

## ساخت نانو الیاف دولایه بر پایه هیدروژل، نانوذره‌های نقره، و اسید چرب با روش الکتروریسی

انسبیه قاسمیان لمراسکی<sup>۱\*</sup>، سحر یاری<sup>۲</sup> و الهه خواجه‌علی<sup>۳</sup>

۱. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.
۲. کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.
۳. استادیار بهداشت مواد غذایی، گروه بهداشت مواد غذایی، دانشکده پیرادامپزشکی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران.

دریافت: مهر ۱۴۰۰ بازنگری: دی ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰



10.30495/JACR.2022.1940386.1973



20.1001.1.17359937.1401.16.1.7.9

### چکیده

امروزه روش الکتروریسی به‌طور گسترده‌ای برای تولید نانوالیاف بر پایه بسپارها استفاده می‌شود. پلی(وینیل الکل) و کیتوسان از بسپارهای پرکاربرد در زیست‌شیمی و پزشکی به‌ویژه در ترمیم زخم و مهندسی بافت هستند. در این پژوهش سعی شده است از مواد بسپاری و نانوذره‌های نقره، نانوالیافی با قابلیت محافظت و ویژگی پادمیکروبی ساخته شود. از روش الکتروریسی برای ساخت نانوالیاف دو لایه، لایه بالایی حاوی پلی(وینیل الکل) و کیتوسان حاوی نانوذره‌های نقره یا یون نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی، و لایه پایینی حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون و اسید چرب به‌عنوان لایه مرطوب کننده بافت پوست جراحات دیده، استفاده شده است. ریخت‌شناسی و ساختار نانوالیاف تولیدشده با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند. نتیجه‌های تجزیه‌های دستگاهی حاکی از تولید الیاف بسپاری با قطری در گستره ۲۰۰ تا ۵۰۰ نانومتر بود که نشان‌دهنده تولید موفق نانوالیاف است. همچنین، این نتیجه‌ها حضور نانوذره‌های نقره و یون نقره را تأیید می‌کنند. نتیجه‌های آزمایش‌های میکروبی نشان می‌دهد نانوالیاف حاوی یون نقره اثر پادمیکروبی بیشتری نسبت به نانوذره‌های نقره دارند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو ذره‌های نقره، نانوالیاف، بسپار، کیتوسان، اسید چرب، الکتروریسی

### مقدمه

ترکیب‌های گوناگونی را آزموده‌اند. مصریان باستان از ترکیب‌های متفاوتی که منشاء طبیعی داشته‌اند مانند چربی حیوان‌ها، عسل و الیاف گیاهان استفاده می‌کردند. پژوهش‌های

از دیرباز تاکنون انسان‌ها همواره در جستجوی مرهمی برای درمان کامل زخم بوده‌اند. در این راستا، پمادها و

انجام شده ثابت کرد که التیام و ترمیم زخم زمانی که یک پانسمان نگهدارنده رطوبت به کار گرفته شود (محیط مرطوب)، بسیار سریعتر از زمانی است که زخم در معرض هوای خشک باشد. سازوکارهای زیادی در این میان دخیل هستند که می توان به تسهیل مهاجرت سلولی، تحریک فیبروبلاست ها برای تسریع تشکیل کلاژن، تشکیل بستر مناسب برای آنزیم ها و هورمون رشد، تحریک ماکروفاژها و... اشاره کرد [۱ و ۲]. پانسمان ها به دو گروه کلاسیک و مدرن تقسیم بندی می شوند. پانسمان پیشرفته که گاهی به نام پانسمان مدرن نیز یاد می شود، در حوزه سلامت و بهداشت، شامل آلزینات ها، هیدروکلوتیدها، اسفنج ها، هیدروژل ها و فیلم ها یا پانسمان های شفاف که هر یک به علت داشتن ویژگی های خاص بسیار مورد توجه هستند [۳ تا ۶]. بیش از نیم قرن است که هیدروژل ها در زمینه های متفاوت زیستی، به کار گرفته شده اند. در سال ۱۹۶۰، نخستین هیدروژل توسط پروفیسور لیم و همکارانش با کاربرد پزشکی تهیه شد. هیدروژل تهیه شده برای نخستین بار در تهیه لنزهای چشمی استفاده شد. مهم ترین مزیت این نوع هیدروژل ها پایداری آن ها در برابر شرایط محیطی متفاوت مانند دما، pH و غیره بود. همچنین، گروه پژوهشی پروفیسور لیم هیدروژل هایی بر پایه کلسیم آلزینات را تهیه کردند که در مهندسی سلولی کاربرد داشت و نیز برای دارورسانی مورد استفاده قرار گرفت [۷]. امروزه تهیه هیدروژل ها با کاربردهای هدفمند همچنان به صورت چشمگیری مورد علاقه دانشمندان قرار گرفته است. در واقع تلاش های اخیر پژوهشگران در حوزه مواد نرم، معطوف بر راهکارهایی است که بتوان با مواد و روش های جدید، هیدروژل هایی هوشمند، غیرسمی و زیست سازگار همراه با ویژگی فیزیکی و مکانیکی بی همتا برای کاربردهای پیشرفته و سودمند در زمینه های مهندسی، پزشکی، داروسازی و غیره تهیه کرد [۸ و ۹]. الکتروریسی یکی از روش های پرکاربرد در حوزه درمان است که بر پایه هیدروژل ها پایه گذاری شده است [۱۰].

