

# Physical and Mechanical Properties of Electrospun PLA Nanofibers in the Presence of Silicone Rubber Nanoparticles

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.  
(Persian),

Vol. 35, No. 5, 455-468

December 2022-January 2023

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2023.3244.2181

Zahra Sadat Mahdavi Moghadam<sup>1</sup>, Jafar Khademzadeh Yeganeh<sup>1\*</sup>,  
Saeedeh Mazinani<sup>2</sup>, Mohammad Reza Kalae<sup>3,4</sup>

1. Department of Polymer Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box 37195-1519, Qom, Iran

2. New Technologies Research Center (NTRC), Amirkabir University of Technology,  
P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

3. Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, South Tehran Branch, Islamic Azad  
University, P.O. Box 11365-4435, Tehran, Iran

4. Nano Research Center, Tehran South Branch, Islamic Azad University,  
P.O. Box 11365-4435, Tehran, Iran.

Received: 22 September 2022, accepted: 25 January 2023

## ABSTRACT

**Hypothesis:** Nowadays, polymer nanofibers have been extensively used in different industries especially for medical applications. Electrospinning is a simple, versatile and cost-effective technique to prepare nanofibers. For biomedical applications such as tissue engineering poly(lactic acid) (PLA), a biocompatible and biodegradable polymer, has gained great interest. To improve the physical and mechanical properties of electrospun PLA, nanofibers and nanoparticles can be included.

**Methods:** PLA nanofibers were prepared through electrospinning. Silver nitrate was added to increase the conductivity of electrospinning solution, resulting in finer nanofibers. To improve morphology and mechanical properties of the electrospun fibers, silicone rubber nanoparticles (NSR) were added into the electrospinning solution. Scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM) were employed to investigate the morphology of electrospun nanofibers and dispersion of nanoparticles, respectively. To investigate thermal and mechanical properties of the obtained nanofibers, differential scanning calorimetry (DSC) and tensile test were used.

**Findings:** To obtain poly(lactic acid) electrospun nanofibers with fine and defect-free morphology, PLA was dissolved in a mixture of dichloromethane and dimethylformamide (DCM/DMF) solvents with a volumetric ratio of 3/2. Electrospinning solution with 7% poly(lactic acid) containing 0.5% (by wt) silver nitrate led to defect-free nanofibers with a diameter of less than 200 nm. Inclusion of silicone rubber nanoparticles of 1% resulted in finer nanofibers with a diameter of about 123 nm. This was attributed to enhanced elasticity of the solution with addition of elastomeric nanoparticles. Adding silicone rubber nanoparticles increased the cold crystallization temperature and decreased the crystallinity of polylactic acid. Toughness of nanofibers considerably increased in the presence of silicone rubber nanoparticles without sacrificing modulus and strength, indicating high capability of NSR as an impact modifier.

### Keywords:

poly(lactic acid),  
electrospinning,  
silicone rubber nanoparticles,  
morphology,  
mechanical properties

(\* )To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khademzadeh@qut.ac.ir

### Please cite this article using:

Sadat Mahdavi Moghadam Z., Khademzadeh Yeganeh J., Mazinani S., Kalae M.R., Physical and Mechanical Properties of Electrospun PLA Nanofibers in the Presence of Silicone Rubber Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 455-468, 2023.

# خواص فیزیکی و مکانیکی نانوالیاف پلی (لاکتیک اسید) تهیه شده با الکتروریسی در مجاورت نانوذرات لاستیک سیلیکون

زهرا سادات مهدوی مقدم<sup>۱</sup>، جعفر خادمزاده یگانه<sup>۱\*</sup>، سعیده مزینانی<sup>۲</sup>، محمدرضا کلائی<sup>۳</sup>

۱- قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، پژوهشکده فناوری‌های نو، صندوق پستی ۱۵۱۷۵-۴۴۱۳

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

۴- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، مرکز تحقیقات نانو، صندوق پستی ۱۱۳۶۵-۴۴۳۵

دریافت: ۱۴۰۱/۶/۳۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۱/۵

## چکیده

**فرضیه:** امروزه استفاده از نانوالیاف پلیمری در صنایع مختلف به‌ویژه صنعت پزشکی کاربرد زیادی پیدا کرده است. الکتروریسی روشی ساده، توانمند و مقرون‌به‌صرفه برای تهیه نانوالیاف است. در کاربردهای زیستی همچون مهندسی بافت استفاده از پلیمر زیست‌تخریب‌پذیر و زیست‌سازگار پلی (لاکتیک اسید) (PLA) توجه زیادی را جلب کرده است. می‌توان با افزودن نانوذرات خواص فیزیکی و مکانیکی نانوالیاف PLA را اصلاح کرد.

**روش‌ها:** نانوالیاف PLA با روش الکتروریسی تهیه شد. برای افزایش رسانندگی الکتریکی محلول ریسندگی و تهیه الیافی ظریف‌تر نمک نقره نیترات اضافه شد. به‌منظور بهبود شکل‌شناسی و خواص مکانیکی الیاف حاصل، نانوذرات لاستیک سیلیکون (NSR) به محلول ریسندگی اضافه شد. آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و عبوری (TEM) برای بررسی شکل‌شناسی الیاف و پخش نانوذرات به‌کار گرفته شدند. خواص گرمایی و مکانیکی نانوالیاف به‌ترتیب با آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و کشش مطالعه شد.

**یافته‌ها:** برای تهیه نانوالیاف الکتروریسی شده پلی (لاکتیک اسید) با شکل‌شناسی مناسب محلول‌سازی با ترکیب حلال‌های دی‌کلرومتان و دی‌متیل‌فرمامید با نسبت حجمی ۳ به ۲ انجام شد. با کاهش غلظت PLA تا ۷٪ و افزودن ۰/۵٪ نمک نقره نیترات به محلول ریسندگی الیافی بی‌نقص با قطر کمتر از ۲۰۰ nm تهیه شد. با افزودن نانوذرات لاستیک سیلیکون تا ۱٪ الیاف ظریف‌تر شده و میانگین قطر ذرات به‌مقدار حدود ۱۲۳ nm کاهش می‌یابد. دلیل آن را می‌توان به افزایش کشسانی محلول ریسندگی با افزودن نانوذرات به‌دلیل ماهیت لاستیکی آن‌ها نسبت داد. افزودن نانوذرات لاستیک سیلیکون، در ترکیب درصد‌های مختلف، موجب کاهش مقدار بلورینگی و افزایش دمای بلورینگی شد. چقرمگی نانوالیاف در مقادیر کم نانوذرات لاستیک سیلیکون بدون کاهش شایان توجه مدول و استحکام کششی به‌طور چشمگیری افزایش یافت که نشان‌دهنده کارایی زیاد این نانوذرات به‌عنوان اصلاح‌کننده ضربه است.

## واژه‌های کلیدی

پلی (لاکتیک اسید)،  
الکتروریسی،  
نانوذرات لاستیک سیلیکون،  
شکل‌شناسی،  
خواص مکانیکی

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

khademzadeh@qut.ac.ir

## مقدمه

در سال‌های اخیر تهیه نانوالیاف و استفاده از آن در صنایع مختلف بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. هنگامی که قطر الیاف پلیمری از میکرون به نانومتر کاهش می‌یابد، خواص ویژه‌ای مانند انعطاف‌پذیری در عامل‌دار کردن سطح، نسبت مساحت سطح به حجم خیلی زیاد (این نسبت برای نانوالیاف می‌تواند حتی هزار برابر میکروالیاف باشد) و ایجاد نانوساختار متخلخل در آن ایجاد می‌شود. این خواص نانوالیاف پلیمری را بهترین گزینه برای بسیاری از کاربردهای مهم نظیر مهندسی بافت و سامانه‌های ره‌ایش دارو و نیز در نانو تقویت‌کننده‌ها، زخم‌پوش‌ها، سلول‌های خورشیدی، پیل‌های سوختی، حسگرها، صافی‌های اختصاصی و روپوش محافظ قرار داده است [۱-۳].

برای تهیه نانوالیاف تاکنون روش‌های مختلفی مانند کشتش، خودگردایش (self-assembly)، جدایی فاز، تولید در قالب و الکتروسی به کار گرفته شده است. در این میان، الکتروسی به دلیل کنترل‌پذیری و نیز تکرارپذیری و مقرون به صرفه بودن اهمیت بیشتری دارد [۴،۵]. فرایند الکتروسی در دو حالت محلول و مذاب مواد پلیمری انجام‌شدنی است که حالت محلول‌ریسی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵]. در این فرایند محلول پلیمری با گرانروی بهینه به کمک پمپی به مقدار معین و کنترل‌شده به نوک سوزنی (لوله موئین) منتقل می‌شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ زیاد به لوله موئین و الکترود دیگر به زمین یا به جمع‌کننده رسانا متصل می‌شود. با عبور محلول از درون لوله موئین، در اثر میدان الکتریکی حاصل از منبع تغذیه ولتاژ زیاد بین نوک لوله موئین و جمع‌کننده متصل به زمین، سیال باردار شده و از نوک لوله موئین به سمت جمع‌کننده کشیده می‌شود و نانوالیاف به صورت لایه به هم پیوسته و بی‌بافت تولید می‌شود [۴].

