۶:۴۴	-	-	قطره و قطعات لیف مانند
%۷	۷۰:۳۰	۸۹:۱۱	۱۱/۷±۰/۴	۵۶-۲۴۰	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۷۸:۲۲	۸۳/۷±۲/۹	۵۶/۱-۱۳۲/۷	الیاف دانه دار
	۳۰:۷۰	۶۰:۴۰	-	-	قطره و قطعات لیف مانند
%۸	۷۰:۳۰	۹۰:۱۰	۱۰/۹±۱/۲	۷۱-۱۲۲	الیاف فاقد دانه
	۵۰:۵۰	۸۰:۲۰	۹۹/۱±۱/۳	۷۱-۱۱۲	الیاف فاقد دانه
	۳۰:۷۰	۶۳:۳۷	۸۰/۹±۱/۰	۷۱/۴-۱۰۲	الیاف دانه دار



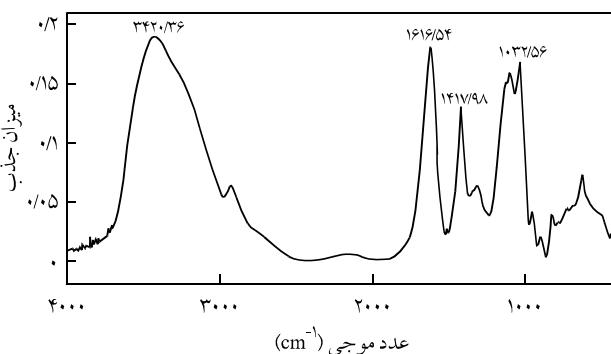
شکل ۵- تصاویر SEM نانو الیاف الکتروریسی شده از مخلوط‌های سدیم آژینات - پلی اتیلن اکسید.

### طیف سنجی ذیوقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

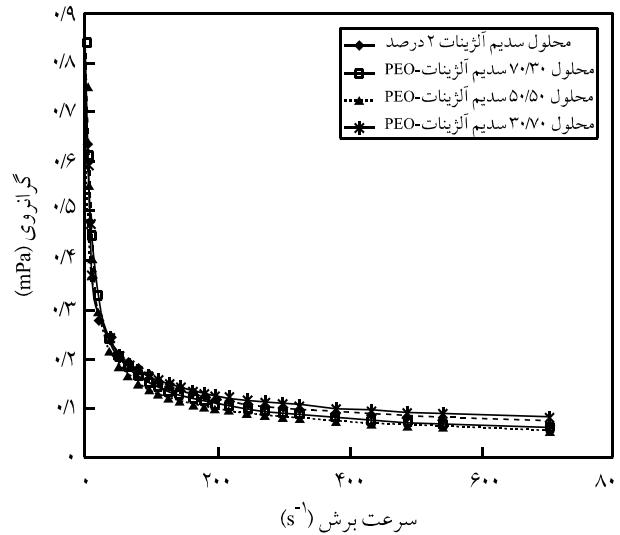
در این پژوهش، طیف سنجی ذیوقرمز مخلوط پلیمری به منظور تعیین هر نوع تغییری در نوارهای جذبی نسبت به طیف حاصل از هر یک از پلیمرهای خالص که بتوان به بر هم کنش ضعیف بین پلیمرها در مخلوط (نپیر پیوند هیدروژنی) نسبت داد، انجام شد. پیوند هیدروژنی در هر سامانه، بین گروه های دهنده و گیرنده پروتون تشکیل می شود و تغییر در بسامد جذبی OH آزاد و OH با پیوند هیدروژنی، وسیله ای برای اندازه گیری قدرت پیوند هیدروژنی است. عواملی مانند فشار حلقه، شکل هندسی مولکول، قدرت اسیدی و بازی نسبی گروه های پروتون دهنده و گیرنده روی قدرت پیوند هیدروژنی مؤثر هستند. پیوند هیدروژنی، ثابت نیروی هر دو گروه دهنده و گیرنده پروتون و بسامدهای ارتعاشی کششی و خمسی این گروه ها را تغییر می دهد، به طوری که نوارهای کششی گروه پروتون دهنده معمولًا به طرف بسامدهای کمتر (طول موج بلندتر) منتقل شده و با افزایش شدت و پهن شدن نوار جذبی همراه است [۲۶].