الکتروریسی روشی ساده و ارزان است که برای ساخت الیاف، با قطر نانو از هیدروژل ها به کار گرفته می شود [۱۱]. در این روش یک یا چند لایه از الیاف را به صورت یک لیف بانداژ در آورده، که پایه پانسمان های زخم امروزی تولید شده از طریق الکتروریسی است. در روش الکتروریسی از یک منبع تغذیه ولتاژ بالا برای تولید بار الکتریکی در جریان محلول یا مذاب بسپاری استفاده می شود. به منظور تولید نانوالیاف، یکی از الکترودهای منبع تغذیه ولتاژ بالا به محلول بسپاری و الکترو د دیگر به زمین یا به جمع کننده رسانا متصل می شود. با عبور محلول از درون لوله موئینه، در اثر میدان الکتریکی به دست آمده از منبع تغذیه ولتاژ بالا مابین نوک لوله موئینه و جمع کننده متصل به زمین، سیال باردار و از نوک لوله موئینه به سمت جمع کننده کشیده می شود. در اثر حرکت سیال، حلال تبخیر و رشته هایی با قطر زیر میکرون بر جمع کننده تولید می شود. در اثر اندرکنش نیروهای الکتریکی، کشش سطحی جریان سیال، نیروی گرانروی کشسانی، کشش سطحی و حرکت مارپیچی به سیال باردار القاء و بر اثر آن نانوالیاف تولیدی به صورت لایه به هم پیوسته یا بی یافت تولید می شود [۱۲ تا ۱۵]. در پژوهش حاضر از کیتوسان، پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون به عنوان واکنشگر مورد نیاز برای ساخت نانوالیاف استفاده شده است. کیتوسان بسپاری طبیعی است که به دلیل زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و سمی نبودن قابلیت کاربرد در حوزه های متفاوتی مانند صنایع پزشکی، داروسازی و تصفیه پساب های صنعتی را دارد. با توجه به ویژگی مزومتخلخل این بسیار طیف گسترده ای از کاربردهای پزشکی را در زمینه مهندسی بافت در حیطه نانوالیاف نیز پوشش می دهد [۱۶ و ۱۷]. با این حال به علت پایین بودن قابلیت ریسندگی کیتوسان، تهیه این نانوالیاف با محدودیت روبه رو است. بدین منظور از بسپارهای کمک کننده برای الکتروریسی استفاده می شود که در این پژوهش همراه از پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدون استفاده شده است

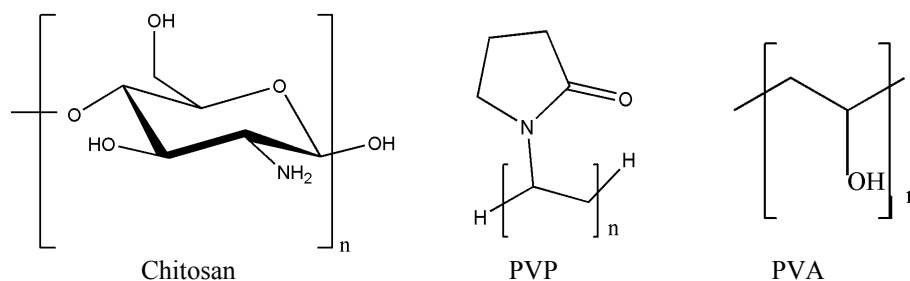
دالتون)، نقره نیترات، استیک اسید، لینولئیک اسید کونژوگه ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) و محیط کشت تریپتیک سوی برات از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی و نانوذره‌های نقره از شرکت نانوپیشگامان خریداری و استفاده شدند. ساختار مولکولی پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP)، پلی‌وینیل الکل (PVA) و کیتوسان در شکل ۱ آورده شده است. همچنین، برای فعالیت‌های پادمیکروبی پلی‌وینیل الکل (PVA) با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، کیتوسان (CS) با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان با غلظت ۷۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره با غلظت ۵۰ میلی‌گرم/میلی‌لیتر، الیاف پلی‌وینیل الکل / کیتوسان/یون نقره با ۵۰ غلظت میلی‌گرم/میلی‌لیتر بر دو نوع باکتری گرم منفی (*Pseudomonas aeruginosa* و *Bacillus*) و دو باکتری گرم مثبت (*Staphylococcus aureus* و *cereus*) در مقایسه با پادزیست تتراسایکلین استفاده شد.

[۱۸ تا ۲۰]. در این پژوهش امکان تهیه الیاف‌های نانوفیبری متشکل از کیتوسان و پلی‌وینیل الکل همراه با نانوذره نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی و پلی‌وینیل - پیرولیدون/اسیدلینولئیک کونژوگه به‌عنوان لایه ترمیم‌کننده زخم بررسی شد. الیاف‌ها با SEM و TEM از نظر ریخت و قطر مورد بررسی قرار گرفتند. روش‌های XRD، FTIR و TGA برای بررسی ساختار و تأیید حضور نانوذره‌های نقره به‌کار گرفته شدند. نتیجه‌های آزمایش‌های میکروبی نیز نشان داد که وجود نانوذره‌های نقره موجب ایجاد ویژگی پادمیکروبی در نانوالیاف‌های به‌دست‌آمده، شده است.

### بخش تجربی

مواد مورد استفاده

کیتوسان (با وزن مولکولی ۱۹۰۰۰۰ تا ۳۱۰۰۰۰ دالتون و  $DDA > 90$ )، پلی‌وینیل الکل (با وزن مولکولی ۸۹۰۰۰ تا ۹۸۰۰۰ دالتون)، پلی‌وینیل پیرولیدون (با وزن مولکولی ۲۰۰۰



شکل ۱ ساختار مولکولی پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و کیتوسان

دستگاه تجزیه وزن سنجی گرمایی (TGA) مدل NETZSCH STA 449F3 شرکت NETZSCH و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEOL JEM-2100 در بررسی ساختار و ریخت‌شناسی نانوالیاف به‌کار گرفته شدند.

دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه الکترونیسی (ساخت شرکت نانوزما)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل VEGA ساخت شرکت Tescan چک، طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل VBRTEX ۷۰ ساخت شرکت Bruker آلمان، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل Philips PW 1800 X'PERT،

باکتری گرم منفی (*Pseudomonas aeruginosa* ATCC 49189) و *Escherichia coli* ATCC 35218 بوده است. سوبه‌های میکروبی یادشده از گروه بهداشت و صنایع غذایی دانشکده دامپزشکی ایلام تهیه شد. از کشت لیوفیلیزه هر باکتری در محیط تریپتیک سوی برات (TSB) کشت و به مدت ۲۴ ساعت در گرم‌خانه با دمای  $37^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد.