پلیمر مصرفی در تهیه نانوالیاف برای استفاده در کاربردهای زیستی همچون مهندسی بافت باید زیست‌سازگار باشد. یکی از شناخته‌شده‌ترین پلیمرهای زیست‌سازگار در دسترس که علاقه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده پلی (لاکتیک اسید) (PLA) است [۶-۸]. PLA، پلی‌استر آلیفاتیک زیست‌تخریب‌پذیر است که از منابع کاملاً تجدیدپذیر نظیر ساقه‌های شکر، ذرت، گندم و سایر محصولات غنی از نشاسته به دست می‌آید. PLA به دلیل سختی، مدول و استحکام زیاد در بسیاری از کاربردها می‌تواند قابل رقابت و برتر از خواص پلاستیک‌های پایه نفتی باشد. نقطه ضعف اصلی PLA شکنندگی ذاتی آن است که کاربرد این پلیمر را به‌ویژه در مواردی محدود کرده است که پلیمر باید مقاوم به ضربه باشد.

الکتروسی پلی (لاکتیک اسید) در مقالات مختلف گزارش شده و مشاهده شده است، در الکتروسی PLA می‌توان با افزودن برخی از نانوذرات ساختار نانوالیاف را برای دستیابی به خواص مطلوب‌تر و نیز جدید اصلاح کرد. Yang و همکاران [۹] غشای نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه پلی (لاکتیک اسید) و نانوالیاف سلولوز (CNF) را با الکتروسی تهیه کردند. مشاهده شد، قطر متوسط نانوالیاف کامپوزیت PLA/CNF در مقایسه با نانوالیاف PLA خالص کاهش یافته است که دلیل آن به افزایش رسانندگی الکتریکی محلول ریسندگی به دلیل وجود CNF نسبت داده شده است. افزایش رسانایی محلول باعث اعمال کشتش بیشتر به جت جدا شده از سوزن می‌شود که نتیجه آن کاهش قطر الیاف الکتروسی شده خواهد بود. همچنین، در مجاورت CNF مدول و استحکام کشتشی نانوالیاف تهیه‌شده افزایش یافت. McCullen و همکاران [۱۰] الکتروسی PLA را با افزودن نانولوله‌های کربن چنددیواره (MWNT) در تهیه نانوالیاف مصرفی در داربست برای مهندسی بافت بررسی کردند. مشخص شد، با افزودن (MWNT)، قطر الیاف به مقدار چشمگیر ۷۰٪ کاهش یافت. آن‌ها اعتقاد داشتند، این کاهش قطر به دلیل افزایش رسانندگی الکتریکی محلول دارای MWNT است. در این پژوهش، سامانه حلال ترکیبی از کلروفرم و دی‌متیل‌فرمامید برای کاهش فراریت کلروفرم و نیز دستیابی به خواص الکتریکی مناسب محلول برای الکتروسی، انتخاب شد. رنجبر و همکاران [۱۱] در پژوهش دیگری اثر نانوذرات گرافن (GNP) را بر شکل‌شناسی نانوالیاف پلی (لاکتیک اسید) بررسی و مشاهده کردند، با افزودن گرافن قطر الیاف حاصل به‌طور شایان توجهی کاهش یافته و نانوالیاف همگن با قطر تقریباً یکسان تشکیل شده است. در الکتروسی با کاهش گرانروی و افزایش رسانندگی الکتریکی محلول قطر الیاف کاهش می‌یابد. در این کار با افزودن نانوذرات گرانروی محلول و رسانندگی الکتریکی هر دو افزایش می‌یابد که کاهش قطر الیاف به غلبه اثر افزایش رسانندگی الکتریکی بر افزایش گرانروی محلول نسبت داده شده است. در مطالعه دیگری، Cai و همکاران [۱۲] اثر رس لوله‌ای شکل هالوسیت (HNT) را بر الیاف الکتروسی‌شده از PLA به منظور تهیه داربست‌هایی برای مهندسی بافت مطالعه کردند. داربست‌های مصرفی در مهندسی بافت لازم است، از تغییر شکل‌پذیری زیاد برخوردار باشند. مشاهده شد، با افزودن HNT به دلیل افزایش گرانروی محلول قطر الیاف افزایش یافت. افزایش گرانروی از کش آمدن جت مایع تشکیل‌شده ممانعت می‌کند که به افزایش قطر منجر می‌شود. مشاهده شد، افزودن HNT باعث بهبود خواص مکانیکی از جمله افزایش کرنش در نقطه شکست و چقرمگی داربست‌های تهیه‌شده می‌شود. Pereira و همکاران [۱۳]

سپس، محلول‌های پلی(لاکتیک اسید) با درصدهای وزنی مشخص تهیه شدند. بدین صورت که مقادیر مختلفی از دانه‌های پلی(لاکتیک اسید) به حلال اول (DCM یا CHL) اضافه شد و ۲ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا به‌طور کامل در آن حل شود. سپس، حلال DMF (به‌عنوان حلال دوم برای افزایش رسانندگی الکتریکی محلول) به آن اضافه شد. محلول حاصل نیز ۱ h روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در صورت نیاز مقدار ۰/۵٪ نمک نقره نیترا نسبت به وزن PLA نیز به حلال DMF اضافه شد. برای تهیه نمونه‌های دارای نانوذرات لاستیکی، مقادیر مختلفی از NSR (۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ و ۳٪ نسبت به وزن پلیمر PLA) به حلال اول اضافه شد و به مدت ۳۰ min در معرض اختلاط فراصوتی قرار گرفت تا نانوذرات به‌خوبی پخش شوند. سپس، مخلوط حاصل به محلول پلیمری اضافه شد که قبلاً گفته شد. در نمونه‌های دارای NSR مقدار غلظت بهینه PLA در حلال ۷٪ w/v است (با توجه به نتایج در مقاله). نمونه‌های دارای نمک نقره نیترا و NSR به‌صورت ANx نشان داده شدند که x بیانگر درصد وزنی NSR و غلظت PLA در حلال ۷٪ w/v است. ترکیب درصد و کدگذاری نمونه‌های دارای NSR در جدول ۱ نشان داده شده است.

### الکترورسی

برای تهیه نانوالیاف از دستگاه الکترورسی شرکت فناوران نانومقیاس استفاده شد. محلول‌های تهیه شده داخل سرنگ پلاستیکی با حجم ۱۰ mL پمپ شدند و فرایند الکترورسی با سرعت تغذیه ۰/۵ mL/h، ولتاژ ۱۰ kV و فاصله جمع‌کننده تا پمپ ۱۶ cm به مدت ۱ h انجام شد.

جدول ۱- کدگذاری و جزء وزنی نقره نیترا و نانوذرات لاستیک سیلیکون در الیاف PLA.

Table 1. Coding and weight fraction of silver nitrate and silicone rubber nanoparticles (NSR) in PLA fibers.

Sample code	AgNO <sub>3</sub> (wt%)	NSR (wt%)
Neat PLA	0	0
AN0	0.5	0
AN0.5	0.5	0.5
AN1	0.5	1
AN1.5	0.5	1.5
AN2	0.5	2
AN3	0.5	3

الکترورسی پلی(لاکتیک اسید) (PLA) دارای مقادیر کم (۰/۱-۱٪) نانوذرات الماس را بررسی و مشاهده کردند، با اضافه کردن حداکثر تا ۰/۵٪ از نانوذرات قطر متوسط الیاف افزایش می‌یابد، در حالی که با بارگذاری بیشتر نانوذرات تا ۱٪، قطر متوسط الیاف کاهش می‌یابد و الیافی با توزیع قطر باریک‌تر تولید می‌شود.

اخیراً استفاده از نانوذرات لاستیکی برای بهبود چقرمگی پلیمرها توجه پژوهشگران را جلب کرده است. این ذرات با شبکه‌ای کردن لاتکس لاستیک به‌وسیله تابش پرتو نور تهیه می‌شوند که قطری حدود ۵۰ nm تا ۱۵۰ nm دارند. اثر نانوذرات الاستومری بر خواص مکانیکی و گرمایی پلیمرهای مختلفی همچون پلی(وینیل کلرید)، پلی‌پروپیلن، پلی(لاکتیک اسید) و رزین فنولی بررسی شده است [۱۷-۱۴]. نتایج گزارش شده در مقالات نشان می‌دهد، استفاده از مقادیر کم از این ذرات به‌طور شایان توجهی چقرمگی را بهبود می‌بخشد، در حالی که سایر خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و مدول افت نمی‌کند. در پژوهش حاضر برای اولین بار، اثر نانوذرات لاستیک سیلیکون (NSR) بر الکترورسی PLA، شکل‌شناسی و خواص فیزیکی مکانیکی نانوالیاف حاصل بررسی شده است. تاکنون در مراجع استفاده از نانوذرات لاستیکی برای بهبود خواص نانوالیاف استفاده نشده است.

### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، از پلی(لاکتیک اسید) نوع 2003D (با مقدار L-لاکتیک حدود ۹۶٪) ساخت شرکت NatureWorks آمریکا با چگالی ۱/۲۴ g/cm<sup>3</sup> و شاخص جریان مذاب ۶ g/۱۰min (در دمای ۲۱۰°C و وزنه ۲/۱۶ kg) استفاده شد. نمک نقره نیترا از شرکت Merck آلمان تهیه شد. نانوذرات کروی لاستیک سیلیکون با نام تجاری Narpow VP-601 از پژوهشگاه SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry (BRICI) کشور چین تهیه شد. اندازه قطر این نانوذرات حدود ۸۰ nm بود. حلال‌های دی‌کلرومتان (DCM)، دی‌متیل‌فرامید (DMF) و کلروفرم (CHL) با خلوص زیاد از شرکت Merck آلمان خریداری شدند.

#### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### تهیه محلول برای الکترورسی

ابتدا، PLA درون آون خلأ در دمای ۵۰°C به مدت ۱۲ h خشک شد.

## شکل شناسی

شکل شناسی الیاف تهیه شده با آزمون‌های پاشنده انرژی پرتو X (EDX)، نقشه عنصری و میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM) (با میکروسکوپ مدل AIS2300C ساخت شرکت SERON کره) بررسی شد. بدین منظور، ابتدا نمدهای تهیه شده با لایه نازکی از طلا پوشش یافتند. قطر نانوالیاف با نرم افزار Image J تعیین شد. برای اندازه گیری قطر نانوالیاف، قطر حدود ۱۰۰ نقطه مختلف اندازه گیری شده و سپس میانگین گیری و انحراف معیار به کمک نرم افزار آماری SPSS 22 انجام شد. برای ارزیابی پخش نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM208S ساخت شرکت Philips با ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد. برای تهیه نمونه آزمون، نانوالیاف روی توری مسی به مدت ۳۰ s الکتروریسی شد.

## گرانروی، رسانندگی الکتریکی و کشش سطحی

برای تعیین گرانروی محلول‌ها از گرانروی سنج Brookfield مدل DVII ساخت آمریکا استفاده شد و نتایج برحسب سانتی پواز (cP) گزارش شده است. رسانندگی الکتریکی محلول‌ها با رسانش سنج Jenway ساخت آلمان اندازه گیری شد. کشش سطحی نمونه‌ها با دستگاه کشش سنج Kruss K20 ساخت آلمان اندازه گیری شد. خواص محلول‌ها پنج مرتبه اندازه گیری و میانگین نتایج گزارش شد.

## نتایج و بحث

### انتخاب حلال مناسب

مراجع الیاف حاصل از الکتروریسی PLA در این حلال‌ها نقص فراوانی دارند و کیفیت مناسبی ندارند [۱۸، ۱۹]. دلیل آن را می‌توان به خواص الکتریکی ضعیف این دو حلال نسبت داد. برای حل این مشکل و افزایش خواص الکتریکی حلال استفاده شده می‌توان از ترکیب حلال اصلی با حلالی با ثابت دی‌الکتریک (ε) زیاد استفاده کرد [۱۸، ۱۹]. هرچقدر ثابت دی‌الکتریک بیشتر باشد، قطبیت حلال و نیز رسانندگی الکتریکی آن بیشتر خواهد بود. با افزایش رسانندگی الکتریکی حلال در سطح جت تشکیل شده بارهای بیشتری تشکیل شده و به پایداری بیشتر جت منجر می‌شود که لازمه تشکیل الیافی بی نقص است. به طور کلی، در حلال‌های غیرقطبی  $\epsilon < 5$  (مانند CHL و بنزن) و در حلال‌های قطبی  $\epsilon > 20$  (مانند استون و DMF) است. در این کار برای بهبود رسانندگی الکتریکی محلول ریسندگی حلال DMF به محلول اضافه شد. اگرچه DMF خالص حلال مناسبی برای PLA نیست، اما به دلیل داشتن ثابت دی‌الکتریک زیاد (حدود ۳۶) افزودن آن به محلول باعث افزایش رسانندگی الکتریکی می‌شود که در نتیجه به تهیه الیاف نازک‌تر بدون نقص کمک خواهد کرد. هرچقدر مقدار رسانندگی الکتریکی محلول بیشتر باشد، میدان قوی‌تری بین نوک سوزن و صفحه جمع کننده ایجاد می‌شود. در نتیجه، نیروی بیشتری به جت خارج شده از نوک سوزن اعمال شده که به ایجاد الیاف با میانگین قطر کمتر منجر می‌شود.

برای انتخاب حلال مناسب‌تر در ریسندگی از بین حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان محلول پلی(لاکتیک اسید) ۱۰٪ از این حلال‌ها در مجاورت مقادیر مختلف DMF تهیه شد. ابتدا، از حلال کلروفرم به عنوان حلال اول استفاده شد و ترکیب‌های مختلف حلال‌های کلروفرم و دی‌کلرومتان برای ریسندگی بررسی شد. مشاهده شد، در ترکیب CHL/DMF با نسبت‌های حجمی ۱:۱ و ۳:۲ دانه‌های تسبیحی بسیار زیادی در الیاف تهیه شده ایجاد می‌شود و

### آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)

رفتار بلورن نمونه‌ها در گرمایش ناهم‌دما با گرماسنج DSC مدل Mettler Toledo ساخت سوئیس در جو نیتروژن بررسی شد. بدین منظور، نمونه‌ها ابتدا از دمای محیط تا دمای ۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min گرم شدند. در ادامه، برای حذف تاریخچه گرمایی، نمونه‌ها به مدت ۳ min در این دما نگه داشته شده و سپس با سرعت ۱۰°C/min تا دمای محیط سرد و در نهایت با سرعت ۱۰°C/min دوباره گرم شدند.

### آزمون کشش

خواص کششی نمونه‌ها (استحکام کششی، مدول کششی و ازدیاد ازدیاد طول تا شکست) با دستگاه Instron مدل ۵۵۴۴ بررسی شد. برای انجام این آزمون، نمونه‌ها با ابعاد  $3 \times 0.5 \text{ cm}^2$  و ضخامت حدود  $30 \mu\text{m}$  آماده شدند. این آزمون با سرعت کشش ۱۰ mm/min در دمای محیط انجام شد. آزمون روی پنج نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

### مطالعات رئولوژیکی

اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی با رئومتر دینامیکی مدل MCR 301 ساخت شرکت Paar Physica با صفحه‌های موازی، قطر ۲۵ mm و فاصله بین دو صفحه ۱ mm انجام شد. برای مطالعه خواص گرانروکشسانی نمونه‌ها آزمون پوشش بسامد مدول ذخیره در جو نیتروژن و دمای ثابت ۱۹۰°C در دامنه کرنش ثابت (۱٪) در ناحیه گرانروکشسان خطی انجام شد. مطابق آزمون پوشش کرنش مدول ذخیره، ناحیه گرانرو خطی تا کرنش ۱۰٪ ادامه می‌یابد.

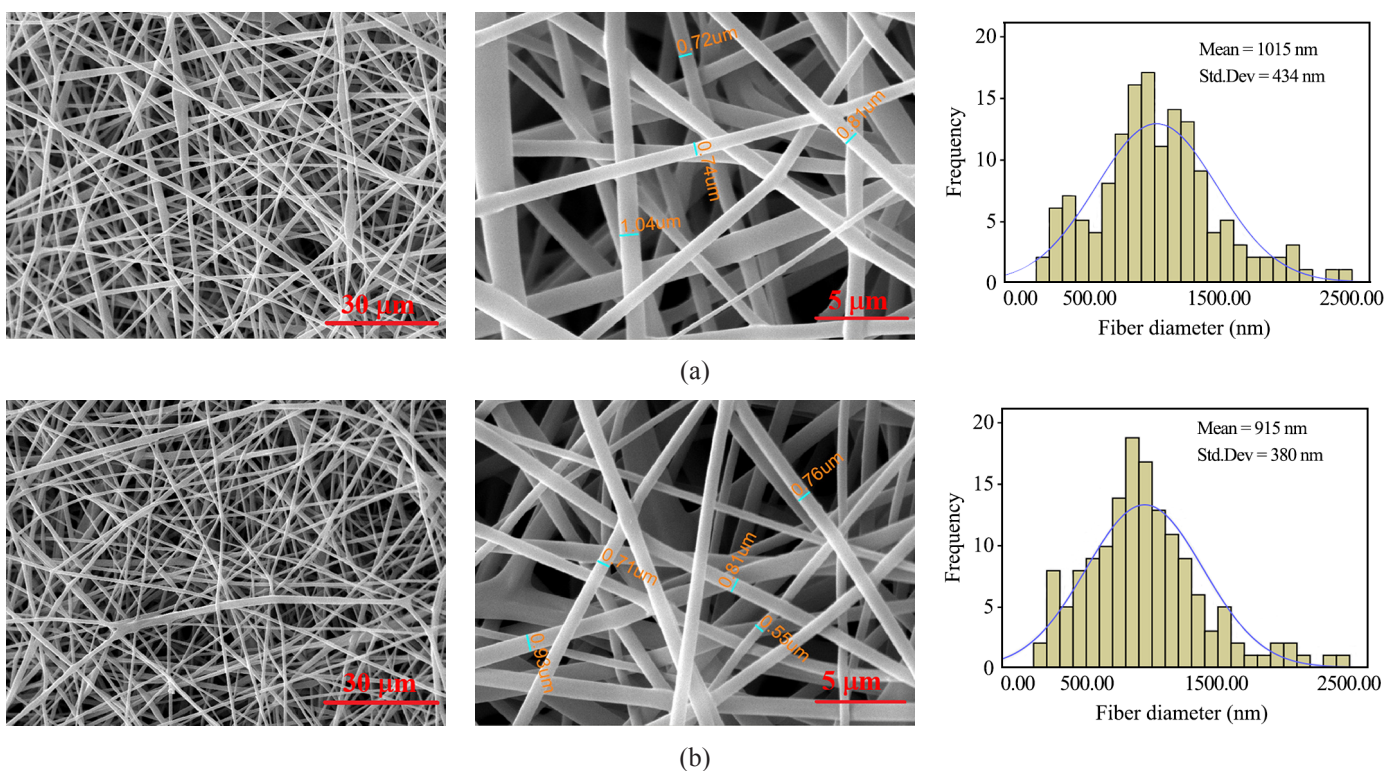
اسید) در ترکیب DCM/DMF با نسبت حجمی ۳:۲ الکتروسی شد که تصاویر SEM آن همراه با نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف حاصل در شکل ۱ (b) نشان داده شده است. نانوالیاف به دست آمده بدون نقص هستند و دانه‌ای در آن‌ها مشاهده نمی‌شود. با وجود اینکه قطر الیاف نسبت به حالت قبل کاهش یافته است، اما باز هم مقدار آن برای کاربردهای زیستی زیاد است. با توجه به نتایج گفتنی است، با استفاده از حلال دی‌کلرومتان می‌توان الیاف مناسب‌تری تهیه کرد. از این‌رو در ادامه، محلول‌سازی با حلال دی‌کلرومتان به‌عنوان حلال اول و دی‌متیل‌فرمامید به‌عنوان حلال دوم با نسبت حجمی ۳:۲ انجام شده است.