شکل ۷، طیف FTIR فیلم سدیم آژینات خالص و نانوالیاف مخلوط سدیم آژینات - PEO را نشان می دهد. برای سدیم آژینات خالص، نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی گروه های هیدروکسیل در ناحیه  $3420\text{ cm}^{-1}$  واقع شده است. یادآور می شود، نوارهای جذبی واقع در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$ ، متعلق به همه گروه های OH با پیوند هیدروژنی است.

کششی گروه های کربوکسیل (-COO) متقارن و نامتقارن است. طیف های FTIR نانوالیاف مخلوط سدیم آژینات - PEO (شکل ۸)، با نسبت های مختلف، نشانگر جابه جایی بسامدهای جذب سدیم آژینات به طرف بسامدهای بیشتر است. همان طور که انتظار می رود، اگر زنجیرهای PEO بتوانند در بین زنجیرهای سدیم آژینات نفوذ کنند، از برقراری پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای آژینات تا



شکل ۷- طیف ذیوقرمز سدیم آژینات خالص.



شکل ۶- گرانروی برشی - سرعت برش محلول های پلیمری با نسبت های حجمی مختلف PEO - سدیم آژینات.

می دهد که بهترین نمونه، نانوالیاف حاصل از الکتروریسی مخلوط آژینات - PEO با غلظت ۸ درصد و نسبت حجمی ۵۰/۵۰ است که ساختاری یکنواخت، بی عیب و فاقد دانه، با میانگین قطری  $991\text{ nm}$  و توزیع قطری  $71\text{-}122\text{ nm}$  دارد.

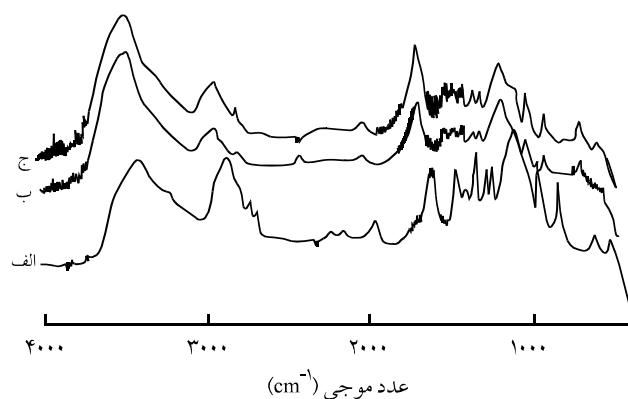
به منظور بررسی رفتار رئولوژیکی سامانه های مخلوط سدیم آژینات - PEO و نحوه اثر محتوای پلیمر مصنوعی در محلول بر گرانروی و قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آژینات، گرانروی برشی به عنوان تابعی از سرعت برش برای مخلوط های سدیم آژینات - PEO با غلظت ۸ درصد به عنوان نمونه، اندازه گیری شد (شکل ۶). نتایج گرانروی سنجی نشان می دهد که این مخلوط های پلیمری رفتاری کاملاً مشابه با سیالات ویسکوالاستیک دارند، به طوری که در اثر افزایش سرعت برش، گرانروی برشی مخلوط پلیمری به شکل تابع نمایی کاهش می یابد. با افزایش غلظت PEO در محلول، گرانروی محلول سدیم آژینات کاهش یافته و شکل شناسی الیاف الکتروریسی شده، متناسب با کاهش گرانروی محلول، از ساختار دانه دار و معیوب به ساختاری کاملاً یک دست و فاقد دانه تغییر کرده است.

کاهش گرانروی محلول سدیم آژینات، در اثر افزایش غلظت PEO را می توان به تغییر فعل و اتفاعات درون مولکولی و بین مولکولی زنجیرهای پلیمر سدیم آژینات نسبت داد. مولکول های PEO، با ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه های فعال روی زنجیر پلیمر آژینات و شکستن اتصالات بین زنجیری و پیوندهای بین گروه های -OH و -COOH- روی زنجیر پلیمری سدیم آژینات با آب، فعل و اتفاعات درون زنجیری را کاهش می دهند [۱۱، ۱۲].