برای ارزیابی خالص بودن باکتری‌ها، هر باکتری بر محیط کشت اختصاصی، کشت خطی داده شد و در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. دوباره با تلقیح کلنی‌های به‌دست‌آمده در گرم‌خانه  $37^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت کشت شبانه انجام شد. مقداری از این کشت شبانه با بافر فسفات سالین استریل (PBS) مخلوط شد تا تعلیق‌های با کدورت معادل  $0.5 \times 10^8$  (CFU/ml) تک‌فازند (۱) تهیه شد. سپس از تعلیق هر کدام از باکتری‌ها با روش (کشت سطحی) (۱) بر محیط مولر هینتون آگار کشت داده شد. پس از کشت باکتری موردنظر، دیسک‌های سترون تهیه‌شده با پنس سترون روی سطح پلیت آلوده به باکتری قرار گرفت و پس از تماس کامل با محیط کشت با فاصله مناسب از یکدیگر، با نمونه‌بردار مقدار  $20$  میکرولیتر از ترکیب‌های الیاف پلی‌وینیل الکل، کیتوسان، الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان، نانوالیاف حاوی نقره نیترات و نانوالیاف حاوی نانوذره‌های نقره در غلظت‌های متفاوت (میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) به‌طور جداگانه روی دیسک‌ها ریخته شد. سپس قطر هاله جلوگیری از رشد پس از ۲۴ ساعت قرارگرفتن در گرم‌خانه  $37^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری شد. همچنین، برای مقایسه قطر هاله عدم رشد از دیسک‌های پادزیست تتراسایکلین استفاده شد. آزمایش تعیین اثر پادمیکروبی با سه تکرار انجام و میانگین فعالیت پادمیکروبی گزارش شد.

ساخت الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره (*PVA/CS/Ag*)  
لا یه اول

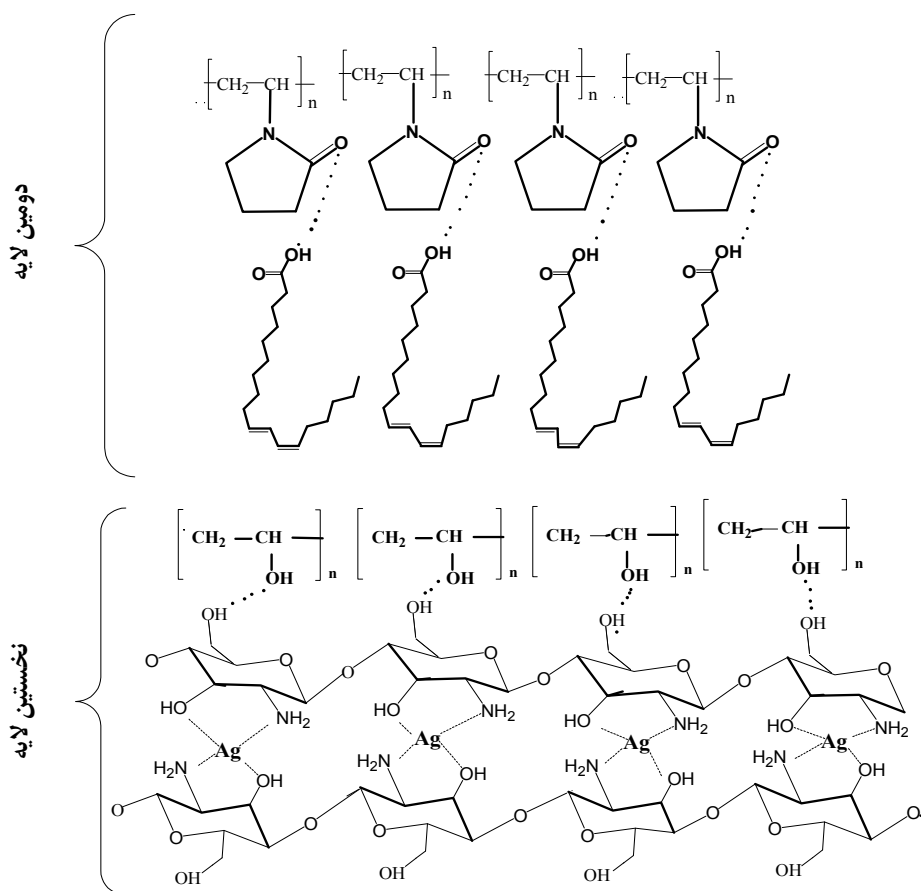
در ابتدا  $1.5$  گرم PVA در  $8.5$  میلی‌لیتر آب مقطر در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  حل و بر همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلولی به‌طور کامل همگن و یکنواخت به‌دست آمد. سپس  $0.1$  گرم کیتوسان در محلول  $2\%$  استیک اسید حل و  $0.004$  گرم نقره نیترات یا نانوذره‌های نقره به آن افزوده شد و روی همزن قرار گرفت تا محلول یکنواختی به‌دست آید. محلول کیتوسان را به محلول PVA افزوده و روی همزن قرار داده تا به‌طور کامل با هم مخلوط شوند. محلول آماده‌شده با یک سرنگ  $2.5$  میلی‌لیتری (با سوزن شماره ۲۱) برداشته و در دستگاه الکترورسی قرار داده شد. ولتاژ دستگاه روی  $18$  کیلوولت تنظیم و فاصله سرنگ تا نمونه به اندازه  $10$  سانتی‌متر معین شد. در طی فرایند الکترورسی الیاف روی غلطک کم‌کم تشکیل شدند. به‌طور تقریبی در هر  $20$  دقیقه دو میلی‌لیتر از محلول الکترورسی شد. پس از پنج بار الکترورسی الیاف تشکیل شده از روی غلطک جمع‌آوری و مورد تجزیه قرار گرفتند.

ساخت الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون/لینولئیک اسید کوئروگه  
(لا یه دوم)

ابتدا  $5$  گرم پلی‌وینیل پیرولیدون در  $5$  میلی‌لیتر آب دو بار تقطیر حل شد. سپس، یک میلی‌لیتر لینولئیک اسید کوئروگه به آن افزوده و روی همزن قرار داده شد تا محلول ژل مانند و یکنواخت به‌دست آید. در مرحله بعد، از محلول به‌دست‌آمده با سرنگ  $2.5$  میلی‌لیتر (سوزن شماره ۲۱) برداشته و الکترورسی شد. شکل ۲ مراحل تشکیل نانوالیاف تشکیل‌شده بر فویل آلومینیم را نشان می‌دهد.