#### تعیین غلظت مناسب PLA برای ریسندگی

پس از تولید نانوالیاف PLA بدون نقص، سعی شده است، با افزودن نمک نقره نیترات و نیز کاهش غلظت پلیمر نانوالیاف ظریف با قطر کمتر از ۲۰۰ nm تهیه شود. در جدول ۲ خواص کشش سطحی، رسانندگی الکتریکی و گرانروی محلول‌های تهیه شده گزارش

در نسبت ۳:۱ با وجود اینکه نانوالیاف به دست آمده بدون دانه‌های تسبیحی هستند، قطر نانوالیاف زیاد بوده (بیش از ۲۰۰۰ nm) و توزیع قطر الیاف بسیار پهن است. کارایی نانوالیاف در کاربردهای همچون مهندسی بافت، دارورسانی و صافش با کاهش قطر الیاف (افزایش سطح نسبت به حجم) به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. در پژوهش حاضر هدف این است که الیافی با میانگین قطر کمتر از ۲۰۰ nm تهیه شود که نانوالیاف با کارایی زیاد در کاربردهای مختلف به دست می‌آید [۲۴-۲۰].

برای انتخاب حلال مناسب در مرحله بعدی حلال دی‌کلرومتان به‌عنوان حلال اول انتخاب شد. بدین منظور، محلول پلی (لاکتیک اسید) ۱۰٪ در ترکیب DCM/DMF با نسبت حجمی ۳:۱ الکتروسی شد که تصاویر SEM الیاف به دست آمده همراه با نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف حاصل در شکل ۱ (a) نشان داده شده است. نانوالیاف به دست آمده بدون نقص هستند و دانه‌ای در آن مشاهده نمی‌شود. در این حالت نیز قطر الیاف بیشتر از قطر هدف (۲۰۰ nm) است. برای کاهش قطر، مقدار حلال دوم افزایش داده شد و محلول پلی (لاکتیک



شکل ۱- ریزنگارهای SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف و نمودارهای ستونی توزیع قطری برای الیاف الکتروسی شده PLA حاصل از محلول ۱۰٪ PLA در حلال‌های DCM و DMF با نسبت‌های: (a) ۳ به ۱ و (b) ۳ به ۲.

Fig. 1. SEM micrographs with different magnifications and diameter distribution histograms for electrospun PLA obtained from solution of 10% PLA in DCM/DMF at a ratio of: (a) 3:1 and (b) 3:2.

تشکیل شده است. در غلظت‌های کمتر از ۷٪ مخلوط دانه‌تسبیحی و زنجیر لیفی تولید می‌شود. با توجه به تصاویر SEM و بررسی آن‌ها محلول 7% PLA + 0.5% AgNO<sub>3</sub> در حلال DCM/DMF با نسبت حجمی ۳:۲ به‌عنوان محلول پایه برای افزودن نانوذرات لاستیکی انتخاب شد.

### اثر نانوذرات لاستیکی بر خواص الیاف تهیه‌شده

#### شکل‌شناسی

در شکل ۳ تصاویر SEM الیاف تهیه‌شده همراه با نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف حاصل در مجاورت مقادیر مختلف NSR نشان داده شده است. در جدول ۳ خواص کشش سطحی، رسانندگی الکتریکی و گرانروی محلول‌های تهیه‌شده گزارش شده است. طبق نتایج این جدول با وجود مقادیر مختلف نانوذرات، کشش سطحی و رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها تقریباً ثابت است و تغییری نمی‌کند. بنابراین، در تغییرات شکل‌شناسی نانوالیاف تهیه‌شده اثر خاصی ندارند.

همان‌طور که دیده می‌شود، نانوالیاف به‌دست‌آمده در مجاورت مقادیر مختلف نانوذرات بدون نقص و دانه هستند. با افزودن نانوذرات تا ۱٪ الیاف ظریف‌تر می‌شود و میانگین قطر ذرات به‌مقدار حدود ۱۲۳ nm کاهش می‌یابد. دلیل آن را می‌توان به افزایش کشسانی محلول ریسندگی و نیز افزایش کشسانی نانوالیاف PLA با افزودن نانوذرات به‌دلیل ماهیت لاستیکی آن‌ها نسبت داد. گزارش شده است، با افزایش کشسانی محلول ریسندگی احتمال ناپایداری‌ها و شکست جت تشکیل شده حین فرایند الکتروریسی کاهش یافته و قابلیت ریسندگی محلول افزایش می‌یابد که به تشکیل الیاف یکنواخت‌تر کمک می‌کند [۲۷]. در شکل ۴ تغییرات مدول ذخیره (G') برحسب بسامد برای پلیمر PLA خالص و نیز در مجاورت مقادیر مختلف NSR نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن NSR باعث افزایش مدول ذخیره PLA می‌شود.

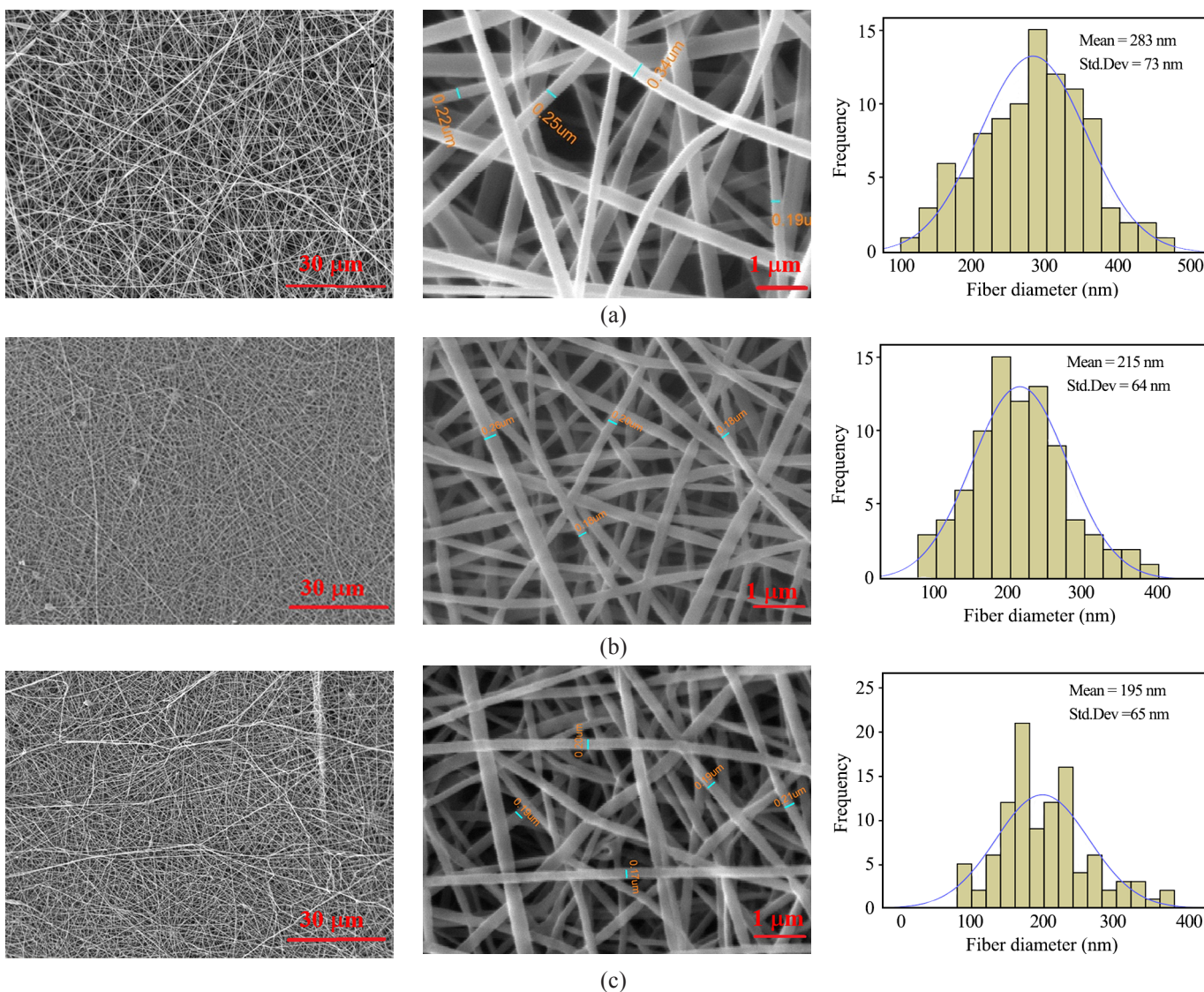
با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات تا ۲٪ میانگین قطر نانوالیاف مقدار