SEM نیز منطبق است.

### نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که محلول سدیم آژینات در آب، از راه فن الکتروریسی قابل رسیدن نیست و افزودن ماده فعال سطحی و حلال آلی نیز اثر قابل توجهی در بهبود قابلیت الکتروریسی محلول سدیم آژینات در آب ندارد. همچنین، به منظور افزایش انحلال پذیری پلیمر در حلال‌های آلی و بهبود قابلیت الکتروریسی محلول پلیمری، به جای سدیم آژینات از نمک آمونیوم آژینات و آژینیک اسید (طی دو مرحله جداگانه) استفاده شد، اما نتایج رضایت‌بخشی حاصل نشد. سرانجام، با افزودن غلظت‌های مختلف پلیمر مصنوعی پلی‌اتیلن اکسید (PEO) به محلول آبی سدیم آژینات، الکتروریسی محلول پلیمری به طور موفقیت‌آمیزی انجام شد و نانوالیافی با ساختار کاملاً یکنواخت و فاقد دانه و قطری در حدود ۱۹۹/۱ nm از محلوت سدیم آژینات (غلظت ۲ درصد) - PEO (غلظت ۸ درصد) با نسبت حجمی ۵۰/۵۰ حاصل شد. مطالعات رثولوژیکی انجام شده روی محلول‌های پلیمری نشان داد که افزایش PEO به محلول سدیم آژینات منجر به کاهش گرانوی محلول و افزایش قابلیت الکتروریسی این زیست‌پلیمر و بهبود شکل‌شناختی نانوالیاف می‌شود. نتایج حاصل از طیف‌سنگی FTIR نیز حاکی از آن بود که بر هم کنش ضعیفی بین پلیمرها در محلوت نظری پیوند هیدروژنی وجود دارد.



شکل ۸- طیف زیرقرمز محلوت آژینات - پلی‌اتیلن اکسید با نسبت‌های حجمی مختلف: (الف) ۷۰/۳۰، (ب) ۵۰/۵۰ و (ج) ۳۰/۷۰

حدودی جلوگیری به عمل می‌آورند. به عبارتی، گروه کربوکسیل در زنجیر، تمایل کمتری به برقراری پیوند هیدروژنی با زنجیر دیگر خواهد داشت. در عوض، زنجیرهای PEO جایگزین گروه‌های کربوکسیل برای ایجاد پیوند هیدروژنی با گروه‌های OH Zنجیر آژینات می‌شوند. بنابراین، انتظار می‌رود که بسامدهای حرکت‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه کربوکسیل و همچنین حرکت کششی OH به سمت بسامدهای بیشتر جابه جا شوند. از آن جا که جابه جابی در افزایش بسامد جذب گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل در طیف ۲، حداکثر است. بنابراین شاید بتوان مطرح کرد که نسبت ۵۰/۵۰ بهترین شرایط برای الکتروریسی این محلوت باشد که این موضوع با نتایج به دست آمده از

### مراجع

1. Cottrell I.W. and Kovacs P., *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, Mc Graw-Hill, New York, Chap. 2.1-2.43, 1980.
2. Whistler R.L. and Bemiller J.N., *Industrial Gums Polysaccharides and Their Derivatives*, Academic, San Diego, 21-29 and 105-142, 1993.
3. Cook J.G., *Handbook of Textile Fibres, Man-Made Fibres*, Woodhead, Merrow, 148-153, 1984.
4. Knill C.J., Kennedy J.F., Mistry J., Mirafab M., Smart G., Grocock M.R. and Williams H.J., Alginate Fibers Modified with Unhydrolysed and Hydrolysed Chitosans for Wound Dressings, *Carbohydr. Polym.*, **55**, 65-76, 2004.
5. Horrocks A.R. and Anand S.C., *Handbook of Technical Textiles*, CRC, Woodhead, 37, 2000.
6. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Kotaki M. and Ramakrishna S., A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 2223-2253, 2003.
7. Salem R.D., *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Hanser Gardner, USA, 226-246, 2001.
8. Deitzel J.M., Kleinmeyer J.D., Harris D. and Beck Tan N.C., The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, **42**, 8163-8170, 2001.
9. Khil M.S., Cha D.I., Kim H.Y., Kim I.S. and Bhattacharai N., Electrospun Nanofibrous Polyurethane Membrane as Wound Dressing, *J. Biomed. Mater. Res.*, **67**, 675-679, 2003.
10. Zeng J., Biodegradable Electrospun Fibers for Drug Delivery, *J. Control. Release*, **92**, 227-231, 2003.
11. Bhattacharai N., Xu X., Chen X., Liang Q., Bian X., Yang L. and