فعالیت‌های پادمیکروبی

سوبه‌های مرجع باکتریایی مورد استفاده شامل دو نوع باکتری گرم مثبت (*Staphylococcus aureus* ATCC 25923 و *Bacillus cereus* ATCC 11788) و دو نوع



شکل ۲ طرحواره نانوالیاف لایه اول (پلی‌وینیل الکل/کیتوسان/نقره) و لایه دوم (پلی‌وینیل پیرولیدون/ لینولئیک اسید)

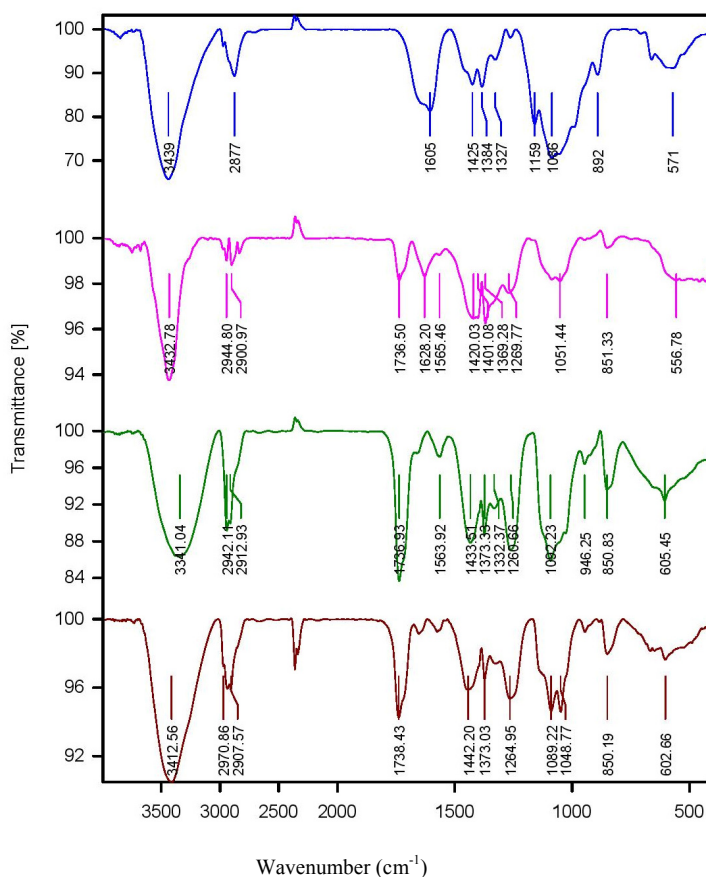
## نتیجه‌ها و بحث

ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه متیلن است. پیک مشاهده شده در  $1605 \text{ cm}^{-1}$  با توجه به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل C=O باقی مانده از گروه پلی‌وینیل-استات است [۲۱]. پیک‌های موجود در  $1626 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1425$  و  $1327 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به OH خمشی، ارتعاش‌های پیوندی CH<sub>2</sub> و نوسان CH هستند. همچنین، پیک پدیدار شده در  $1051 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-O و پیک ناحیه  $946 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل نوسان CH<sub>2</sub> است [۲۲ و ۲۳]. همچنین، شکل b-۳ طیف FTIR کیتوسان و

برای توصیف حضور گروه‌های عاملی ویژه در مواد از طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه استفاده شد. شکل ۳ طیف FTIR به دست آمده از پلی‌وینیل الکل (PVA)، کیتوسان، پلی‌وینیل الکل/کیتوسان PVA/CS و پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) // لینولئیک اسید را نشان می‌دهد. در شکل a-۳ پیک مشخصه پهن از ارتعاش‌های کششی OH (پیوند هیدروژنی بین مولکولی قوی) در  $3341 \text{ cm}^{-1}$  پدیدار شده است. پیک‌های ضعیف  $2098 \text{ cm}^{-1}$  و  $2912 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به

ارتعاش‌های کششی O-H و پیک ناحیه  $2970\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی C-H است. در ناحیه  $1738\text{ cm}^{-1}$  یک پیک قوی مربوط به  $\text{C=O}$  مشاهده می‌شود. پیک‌های نوای  $1373\text{ cm}^{-1}$  و  $1442\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-H در حلقه پیرولیدون و زنجیره اصلی آن هستند. پیک‌های جذب شده در نوای  $1000$  تا  $1290\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-N هستند [۲۴].

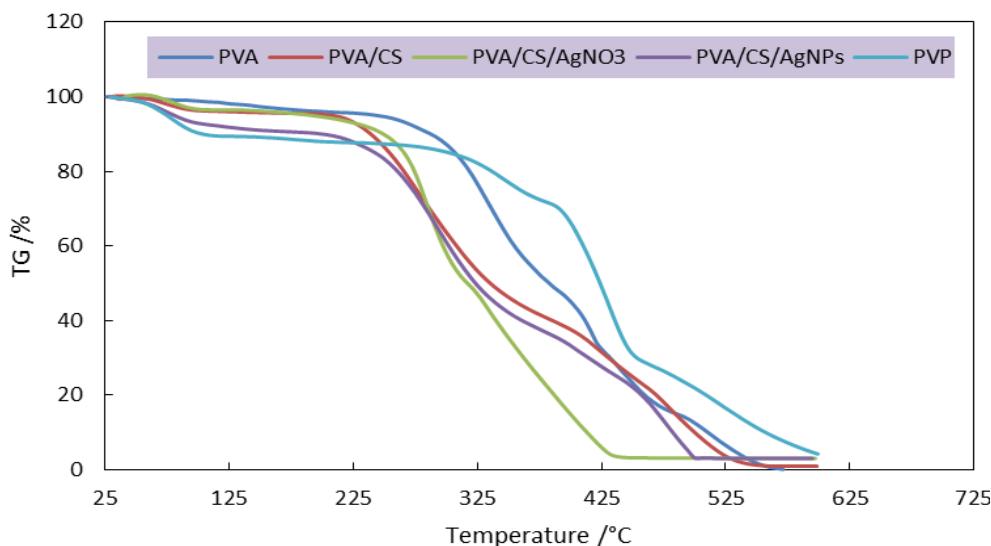
شکل ۳- طیف FTIR الیاف پلی‌وینیل الکل/کیتوسان را نشان می‌دهند. در مقایسه طیف PVA، عدد موج‌های  $3432\text{ cm}^{-1}$  و  $1092\text{ cm}^{-1}$  به سمت عدد موج پائین‌تر منتقل شده است. همچنین، شدت پیک آن‌ها نیز کاهش یافته که این تغییر به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین مولکولی، به وسیله OH در PVA و OH یا NH در CS است. شکل (۳-d) مربوط به الیاف پلی‌وینیل پیرولیدون است. پیک ناحیه  $3412\text{ cm}^{-1}$  مربوط به



شکل ۳ طیف‌های FTIR نانوالیاف پلی‌وینیل الکل (a)، کیتوسان (b)، نانوالیاف پلی‌وینیل - الکل/کیتوسان (c) و پلی وینیل پیرولیدون/لینولئیک اسید (d)

می‌دهد این بسیار در چند مرحله تجزیه شده است. کاهش وزنی (۱۳٪) در کمتر از  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  رخ داده است که نشان‌دهنده حذف رطوبت موجود در ماده است و کاهش وزنی قابل توجه (۶۶٪) در گستره  $325\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  رخ داده است که ناشی از تخریب و تجزیه زنجیر PVP است [۲۷ و ۲۸]. همچنین، شکل ۴ نشان می‌دهد افزودن نانوذره‌های نقره تا حدودی مقدار تخریب گرمایی نانوالیاف را تغییر می‌دهد. از طرف دیگر وجود حلال نیز موجب جابه‌جایی نمودار گرمایی نانوالیاف حاوی نانوذره‌های نقره می‌شود. وجود نانوذره‌های نقره تا حدودی نظم بلوری بین مولوکول‌های بسیار را دستخوش تغییر می‌کند و در نتیجه موجب کاهش دمای تخریب می‌شود. همچنین، بر برهم‌کنش‌های بین مولکولی گروه‌های عاملی بسیارها تأثیر و بازهم موجب تغییر دمای تخریب بسیار می‌شود.