شده و تصاویر SEM الیاف تهیه‌شده از این محلول‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزودن نمک نقره نیترات به محلول یون‌های Ag<sup>+</sup> حاصل از انحلال نقره نیترات در حلال DMF کاهش می‌یابد و نانوذرات نقره (AgNP) تشکیل می‌شود [۲۵، ۲۶]. یون‌های Ag<sup>+</sup> و نیز AgNP افزون بر اینکه خواص ضدباکتریایی خیلی خوبی دارند، با رسانندگی الکتریکی زیاد موجب افزایش رسانایی محلول پلیمر می‌شوند [۲۶]. افزایش رسانایی محلول پلیمری باعث می‌شود، در سطح جت تشکیل‌شده بارهای الکتریکی بیشتری ایجاد شود. این موضوع باعث تحمیل نیروهای کشش بیشتر به جت تحت میدان الکتریکی می‌شود. بنابراین، نانوالیاف الکتروریسی شده با قطر کمتری تولید می‌شود. ابتدا، مقدار ۰/۲۵٪ نقره نیترات به محلول اضافه شد. با توجه به تصاویر SEM قطر نانوالیاف به‌دست‌آمده کاهش شایان توجهی نداشتند. بنابراین، مقدار نقره نیترات به‌مقدار ۰/۵٪ افزایش یافت. شکل ۲ (a) تصاویر SEM و نمودار توزیع فراوانی قطر نانوالیاف حاصل از الکتروریسی محلول 10% PLA + 0.5% AgNO<sub>3</sub> در حلال DCM/DMF با نسبت حجمی ۳:۲ را نشان می‌دهد که الیاف حاصل بدون نقص و با میانگین قطری حدود ۲۸۳ nm هستند و در مقایسه با الیاف بدون نقره نیترات به‌طور چشمگیر باریک‌ترند. با توجه به نتایج جدول ۲ دلیل آن را می‌توان به افزایش شایان توجه رسانایی الکتریکی محلول در مجاورت نمک نقره نیترات نسبت داد. با توجه به اینکه غلظت کمتر محلول به‌دلیل گرانروی کمتر آن به تشکیل الیاف ظریف‌تر منجر می‌شود، در مرحله بعد غلظت پلیمر به‌مقدار ۸٪ کاهش داده شد و محلول 8% PLA + 0.5% AgNO<sub>3</sub> الکتروریسی شد. شکل ۲ (b) نشان می‌دهد، الیاف بدون نقص و با میانگین قطری حدود ۲۱۵ nm تشکیل شده است. در مرحله بعد نیز غلظت پلیمر در محلول تا دستیابی به غلظت بهینه پلیمر کاهش یافت. از این‌رو، محلول 7% PLA + 0.5% AgNO<sub>3</sub> الکتروریسی شد. شکل ۲ (c) نتایج SEM این محلول را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، الیاف ظریف بدون دانه‌تسبیحی با میانگین قطری حدود ۱۹۵ nm

جدول ۲- کشش سطحی، رسانندگی الکتریکی و گرانروی محلول‌های PLA با غلظت‌های مختلف.

Table 2. Surface tension, conductivity and viscosity of PLA solutions with different concentrations.

PLA concentration (w/v%)	Ag concentration (wt%)	Surface tension (mN/m)	Conductivity (mS/cm)	Viscosity (cP)
10	0	30.68±0.14	2.55±0.18	324.91±18
10	0.5	31.32±0.18	13.34±0.14	333.45±20
8	0.5	31.29±0.09	13.23±0.11	205.43±22
7	0.5	31.28±0.15	13.21±0.17	158.59±16



شکل ۲- ریزنگارهای SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف و نمودارهای ستونی توزیع قطری برای الیاف الکتروسی شده PLA حاصل از محلول PLA در ترکیب حلال‌های DMF و DCM با نسبت ۲ به ۳ دارای ۰.۵٪ نقره نیترات و غلظت‌های متفاوت PLA در محلول‌های الکتروسی: (a) ۱۰٪، (b) ۸٪، و (c) ۷٪.

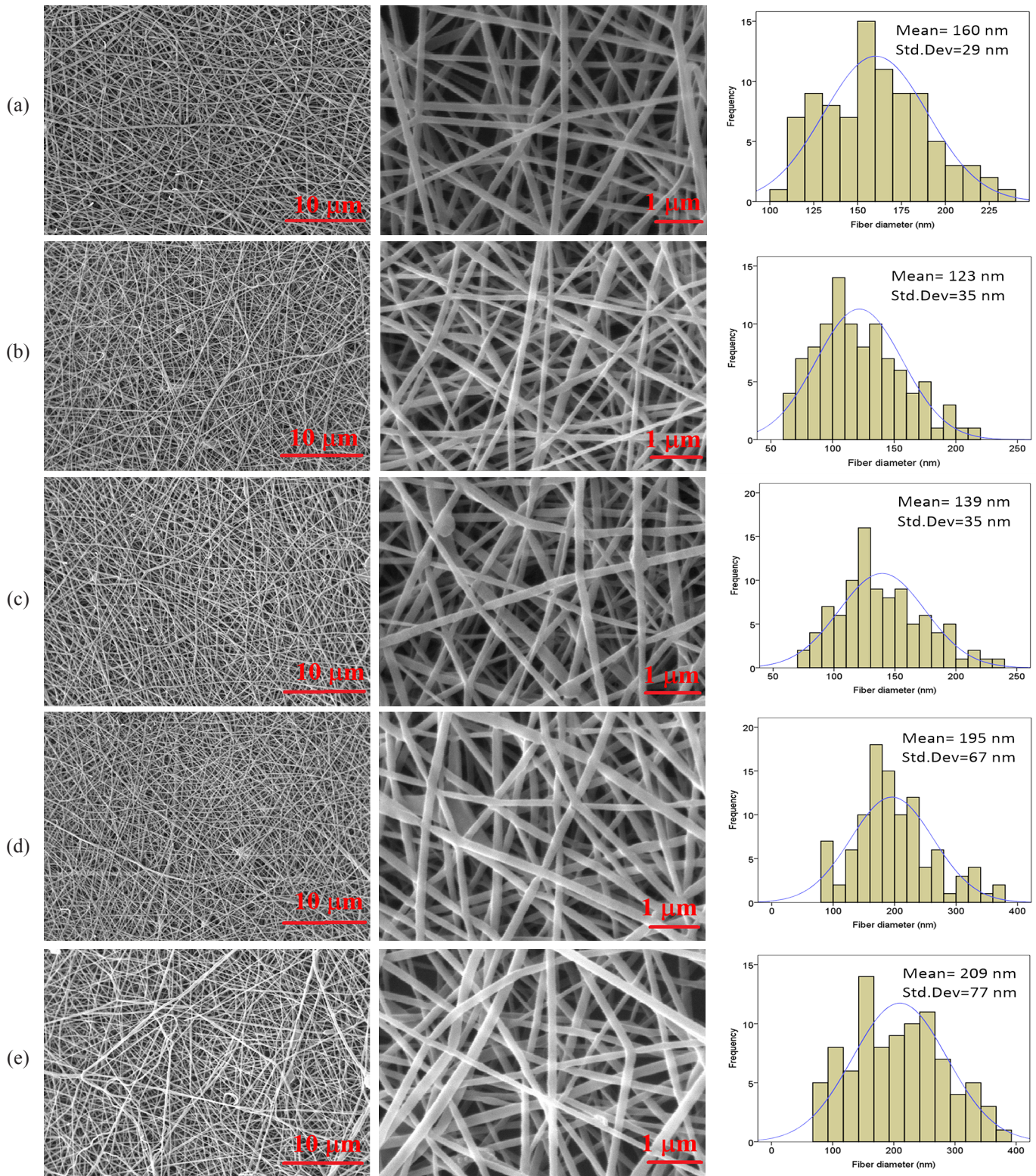
Fig. 2. SEM micrographs with different magnifications and diameter distribution histograms for electrospun PLA obtained from solution of PLA in DCM/DMF at a ratio of 2:3 containing 0.5% silver nitrate. The concentration of PLA in the various solutions used for electrospinning: (a) 10%, (b) 8%, and (c) 7%.

### بررسی نحوه توزیع نانوذرات نقره و سیلیکون در الیاف PLA

نحوه توزیع نانوذرات در الیاف پلیمری به‌طور هم‌زمان با آزمون‌های پاشنده انرژی پرتو X (EDX)، نقشه عنصری و میکروسکوپی الکترونی عبوری بررسی شد. شکل ۵ (a) الگوی EDX نانوالیاف دارای ۰.۵٪ نقره نیترات و ۱٪ NSR را نشان می‌دهد. این الگو وجود عناصر Si و Ag را درون نانوالیاف پلیمر تأیید می‌کند. وجود این عناصر تأییدکننده جاگیری نانوذرات لاستیک سیلیکون و نانوذرات

کمی افزایش می‌یابد، اما همچنان دارای میانگین قطری قابل قبولی است. این افزایش قطر می‌تواند به دلیل افزایش گرانروی محلول در مجاورت نانوذرات باشد که به اثر افزایش کشسانی ناشی از افزودن NSR بر کاهش قطر الیاف غلبه کرده است. با افزایش نانوذرات به مقدار ۳٪ میانگین قطر نانوذرات به بیش از ۲۰۰ nm افزایش می‌یابد و افزایش نانوذرات الاستومری باعث درهم‌ریختگی نانوالیاف شده است که دلیل آن می‌تواند تجمع نانوذرات در ترکیب درصدهای زیاد باشد [۲۸، ۲۹].