- Jing X., Electrospun Chitosan-based Nanofibers and Their Cellular Compatibility, *Biomaterials*, **26**, 6176-6184, 2005.
12. Li M., Mondrinos J.M., Gandhi M.R., Kob F.K., Weiss A.S. and Lelkes P.I., Electrospun Protein Fibers as Matrices for Tissue Engineering, *Biomaterials*, **26**, 5999-6008, 2005.
13. Huang Z.M., Zhang Y.Z., Ramakrishna S. and Lim C.T., Electrospinning and Mechanical Characterization of Gelatin Nanofibers, *Polymer*, **45**, 5361-5368, 2004.
14. Zhang Y., Ouyang H., Lim C.T., Ramakrishna S. and Huang Z.M., Electrospinning of Gelatin Fibers and Gelatin/PCL Composite Fibrous Scaffolds, *J. Biomed. Mater. Res.*, **72**, 156-165, 2005.
15. Min B.M., Lee S.W., Lim J.N., You Y., Lee T.S., Kang P.H. and Park W.H., Chitin and Chitosan Nanofibers: Electrospinning of Chitin and Deacetylation of Chitin Nanofibers, *Polymer*, **45**, 7137-7142, 2004.
16. Ohkawa K., Cha D., Kim H., Nishida A. and Yamamoto H., Electrospinning of Chitosan, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1600-1605, 2004.
17. Nedovic A.V., Obradovic B., Leskosek-Cukalovic I., Trifunovic O., Pesic R. and Bugarski B., Electrostatic Generation of Alginic Microbeads Loaded with Brewing Yeast, *Process Biochem.*, **37**, 17-22, 2001.
18. Miura K., Kimura N., Suzuki H., Miyashita Y. and Nishio Y., Thermal and Viscoelastic Properties of Alginic/Poly(vinyl alcohol) Blends Cross-linked with Calcium Tetraborate, *Carbohydr.*
- Polym.*, **39**, 139-144, 1999.
19. Caykara T., Demirci S., Eroglu M.S. and Guven O., Poly(ethylene oxide) and its Blends with Sodium Alginate, *Polymer*, **46**, 10750-10757, 2005.
20. Mancini M., Moresi M. and Sappino F., Rheological Behaviour of Aqueous Dispersions of Algal Sodium Alginates, *J. Food Eng.*, **28**, 283-295, 1996.
21. Windhues T. and Borchard W., Temperature Depending Light Scattering Measurements of Aqueous Gelatin and Alginate Solutions and Their Mixtures, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1219-1227, 2002.
22. Zhang C., Yuan X., Wu L., Han Y. and Sheng J., Study of Morphology of Electrospun Poly(vinyl alcohol) Mats, *Eur. Polym. J.*, **41**, 423-432, 2005.
23. Wilks E.S., *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2046-2057, 2001.
24. Imeson A., *Thickening and Gelling Agent for Food*, Blackie, New York, Chap. 2, 23-44, 1997.
25. Lee K.H., Kim H.Y., Khil M.S., Ra Y.M. and Lee D.R., Characterization of Nano-structured Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Nonwoven Mats via Electrospinning, *Polymer*, **44**, 1287-1294, 2003.
26. Silverstein R.M. and Bassler G.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1916 (Translated by Mirmohammad Sadeghi M. and Saeidi M., Persian, Isfahan University, 2002).