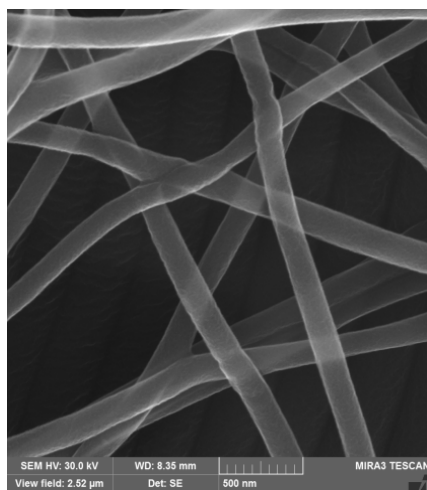
نمودارهای TGA با سرعت  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  در اتمسفر هوا، در شکل ۴ برای PVA/CS، PVA/CS/AgNO<sub>3</sub>، PVA/CS/Ag<sup>+</sup> و PVA/CS/Ag (PVA/CS/AgNps) نشان داده شده‌اند. نمودار TGA مربوط به PVA کاهش وزنی در گستره  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد که مربوط به تجزیه زنجیره جانبی PVA و تجزیه زنجیره اصلی PVA است [۲۵]. نانوالیاف PVA/CS کاهش وزنی ناشی از تبخیر آب (در گستره  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) و تخریب گرمایی زنجیره‌های بسیاری (در گستره  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) را نشان می‌دهد. بیشترین کاهش وزن در گستره  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  تا  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  رخ می‌دهد که به دلیل شکسته شدن متقابل زنجیره‌های بسیاری مانند پیوند هیدروژنی و همچنین، حلقه ساکارید و تخریب مشتق‌های به‌دست آمده از شکست پیوند در PVA است [۲۶]. منحنی PVP در شکل ۴ نشان



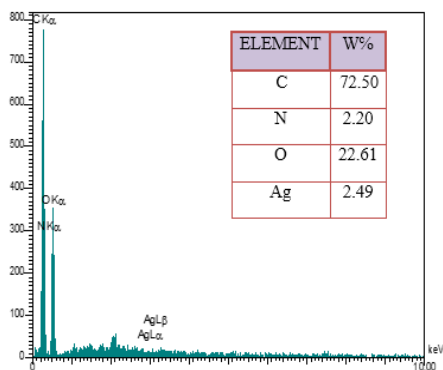
شکل ۴ نمودار TGA برای نمونه‌های PVA/CS، PVA/CS/AgNO<sub>3</sub>، PVA/CS/Ag<sup>+</sup> (PVA/CS/AgNps)، PVA/CS/Ag (PVA/CS/AgNps) و PVP

$64/76\text{ }^{\circ}$  و  $77/69\text{ }^{\circ}$  را می‌توان به ترتیب به صفحه‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) نقره نسبت داد که وجود نانوذره‌های نقره را در نانوالیاف ثابت می‌کند. همان‌طور که در شکل ۵ برای نانوالیاف PVA/CS/AgNO<sub>3</sub> نیز مشاهده می‌شود یک

برای تعیین ساختار بلوری نانوالیاف تهیه شده PVA/CS/Ag<sup>+</sup> و PVA/CS/Ag و تأیید حضور ذره‌های نقره روش XRD به کار گرفته شد. با توجه به شکل ۵، برای نانوالیاف PVA/CS/Ag چهار پیک تیز در  $44/54$ ،  $38/27$ ،  $44/54$ ،



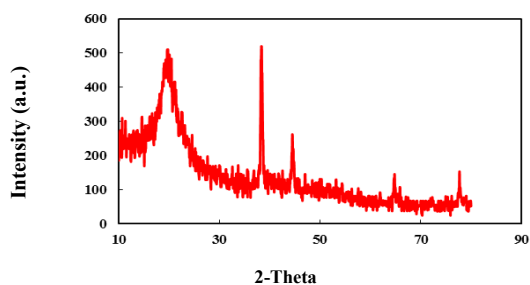
شکل ۶ تصویر SEM نانوالیاف PVA/CS/Ag



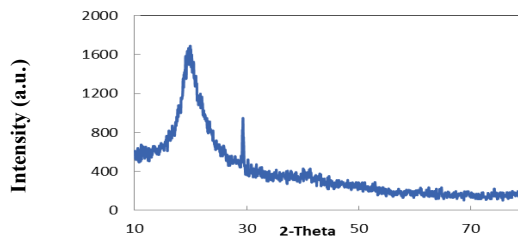
شکل ۷ طیف‌های EDS نمونه‌های PVA/CS/Ag (الف) و PVA/CS/Ag<sup>+</sup> (ب)

سال شانزدهم، شماره ۱، بهار ۱۴۰۱

قله اصلی در ناحیه  $19.5^\circ$  که مشخصه فاز شبکه‌ای بسیار است، مشاهده می‌شود. همچنین، پیک تیز در ناحیه  $29^\circ$  نیز مربوط به حضور نقره در نانوالیاف است [۲۹].



الف



ب

شکل ۵ الگوهای XRD الیاف PVA/CS/Ag (الف) و الیاف PVA/CS/Ag<sup>+</sup> (ب)

الف

ریخت‌شناسی نانوالیاف با میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. همان‌طور که از تصاویر ۶ پیداست، نانوالیاف با ساختار شبکه‌ای و بدون ایجاد گره هستند. متوسط قطر نانوالیاف در گستره ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر هستند. وجود نانوالیاف یکنواخت، بدون درهم‌پیچیدگی و گره‌خوردگی نشانه استفاده از شرایط مناسب برای تهیه نانوالیاف است.