شکل ۳- ریزنگارهای SEM با بزرگ‌نمایی‌های مختلف و نمودارهای ستونی توزیع قطری برای الیاف الکتروسی شده ۷٪ از PLA در حلال‌های DMF/DCM با نسبت ۲ به ۳ دارای ۰/۵٪ نقره نیترات در مجاورت مقادیر مختلف وزنی نانوذرات لاستیک سیلیکون: (a) ۰/۵٪، (b) ۱٪، (c) ۱/۵٪، (d) ۲٪، (e) ۳٪.

Fig. 3. SEM micrographs of electrospun PLA obtained from solution with different magnifications and diameter distribution histograms for 7% PLA in DCM/DMF at a ratio of 2:3 containing 0.5% silver nitrate in presence of different amounts of silicon rubber nanoparticles: (a) 0.5% wt, (b) 1% wt, (c) 1.5% wt, (d) 2% wt, and (e) 3% wt.

جدول ۳- کشش سطحی، رسانندگی الکتریکی و گرانروی محلول‌های الکتروسی دارای مقادیر مختلف نانوذرات لاستیک سیلیکون.

Table 3. Surface tension, conductivity and viscosity of electrospinning solutions with different amounts of NSR.

NSR concentration (wt%)	Surface tension (mN/m)	Conductivity (mS/cm)	Viscosity (cP)
0.5	31.15±0.13	13.17±0.11	165.25±13
1	30.86±0.21	13.13±0.16	174.95±19
1.5	30.75±0.17	13.14±0.13	186.84±15
2	31.12±0.22	13.04±0.15	198.75±22
3	31.17±0.19	13.09±0.15	211.35±24

#### آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC)

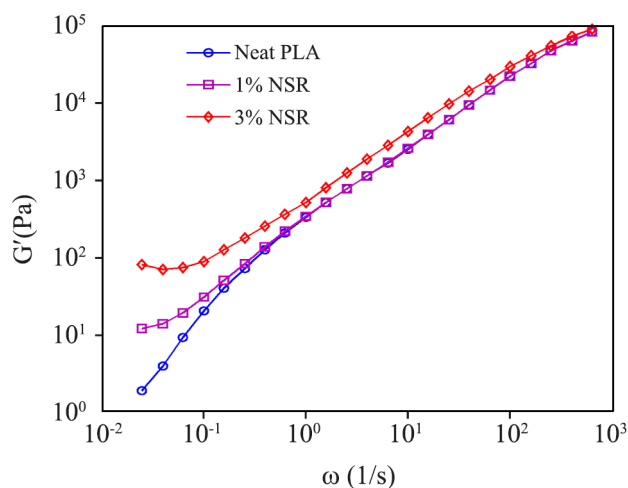
رفتار گرمایی و بلورینگی نمونه‌های مختلف با آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی (DSC) بررسی شد. گرمانگاشت‌های DSC الیاف PLA خالص و دارای نمک نقره نیترات در مجاورت مقادیر مختلف NSR در فرایند گرمادهی مرحله دوم در شکل ۷ نشان داده شده است. دمای گذار شیشه‌ای (T<sub>g</sub>) PLA خالص در حدود ۶۰°C روی می‌دهد و پیک‌های مشاهده شده در دماهای تقریباً ۱۱۷ و ۱۵۲°C به ترتیب نشان‌دهنده بلورینگی سرد (T<sub>cc</sub>) و ذوب (T<sub>m</sub>) PLA است. مقادیر T<sub>g</sub>، T<sub>cc</sub>، T<sub>m</sub> و مقدار بلورینگی (X<sub>c</sub>) الیاف PLA در نمونه‌هایی که از شکل ۷ به دست آمده‌اند، در جدول ۴ نشان داده شده است. درصد بلورینگی با استفاده از معادله (۱) محاسبه شده است [۶]:

$$X_c = \left( \frac{H_m}{H_m^0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، H<sub>m</sub> آنتالپی ذوب PLA و H<sub>m</sub><sup>0</sup> آنتالپی ذوب PLA صددرد بلوری بوده که مقدار آن ۹۳ J/g است [۶].

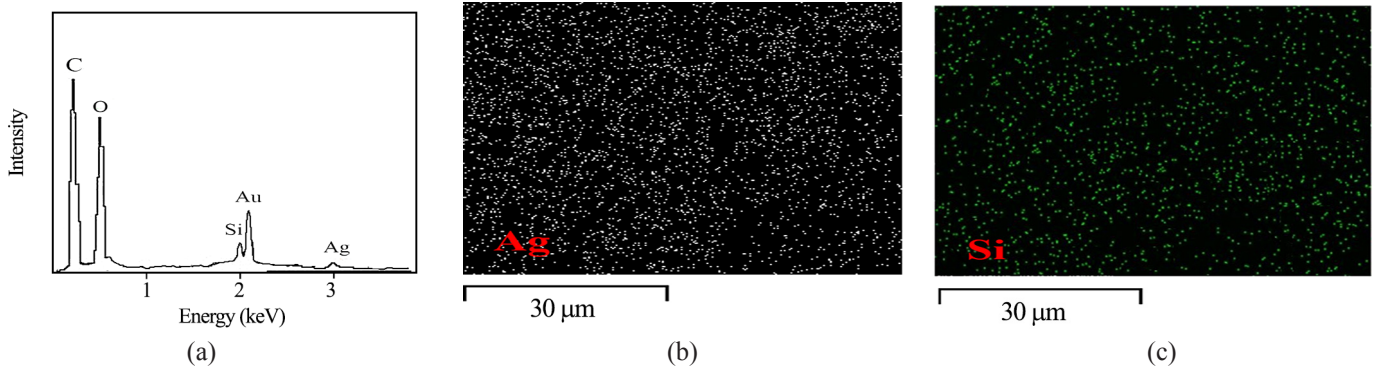
افزودن نمک نقره نیترات به الیاف پلی (لاکتیک اسید) خالص (بدون نانوذرات) به افزایش بلورینگی منجر شده و دمای بلورینگی را کاهش داده است. همچنین، دمای گذار شیشه‌ای PLA کاهش یافته است. پیش از این نیز گزارش شده است، نانوذرات نقره در ماتریس پلیمر PLA به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل می‌کند و مقدار بلورینگی PLA را افزایش می‌دهد [۳۰، ۳۱]. همچنین، در مجاورت AgNP به دلیل جذب حجم آزاد تحرک زنجیرهای PLA افزایش می‌یابد که به کاهش T<sub>g</sub> منجر می‌شود [۳۲]. مشاهده می‌شود، افزودن NSR، در ترکیب درصد‌های مختلف، موجب کاهش مقدار بلورینگی و افزایش دمای بلورینگی می‌شود. کاهش بلورینگی الیاف PLA می‌تواند بدین دلیل باشد که لاستیک‌ها به‌طور ذاتی بی‌شکل هستند و تمایلی برای بلوری شدن ندارند و این رفتار را به PLA نیز القا می‌کنند. پیش‌تر نیز

نقره در الیاف پلیمری است. پیک طلای موجود در نمودار به دلیل وجود پوشش طلا روی نمونه به‌منظور انجام آزمون SEM است. در شکل ۵ (b) و (c) نقشه عنصری Si و Ag نانوالیاف و توزیع نانوذرات درون الیاف نشان داده شده است. با توجه به شکل می‌توان دریافت نانوذرات به‌خوبی درون نانوالیاف پلیمر توزیع شده‌اند. شکل ۶ (a) تصویر TEM نانوالیاف دارای نقره نیترات را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، نانوذرات نقره تشکیل شده به‌خوبی درون الیاف پخش شده‌اند. AgNP تقریباً کروی بوده و قطر آن‌ها حدود ۱۲ nm است. در شکل ۶ (b) که تصویر TEM نمونه دارای ۲٪ از NSR است، مشاهده می‌شود نانوذرات لاستیک سیلیکون با موفقیت در داخل الیاف قرار گرفته‌اند.



شکل ۴- رفتار روبش بسامد مدول ذخیره برای PLA خالص و PLA دارای ۱ و ۳٪ از NSR.

Fig. 4. Frequency sweep behaviour of storage modulus for neat PLA and PLA containing 1 and 3% NSR.

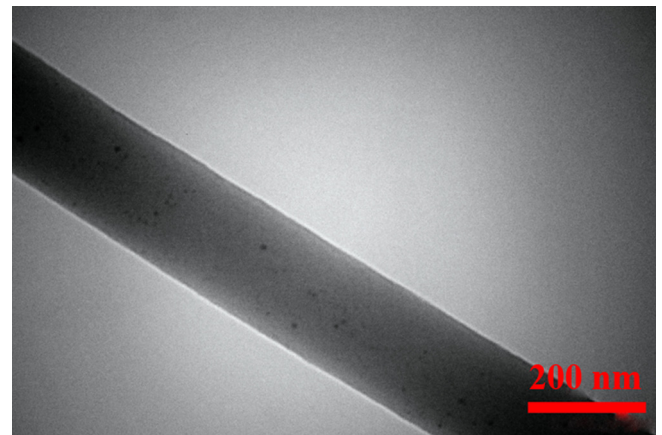


شکل ۵- برای نمونه AN1 (a) الگوی EDX و (b)، (c) تصاویر نقشه عنصری به ترتیب برای Ag و Si.  
 Fig. 5. For AN1 sample (a) EDX pattern and (b), (c) elemental mapping images of Ag and Si respectively.