ب

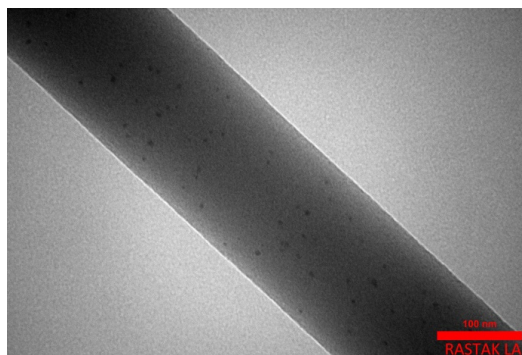
برای تعیین عناصر در الیاف تهیه‌شده پلی‌وینیل-الکل/کیتوسان/نقره نیترات و پلی‌وینیل‌الکل/کیتوسان/نانوذره‌های نقره از روش EDS استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که عناصر C و O بیشترین سهم در هر دو ترکیب را دارند. همچنین، هر دو طیف تأییدکننده حضور نقره در الیاف تهیه‌شده است (شکل ۷) [۳۰].

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

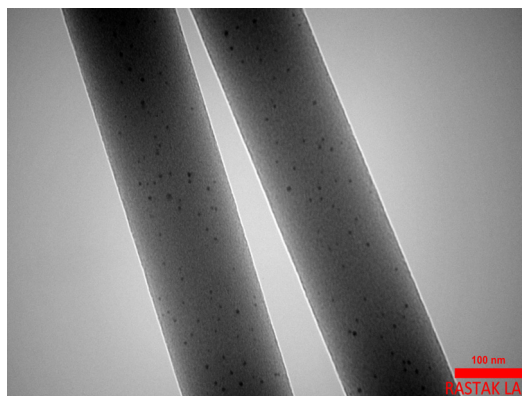


نانوذره، به صورت جاذب بین میکروب و نانوذره عمل می‌کند و موجب پیوند نانوذره به سطح سلول می‌شود و در نتیجه می‌تواند موجب مرگ سلول شود [۳۱]. در نهایت تعداد زیادی از این تماس‌ها منجر به اکسیدشدن مولکول‌های سطحی میکروب‌ها و مرگ سریع آن‌ها می‌شوند. احتمال داده می‌شود یون‌های آزادشده از نانومواد با گروه‌های تیول ( $\text{SH}^-$ ) پروتئین‌های سطحی سلول‌های باکتریایی واکنش دهند. تعدادی از این پروتئین‌ها غشای سلول‌های باکتریایی عمل انتقال مواد معدنی از سطح دیواره را به عهده دارند که نانومواد با اثر بر این پروتئین‌ها موجب غیرفعال شدن و نفوذناپذیری غشاء می‌شوند [۳۲]. غیرفعال شدن تراوایی غشاء موجب مرگ سلول می‌شود. همچنین، نانومواد، چسبیدن سلول باکتری و تشکیل بیوفیلم را به تأخیر می‌اندازند که این عمل موجب می‌شود گروهی از باکتری‌ها نتوانند تثبیت شوند و تکثیر یابند [۳۳]. برای بررسی فعالیت پادمیکروبی نمونه‌های تهیه شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سرئوس و استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا از روش نفوذ در دیسک استفاده شد. نتیجه‌های به دست آمده از بررسی نشان داد الیاف ساخته شده از پلی‌وینیل الکل خالص، کیتوسان خالص، پلی‌وینیل الکل به همراه کیتوسان ویژگی پادمیکروبی بر علیه هیچ کدام از باکتری‌های مورد مطالعه نداشتند و در گستره دیسک باکتری‌ها توانایی رشد داشتند در حالیکه الیاف ساخته شده از پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نانوذره‌های نقره و پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نقره نیترات دارای این ویژگی بودند که از رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی جلوگیری کنند (شکل ۱۰). همان‌طور که در جدول ۱ مشخص است می‌توان گفت بیشترین تأثیر پادمیکروبی نانوذره نقره بر باکتری گرم منفی اشرشیاکلی ( $13 \pm 1$  میلی‌متر)، و بیشترین تأثیر پادمیکروبی نقره نیترات

شکل‌های ۸ و ۹ تصویرهای TEM نانوالیاف PVA/CS/AgNO<sub>3</sub> (PVA/CS/Ag<sup>+</sup>) و نانوالیاف PVA/CS/Ag را نشان می‌دهد. این آنالیز برای بررسی وجود نقره نیترات بر نانوالیاف تهیه شده صورت گرفته است. اندازه قطر نانوالیاف‌های یادشده بر پایه تصویرها بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ نانومتر و اندازه نانوذره‌های نقره کوچکتر از ۱۰ نانومتر است.