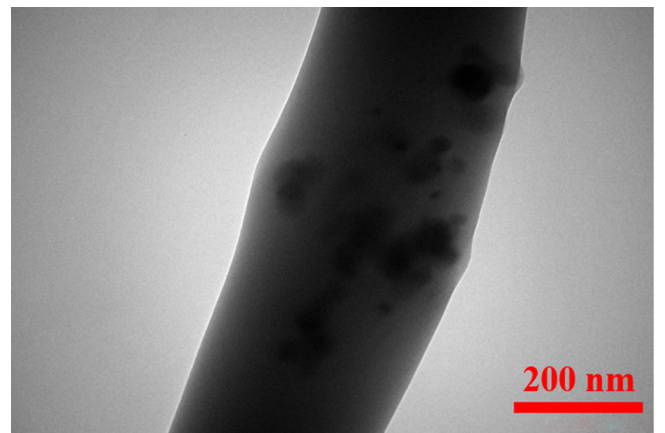
گزارش شده است، افزودن نانوذرات لاستیک مقدار بلورینگی PLA و پلی اتیلن را کاهش می دهد [۳۳،۳۴].

#### آزمون کشش مکانیکی تک جهتی

در جدول ۵ خواص مکانیکی به دست آمده از آزمون کشش خلاصه شده و برای بعضی از نمونه ها منحنی تنش- کرنش نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. دیده می شود، با افزودن نقره نیترات، استحکام کششی، مدول و چقرمگی نسبت به الیاف PLA خالص به طور شایان توجهی افزایش می یابد. چقرمگی که نشان دهنده مقدار انرژی لازم برای پاره شدن نمونه است، از مساحت زیر منحنی تنش-کرنش به دست می آید [۷]. دلیل آن را می توان به کاهش شایان توجه قطر الیاف در مجاورت نانوذرات نقره نسبت داد که موجب می شود، چگالی تراکم



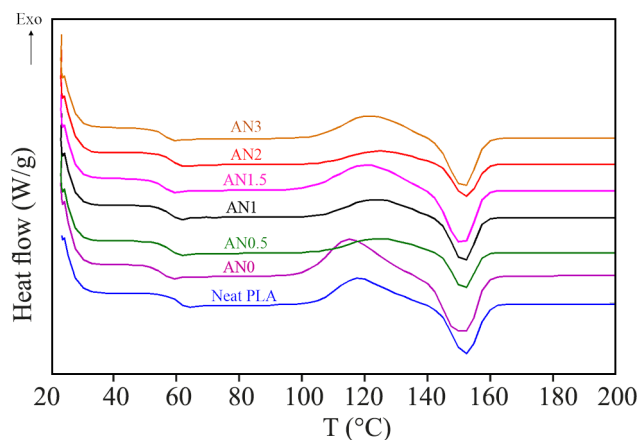
(a)



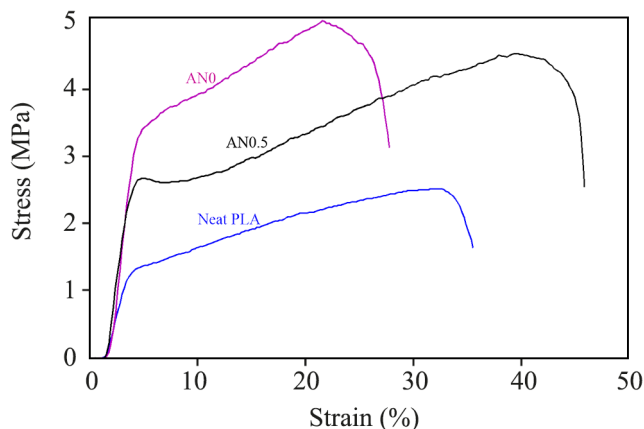
(b)

شکل ۶- تصاویر TEM از PLA الکتروسی شده دارای: (a) ۰.۵٪ وزنی نقره نیترات و (b) ۲٪ وزنی نانوذرات لاستیک سیلیکون.

Fig. 6. TEM images of electrospun PLA containing: (a) 0.5% wt silver nitrate and (b) 2% wt silicone rubber nanoparticles.



شکل ۷- منحنی های DSC نانوالیاف PLA خالص و نانوالیاف دارای ۰.۵٪ نقره نیترات در مجاورت مقادیر مختلف نانوذرات لاستیک سیلیکون.  
 Fig. 7. DSC curves of neat PLA nanofibers and PLA nanofibers containing 0.5% silver nitrate in presence of different amounts of silicone rubber nanoparticles.



شکل ۸- منحنی های تنش- کرنش سه نمونه مختلف از نانوالیاف PLA.  
Fig. 8. Stress-strain curves of three different PLA nanofibers.

جدول ۴- اطلاعات DSC نمونه های مختلف به دست آمده از چرخه گرمادهی مرحله دوم.

Table 4. DSC data of different samples obtained from second heating cycle.

Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>m</sub> (°C)
Neat PLA	60.1	117.8	21.8	152.3
AN0	55.0	115.3	30.9	152.5
AN0.5	55.8	120.4	25.5	150.9
AN1	55.8	122.1	21.2	151.6
AN1.5	56.1	123.4	17.3	152.78
AN2	56.4	125.0	13.4	152.5
AN3	55.9	125.1	13	152.38

جدول ۵- خواص کششی نانوالیاف PLA خالص و نانوالیاف PLA دارای ۰/۵٪ نقره نیترات در مجاورت مقادیر مختلف نانوذرات لاستیک سیلیکون.  
Table 5. Tensile properties of neat PLA nanofibers and PLA nanofibers containing 0.5% silver nitrate in presence of different amounts of silicone rubber nanoparticles.

Sample	Tensile Strength (MPa)	Tensile Modulus (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (kJ/m <sup>3</sup> )
Neat PLA	1.29±0.1	0.55±0.09	31.25±5.1	640±32
AN0	5.1±0.32	1.34±0.13	25.4±4.5	1440±24
AN0.5	4.4±0.25	1.23±0.13	42.20±6.5	1980±28
AN1	4.3±0.21	1.19±0.11	48.91±5.7	2300±35
AN1.5	4.2±0.19	1.15±0.12	59.33±6.8	2800±43
AN2	4.1±0.2	1.1±0.11	39.16±7.8	1680±45
AN3	4.09±0.23	1.04±0.14	29.83±7.7	1090±54

این نانوذرات به عنوان اصلاح کننده ضربه است.

### نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، نانوالیاف PLA با چقرمگی زیاد و با قطر کمتر از ۲۰۰ nm با افزودن نمک نقره نیترات و نانوذرات لاستیک سیلیکون با موفقیت تهیه شد. ابتدا مشاهده شد، ترکیب حلال DCM و DMF با نسبت حجمی ۳ به ۲ مناسب برای الکتروریسی PLA است. با کاهش غلظت PLA تا ۷٪ و افزودن ۰/۵٪ نمک نقره نیترات به محلول ریسندگی الیافی بی نقص با قطر هدف ۲۰۰ nm تهیه شد. در ادامه، اثر افزودن نانوذرات لاستیک سیلیکون در مقادیر مختلف به محلول ریسندگی، بر خواص الیاف تهیه شده بررسی شد. با افزودن نانوذرات

الیاف افزایش یابد. به عبارت دیگر، تعداد خیلی بیشتری از الیاف شبکه (نمد) نانولیفی تشکیل شده موجود خواهد بود [۲۶]. با افزودن ۰/۵٪ از NSR به الیاف PLA دارای نیترات نقره ازدیاد طول در نقطه شکست و چقرمگی الیاف به طور شایان توجهی افزایش می یابد که با افزودن NSR تا ۱/۵٪ مشاهده می شود که این روند ادامه می یابد و چقرمگی الیاف حدوداً ۱۹۴٪ نسبت به الیاف PLA خالص دارای نقره نیترات افزایش می یابد. با افزودن بیشتر نانوذرات خواص مکانیکی مقداری کاهش می یابد که به دلیل تجمع نانوذرات در ترکیب درصدهای زیاد است که به عنوان نقاطی برای تمرکز تنش عمل می کنند. در مجاورت نانوذرات لاستیکی استحکام کششی و مدول اندکی کاهش می یابد که به دلیل ماهیت لاستیکی نانوذرات است. افزایش شایان توجه چقرمگی نانوالیاف در مقادیر NSR بدون کاهش چشمگیر مدول و استحکام کششی نشان دهنده کارایی زیاد

در نقطه شکست و چقرمگی الیاف به طور شایان توجهی افزایش یافت که با افزودن نانوذرات لاستیک سیلیکون تا ۱/۵٪ مشاهده شد که این روند ادامه پیدا می کند و چقرمگی الیاف حدوداً ۱۹۴٪ نسبت به الیاف PLA خالص دارای نیترات نقره افزایش یافت. شایان توجه است، بهبود زیاد چقرمگی نانوالیاف در مقادیر کم NSR بدون کاهش چشمگیر مدول و استحکام کششی رخ داده است که نشان دهنده کارایی زیاد این نانوذرات به عنوان اصلاح کننده ضربه است.