شکل ۸ تصویر TEM نانوالیاف PVA/CS/Ag

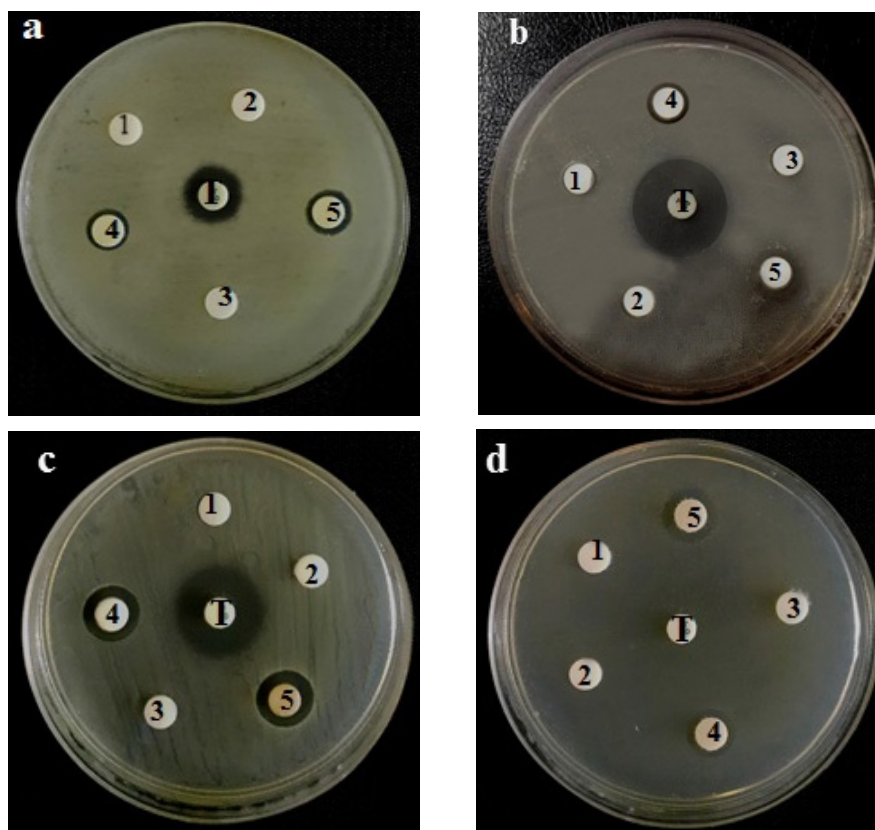


شکل ۹ تصویر TEM نانوالیاف PVA/CS/Ag<sup>+</sup>

#### آزمون میکروبی

در سال‌های اخیر پژوهش‌های زیادی برای مشخص کردن چگونگی اثر نانوذره‌ها بر باکتری‌ها صورت گرفته است. تفاوت بین بار منفی میکروارگانیسم و بار مثبت

بر باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشرشیاکلی (1±۱۳ میلی‌متر) است.



شکل ۱۰ هاله‌های عدم رشد میکروبی ایجادشده با نمونه‌های تتراسایکلین (T)، PVA (1)، CS (2)، PVA/CS (3)، PVA/CS/AgNO<sub>3</sub> (4) و PVA/CS/AgNPs (5) در برابر ریزاندامگان مورد آزمون (a) *Bacillus cereus*، (b) *Staphylococcus aureus*، (c) *Escherichia coli* و (d) *Pseudomonas aeruginosa*

جدول ۱ میانگین قطر هاله عدم رشد میکروبی ایجادشده با نمونه‌های PVA، CS، PVA/CS، PVA/CS/Ag<sup>+</sup> و تتراسایکلین در برابر ریزاندامگان‌های موردآزمون

میانگین قطر هاله عدم رشد میکروبی ایجادشده با نمونه‌ها (میلی‌متر)						ریزاندامگان
تتراسایکلین	PVA/CS/Ag <sup>+</sup>	PVA/CS/Ag	PVA/CS	CS	PVA	
۱۱±۱	۱۰±۱	۱۱±۱	۰	۰	۰	<i>Bacillus cereus</i>
۱۸±۲	۱۳±۱	۱۰±۱	۰	۰	۰	<i>Staphylococcus aureus</i>
۱۶±۲	۱۳±۱	۱۳±۱	۰	۰	۰	<i>Escherichia coli</i>
۰	۱۱±۱	۱۲±۱	۰	۰	۰	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>

## نتیجه‌گیری

برهم‌کنش‌های جدید با کیتوسان و نقره بود. نتیجه تجزیه عنصری به‌دست‌آمده با روش EDS با مقادیر استفاده‌شده در حین تهیه همخوانی داشت. وجود  $AgNO_3$  و  $AgNP$  با پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی عبوری، تأیید شد. این تصاویر توزیع مناسب نانوذره‌ها بر نانوالیاف را نشان می‌دهد. به‌بیان‌دیگر، نانوذره‌ها در حین ساخت نانوالیاف برهم‌انباشته نشده و سطح نانوالیاف را به‌طور مناسب پوشانده‌اند. برای بررسی فعالیت ضد میکروبی نمونه‌های تهیه‌شده در برابر باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سرئوس و استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی و سودوموناس آئروژینوزا از روش نفوذ در دیسک استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد که الیاف ساخته‌شده از پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نانوذره‌های نقره و پلی‌وینیل الکل و کیتوسان به همراه نقره نیترات قابلیت جلوگیری از رشد باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی را داشتند.

## سپاسگزاری

نویسندگان از حوزه معاونت محترم پژوهشی دانشگاه ایلام که هزینه این پژوهش را فراهم کرده است، سپاسگزارند.

در این پژوهش سعی شده است از روش الکترونیسی برای ساخت نانوالیاف دو لایه، لایه بالایی حاوی پلی‌وینیل - الکل و کیتوسان حاوی نانوذره‌های نقره به‌عنوان لایه پادمیکروبی، و لایه پایین‌تر حاوی پلی‌وینیل پیرولیدون حاوی لینولئیک اسید کونژوگه به‌عنوان لایه مرطوب‌کننده بافت پوست جراحات دیده استفاده شود. ریخت و ساختار نانوالیاف تولیدشده با پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS)، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تشکیل الیافی با ساختار مشبک و قطر نانومتر را تأیید کرد. همچنین، نانوالیاف‌های تشکیل‌شده بدون هیچ‌گونه به‌هم‌پیچیدگی یا گره و ناهمواری در سطح تشکیل شدند که حاکی از انتخاب شرایط شیمیایی و محیطی مناسب در حین ساخت نانوالیاف بود. افزودن کیتوسان و نانوذره‌های نقره به الیاف پلی‌وینیل الکل در طیف FTIR به‌طور کامل مشهود بود. افزون‌براین، پایداری گرمایی الیاف پلی‌وینیل الکل با افزودن کیتوسان و نانوذره‌های نقره به دماهای پایین‌تر کاهش‌یافت که نشان از کاهش نظم ساختاری بین زنجیرهای بسپاری به‌علت

## مراجع

- [1] Jones, M.; Davey, J.; Champion, A.; Nurs Stand. 11, 47-52, 1998.
- [2] Colwell, J.C.; Foreman, M.D.; Trotter, J.P.; Decubitus 6, 28-36, 1993.
- [3] Ghasemian Lemraski, E.; Jahangirian, H.; Dashti, M.; Khajehali, E.; Sharafinia, S.; Rafiee-Moghaddam, R.; Webster, T.J.; Int. J. Nanomed. 16, 223-235, 2021.
- [4] Ji, H.M.; Lee, H.W.; Karim, M.R.; Cheong, I.W.; Bae, E.A.; Kim, T.H.; Yeum, J.H.; Colloid. Polym. Sci. 287, 751-758, 2009.
- [5] Akbari, G.; Shahbazfar, A.; Kianifard, D.; Rezaei, H.; Shokrollahi, S.; Mohebi, D.; SJIMU. 24, 169-177, 2017.
- [6] Zhao, W.; Jin, X.; Cong, Y.; Liu, Y.; Fu, J.; J. Chem. Technol. Biotechnol. 88, 327-339, 2013.
- [7] Wichterle, O.; Lim, D.; Nature 185, 117-118, 1960.
- [8] Yan, H.; Dai, J.; Yang, Z.; Yang, H.; Cheng, R.; Chem. Engin. J. 174, 586-594, 2011.
- [9] Yigitoglu, M.; Isiklan, N.; Ozmen, R.; J. App. Polym. Sci. 104, 936-943, 2007.

- [10] Koski, A.; Yim, K.; Shivkumar, S.; Mater. Lett. 58, 493-497, 2004.
- [11] Haghi, A.K.; Akbari, M.; Phys. Stat. Sol. 204, 1830-1834, 2007.
- [12] Beachley, V.; Wen, X.; Mater. Sci. Eng. 29, 663-668, 2009.
- [13] He, J.H.; Wan, Y.Q.; Yu, J.Y.; Fibers Polym. 9, 140-142, 2008.
- [14] Yang, J.; Yao, Z.; Tang, C.; Darvell, B.W.; Zhang, H.; Pan, L.; Chen, Z.; Appl. Surf. Sci. 255, 8551-8555, 2009.
- [15] Unnithan, A.R.; Barakat, N.A.; Pichiah, P.T.; Gnanasekaran, G.; Nirmala, R.; Cha, Y.S.; Jung, C.H.; Newehy, M.E.; Kim, H.Y.; Carbohydr. Polym. 90, 1786-1793, 2012.
- [16] Sarhan, W.A.; Azzazy, H.M.; Carbohydr. Polym. 122, 135-143, 2015.
- [17] Ganesh, M.; Aziz, A.S.; Ubaidulla, U.; Hemalatha, P.; Saravanakumar, A.; Ravikumar, R.; Peng, M.M.; Choi, E.Y.; Jang, H.T.; J. Ind. Eng. Chem. 39, 127-135, 2016.
- [18] Mincheva, R.; Manolova, N.; Paneva, D.; Rashkov, I.; J. Bioact. Compat. Polym. 20, 419-435, 2005.
- [19] Ignatova, M.; Manolova, N.; Rashkov, I.; Eur. Polym. J. 43, 1609-1623, 2007.
- [20] Shalumon, K.T.; Anulekha, K.H.; Nair, S.V.; Chennazhi, K.P.; Jayakumar, R.; Int. J. Biol. Macromol. 49, 247-254, 2011.
- [21] Mansur, H.S.; Sadahira, C.M.; Souza, A.N.; Mansur, A.A.; Mater. Sci. Eng. 28, 539-548, 2008.
- [22] Jipa, I.M.; Stoica, A.; Stroescu, M.; Dobre, L.M.; Dobre, T.; Jinga, S.; Tardei, C.; Chem. Pap. 66, 138-143, 2012.
- [23] Khatua, C.; Chinya, I.; Saha, D.; Das, S.; Sen, R.; Dhar, A.; Int. J. Smart. Sens. Intell. Syst. 3, 1424-1442, 2015.
- [24] Archana, D.; Singh, B.K.; Dutta, J.; Dutta, P.K.; Carbohydr. Polym. 95, 530-539, 2013.
- [25] Holland, B.J.; Hay, J.N.; Polymer 42, 6775-6783, 2001.
- [26] Ghasemian Lemraski, E.; Yari, S.; Khajehali, E.; Sharafinia, S.; Jahangirian H.; Rafiee-Moghaddam, R.; Webster, T.J.; J. Iran. Chem. Soc. 19, 1287-1299, 2022.
- [27] Alavarse, A.C.; De Oliveira Silva, F.W.; Colque, J.T.; Da Silva, V.M.; Prieto, T.; Venancio, E.C.; Bonvent, J.J.; Mater. Sci. Eng. C, Mater. Biol. Appl. 77, 271-281, 2017.
- [28] Gasaymeh, S.S.; Radiman, S.; Heng, L.Y.; Saion, E.; Saeed, G.M.; Am. J. Appl. Sci. 7, 892-901, 2010.
- [29] Yang, T.L.; Pan, C.T.; Chen, Y.C.; Lin, L.W.; Wu, I.C.; Hung, K.H.; Kuo, S.W.; Optic. Mater. 39, 118-124, 2015.
- [30] Kowalonek, J.; Kaczmarek, H.; Eur. Polym. J. 46, 345-353, 2010.
- [31] Remya, R.R.; Rajasree, S.R.; Aranganathan, L.; Suman, T.Y.; Biotechnol. Report. 8, 110-115, 2015.
- [32] Kalpana, D.; Han, J.H.; Park, W.S.; Lee, S.M.; Wahab, R.; Lee, Y.S.; Arab J Chem. 12, 1722-1732, 2014.
- [33] Nguyen, T.H.; Kim, Y.H.; Song, H.Y.; Lee, B.T.; J. Biomed. Mater. Res. 96, 225-233, 2011.

## Preparation of double layer nanofibers base on hydrogel, silver nanoparticles, and fatty acid using electrospinning technique

Ensieh Ghasemian Lemraski<sup>1,\*</sup>, Sahar Yari<sup>2</sup>, Elaheh Khajehali<sup>3</sup>

1. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran.
2. M.Sc of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ilam University, Ilam, Iran.
3. Assistant Prof. of Food Hygiene, Department of Food Hygiene, Faculty of Veterinary Medicine, Ilam University, Ilam, Iran.

**Abstract:** Today, electrospinning method is widely used to produce nanofibers based on polymers. Poly(vinyl-alcohol) and chitosan are among the most widely used polymers in biochemistry and medicine, especially in wound healing and tissue engineering. In this project, an attempt has been made to make polymeric materials and silver nanoparticles, nanofibers with protection and antimicrobial capabilities. Electrospinning method for making bilayer nanofibers, top layer containing poly (vinyl alcohol), and chitosan containing silver nanoparticles or silver ions as antimicrobial layer, and bottom layer containing polyvinylpyrrolidone and fatty acid as layer Moisturizes the skin of injured skin. Morphology and structure of produced nanofibers were studied using various methods such as X-ray diffraction (XRD), infrared Fourier transform spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results of instrumental analysis indicate the production of polymer fibers with a diameter in the range of 200-500 nanometers, which indicates the successful production of nanofibers, and also structural analysis confirms the presence of silver nanoparticles and silver ions. The results of microbial tests show that nanofibers containing silver ions have a greater antimicrobial effect than silver nanoparticles.

**Keywords:** Silver nanoparticles, Nanofibers, Polymer, Chitosan, Fatty acid, Electrospinning