تا ۱٪ الیاف ظریف تر شده و میانگین قطر ذرات به مقدار حدود ۱۲۳ nm کاهش یافت. دلیل آن را می توان به افزایش کشسانی محلول ریسندگی با افزودن نانوذرات به دلیل ماهیت لاستیکی آن ها نسبت داد. با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات به دلیل تشکیل تجمع نانوذرات قطر الیاف مقداری افزایش یافت. افزودن نمک نقره نیترات به الیاف پلی (لاکتیک اسید) خالص به افزایش بلورینگی منجر شد، در حالی که در مجاورت نانوذرات لاستیک سیلیکون مقدار بلورینگی کاهش یافت. با افزودن ۰/۵٪ از NSR به الیاف PLA دارای نیترات نقره ازدیاد طول

## مراجع

- Shi S., Si Y., Han Y., Wu T., Iqbal M.I., Fei B., Li R.K., Hu J., and Qu J., Recent Progress in Protective Membranes Fabricated via Electrospinning: Advanced Materials, Biomimetic Structures, and Functional Applications, *Adv. Mater.*, **34**, 2107938, 2022.
- Farhadi F., Abbasi M., Haghi A.K., and Nasouri K., Determination of Morphological and Microstructural Properties of Polyacrylonitrile/Single-Walled Carbon Nanotubes Composite Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 267-279, 2014.
- Abdul-Hameed M.M., Mohamed-Khan S.A., Thamer B.M., Rajkumar N., El-Hamshary H., and El-Newehy M., Electrospun Nanofibers for Drug Delivery Applications: Methods and Mechanism, *Polym. Adv. Technol.*, **34**, 6-23, 2022.
- Wade R.J. and Burdick J.A., Advances in Nanofibrous Scaffolds for Biomedical Applications: From Electrospinning to Self-Assembly, *Nano Today*, **9**, 722-742, 2014.
- Rostamloo M., Nouri M., and Mokhtari J., Effect of Nanoclay on the Electrospinning of Poly( $\epsilon$ -caprolactone), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 231-240, 2011.
- Seraji A.A., Goharpey F., and Khademzadeh-Yeganeh J., Highly Crystallized and Tough Polylactic Acid Through Addition of Surface Modified Cellulose Nanocrystals, *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**, 52871, 2022.
- Lohrasbi P. and Khademzadeh-Yeganeh J., Synergistic Toughening of Poly(lactic acid)/Poly(ethylene vinyl acetate) (PLA/EVA) by Dynamic Vulcanization and Presence of Hydrophobic Nanoparticles, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4326-4339, 2021.
- Moradi S. and Khademzadeh-Yeganeh J., Highly Toughened Poly(lactic acid)(PLA) Prepared Through Melt Blending with Ethylene-co-Vinyl Acetate (EVA) Copolymer and Simultaneous Addition of Hydrophilic Silica Nanoparticles and Block Copolymer Compatibilizer, *Polym. Test.*, **91**, 106735, 2020.
- Yang Z., Li X., Si J., Cui Z., and Peng K., Morphological, Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)(PLA)/Cellulose Nanofibrils (CNF) Composites Nanofiber for Tissue Engineering, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, **34**, 207-215, 2019.
- McCullen S.D., Stano K.L., Stevens D.R., Roberts W.A., Monteiro-Riviere N.A., Clarke L.I., and Gorga R.E., Development, Optimization, and Characterization of Electrospun Poly(lactic acid) Nanofibers Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1668-1678, 2007.
- Ranjbar-Mohammadi M., Shaki H., and Kargozar S., Fabrication of Nanofibrous Hybrid Scaffolds from Poly(lactic acid)-Graphene and Gelatin for Application in Bone Tissue Engineering, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 563-574, 2019.
- Cai N., Dai Q., Wang Z., Luo X., Xue Y., and Yu F., Toughening of Electrospun Poly(L-lactic acid) Nanofiber Scaffolds with Unidirectionally Aligned Halloysite Nanotubes, *J. Mater. Sci.*, **50**, 1435-1445, 2015.
- Pereira F.A., Salles G.N., Rodrigues B.V., Marciano F.R., Pacheco-Soares C., and Lobo A.O., Diamond Nanoparticles into Poly(lactic acid) Electrospun Fibers: Cytocompatible and Bioactive Scaffolds with Enhanced Wettability and Cell Adhesion, *Mater. Lett.*, **183**, 420-424, 2016.
- Qiao J., Elastomeric Nano-Particle and Its Applications in

- Polymer Modifications, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 47-59, 2020.
15. Liu Y., Zhang X., Wei G., Gao J., Huang F., Zhang M., Guo M., and Qiao J., Special Effect of Ultra-Fine Rubber Particles on Plastic Toughening, *Chinese J. Polym. Sci.*, **20**, 93-98, 2002.
  16. Wang Q., Zhang X., Dong W., Gui H., Gao J., Lai J., Liu Y., Huang F., Song Z., and Qiao J., Novel Rigid Poly(vinyl chloride) Ternary Nanocomposites Containing Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber and Untreated Nano-Sized Calcium Carbonate, *Mater. Lett.*, **61**, 1174-1177, 2007.
  17. Zhao Q., Ding Y., Yang B., Ning N., and Fu Q., Highly Efficient Toughening Effect of Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber on Poly(lactic acid)(PLA), *Polym. Test.*, **32**, 299-305, 2013.
  18. Casasola R., Thomas N.L., and Georgiadou S., Electrospinning of Poly(lactic acid): Theoretical Approach for the Solvent Selection to Produce Defect-Free Nanofibers, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **54**, 1483-1498, 2016.
  19. Casasola R., Thomas N.L., Trybala A., and Georgiadou S., Electrospun Poly(lactic acid) (PLA) Fibres: Effect of Different Solvent Systems on Fibre Morphology and Diameter, *Polymer*, **55**, 4728-4737, 2014.
  20. *Biomedical Nanostructures*, Gonsalves K., Halberstadt C., Laurencin C.T. and Nair L. (Eds.), John Wiley and Sons, New Jersey, 391-394, 2008.
  21. Nagy Z.K., Nyúl K., Wagner I., Molnár K., and Marosi G., Electrospun Water Soluble Polymer Mat for Ultrafast Release of Donepezil HCL, *Express Polym. Lett.*, **4**, 763-772, 2010.
  22. Heidari M., Bahrami S.H., Ranjbar-Mohammadi M., and Milan P.B., Smart Electrospun Nanofibers Containing PCL/Gelatin/ Graphene Oxide for Application in Nerve Tissue Engineering, *Mater. Sci. Eng. C*, **103**, 109768, 2019.
  23. Dhandayuthapani B., Krishnan U.M., and Sethuraman S., Fabrication and Characterization of Chitosan-Gelatin Blend Nanofibers for Skin Tissue Engineering, *J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater.*, **94**, 264-272, 2010.
  24. Qin X.H. and Wang S.Y., Filtration Properties of Electrospinning Nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1285-1290, 2006.
  25. Sharma A., Kumar S.R., Katiyar V.K., and Gopinath P., Graphene Oxide/Silver Nanoparticle (GO/AGNP) Impregnated Polyacrylonitrile Nanofibers for Potential Application in Air Filtration, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **26**, 100708, 2021.
  26. Baskan H., Esentürk I., Dösler S., and Sarac A.S., Karakas H., Electrospun Nanofibers of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid)/Silver and Polyacrylonitrile/Silver: In Situ Preparation, Characterization, and Antimicrobial Activity, *J. Ind. Text.*, **50**, 1594-1624, 2021.
  27. Jian H.Y., Fridrikh S.V., and Rutledge G.C., The Role of Elasticity in the Formation of Electrospun Fibers, *Polymer*, **47**, 4789-4797, 2006.
  28. Scaffaro R. and Lopresti F., Properties-Morphology Relationships in Electrospun Mats Based on Polylactic Acid and Graphene Nanoplatelets, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **108**, 23-29, 2018.
  29. Lopresti F., Pavia F.C., Ceraulo M., Capuana E., Brucato V., Ghersi G., Botta L., and La Carrubba V., Physical and Biological Properties of Electrospun Poly(D,L-lactide)/Nanoclay and Poly(D,L-lactide)/Nanosilica Nanofibrous Scaffold for Bone Tissue Engineering, *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **109**, 2120-2136, 2021.
  30. Khan B.A., Chevali V.S., Na H., Zhu J., Warner P., and Wang H., Processing and Properties of Antibacterial Silver Nanoparticle-Loaded Hemp Hurd/Poly(lactic acid) Biocomposites, *Compos. Part B: Eng.*, **100**, 10-8, 2016.
  31. Yu H.Y., Yang X.Y., Lu F.F., Chen G.Y., and Yao J.M., Fabrication of Multifunctional Cellulose Nanocrystals/ Poly(lactic acid) Nanocomposites with Silver Nanoparticles by Spraying Method, *Carbohydr. Polym.*, **140**, 209-219, 2016.
  32. Salas-Papayanopolos H., Morales-Cepeda A.B., Sanchez S., Lafleur P.G., and Gomez I., Synergistic Effect of Silver Nanoparticle Content on the Optical and Thermo-Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/Glycerol Triacetate Blends, *Polym. Bull.*, **74**, 4799-4814, 2017.
  33. Petchwattana N., Covavisaruch S., and Euapanthasate N., Utilization of Ultrafine Acrylate Rubber Particles as a Toughening Agent for Poly(lactic acid), *Mater. Sci. Eng. C*, **532**, 64-70, 2012.
  34. Saleesung T., Saeoui P., and Sirisinha C., Mechanical and Thermal Properties of Thermoplastic Elastomer Based on Low Density Polyethylene and Ultra-Fine Fully-Vulcanized Acrylonitrile Butadiene Rubber Powder (UFNBRP), *Polym. Test.*, **29**, 977-983, 2010.