



سنتز و مشخصه‌یابی کامپوزیت الکترورسی شده پلیمر PVDF – نانوذرات طلا

اسماء السادات معتمدی^۱، فرشته حاج اسماعیل بیگی^۱، حمید میرزاده^۲ و شاداب باقری خولنجانی^۳

۱- پژوهشکده لیزر و اپتیک، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، تهران

۲- دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران

۳- دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، تهران

چکیده - در این مقاله فرآیند سنتز و مشخصه‌یابی نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلای تولید شده به روش کندوسوز لیزری مورد مطالعه قرار گرفته است. برای این منظور ابتدا محلول کلوئیدی نانوذرات طلا در محیط استون تولید شده است. سپس پلیمر PVDF با نسبت وزنی ۳۰٪ در محلول کلوئیدی حاوی نانوذرات حل شده و نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از روش الکترورسی ساخته شده است. بیناب جذب محلول کلوئیدی نانوذرات طلا، محلول پلیمری PVDF و محلول کامپوزیتی PVDF-نانوذرات طلا با استفاده از روش بیناب‌نگاری جذبی در ناحیه ماوراء بنفش-مرئی ثبت شده است. همچنین هندسه و ریخت شناسی نانوالیاف حاصله توسط روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبش گسیل میدانی و بلورینگی نانوالیاف تولید شده نیز با روش‌های پراش اشعه ایکس و تبدیل فوریه مادون قرمز بررسی شده است. نانوالیاف کامپوزیتی به‌دست آمده خاصیت پیزوالکتریسیته نشان داده که این امر استفاده از این نانوالیاف به‌عنوان داربست مهندسی بافت را امکان‌پذیر می‌سازد.

کلید واژه- الکترورسی، پلیمر PVDF، کندوسوز لیزری، نانوالیاف کامپوزیتی، نانوذرات طلا.

Synthesis and Characterization of Electrospun Composite PVDF/Au Nanoparticles

A. Motamedi^{1,2}, F. Hajiesmaeilbaigi¹, H. Mirzadeh^{2,3} and S. Bagheri Khoulenjani³

¹ Laser and Optics Research School, NSTRI, Tehran

² Department of Biomedical Engineering, AmirKabir University of Technology, Tehran

³ Department of Polymer Engineering and Color Technology, AmirKabir University of Technology, Tehran

Abstract- In this paper, the dynamics of synthesis and characterization of composite nanofibers of PVDF polymer-gold laser ablated nanoparticles have been investigated. For this purpose, at first the colloidal solution of Au nanoparticles in acetone media was prepared. Then the 30% PVDF polymer was dissolved in Au nanoparticles colloidal solution and composite nanofibers were fabricated via electrospinning method. The colloidal solution of Au nanoparticle, PVDF polymeric solution and PVDF-Au NPs composite solution have been characterized by UV-Visible spectroscopy. The morphology of the composite nanofibers was also performed with a Field Emission Scanning Electron Microscopy and the crystalline phases of composite nanofibers were analyzed by X-Ray Diffractometer and Fourier Transform Infrared methods. The obtained composite nanofibers demonstrated the piezoelectricity which makes them suitable for use as a tissue engineering scaffold.

Keywords: Au nanoparticles, Composite Nanofibers, Electrospinning, Laser Ablation, PVDF.

۱- مقدمه

SPR نانوذرات فلزی را می‌توان با ترکیب یک عنصر یا ماده دیگر با آن تغییر داد. در نتیجه، در مواد ترکیبی و کامپوزیت های دارای نانوذرات فلزی، فرکانس SPR متغیر و قابل کنترل است [۷].

تاکنون روش‌های متعددی جهت تولید نانوذرات فلزی به کار رفته است. پرتوهای لیزری و روش کندوسوز لیزری از جمله روش‌های فوق می‌باشد. در اغلب روش‌ها، کنترل توزیع ترکیب و اندازه نانوذرات فلزی برای اصلاح خواص ساختاری و سطحی ذره بسیار مشکل است. اما استفاده از لیزر و روش کندوسوز لیزری شیوه‌ای آسان جهت تولید نانوذرات فلزی، ترکیبی و آلیاژی است و قابلیت بسیاری در تنظیم و کنترل اندازه، شکل و خواص نانوذرات تولید شده دارد. همچنین از آنجایی که نانوذرات طلای تولید شده به روش شیمیایی یا سایر روش‌ها قابلیت حل شدن در محلول‌های آلی و پلیمری را ندارند و به سختی تشکیل سوسپانسیون غیرپایدار می‌دهند، لذا استفاده از نانوذرات طلای تولید شده به روش کندوسوز لیزری بهترین روش برای تهیه محلول کلوئیدی کامپوزیت پلیمر و نانوذرات طلا برای کاربردهای کوناگون می‌باشد [۸].

در این مقاله، نانوذرات طلا با روش کندوسوز لیزری تولید و با پلیمر PVDF برای آماده‌سازی محلول کلوئیدی کامپوزیتی ترکیب شده است. همچنین ساخت نانوالیاف کامپوزیت PVDF-نانوذرات طلا با استفاده از روش الکتروریسی و نیز مشخصه‌یابی ساختاری و نوری نانوالیاف گزارش شده است. برای مشخصه‌یابی نوری محلول‌های کلوئیدی از روش بیناب‌سنجی جذبی در ناحیه ماوراء بنفش-مرئی استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبش گسیل میدانی (FESEM) برای مطالعه ریخت‌شناسی، ساختار و توزیع قطر نانوالیاف مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین برای بررسی پیروالکتریسیته نانو الیاف از طیف پراش اشعه ایکس (XRD) و بیناب‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) استفاده شده است.

۲- روش آزمایش

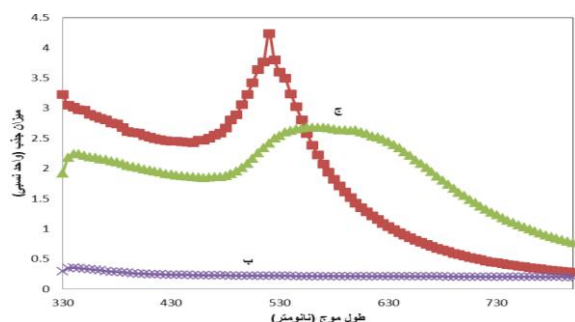
در این تحقیق ابتدا محلول کلوئیدی نانوذرات فلزی طلا با استفاده از روش کندوسوز لیزری ورقه نازک طلا در استون تولید شده است. برای این منظور ورقه طلا با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪) در استون قرار گرفته و با استفاده از هماهنگ اصلی لیزر تپی Nd:YAG با طول موج ۱۰۶۴ نانومتر کلید زده

امروزه نتایج تحقیقات گسترده در زمینه نانوفناوری بیان گر این است که مواد در مقیاس نانو نقش به‌سزایی در مهندسی بافت و تسهیل درمان با سلول‌های بنیادی دارند [۱]. از میان نانوساختارها، کاربرد نانوالیاف پلیمری و نانوالیاف کامپوزیتی پلیمر-نانوذرات فلزی جهت کاربرد در داربست‌های مهندسی بافت به‌طور فزاینده‌ای در حال افزایش است. نانوذرات فلزی در بهبود کیفیت الکتروریسی، تغییر مکان قله جذب تشدید پلاسمون سطحی (SPR) و تنظیم خواص مغناطیسی نانوالیاف بسیار مؤثرند [۲ و ۳].

مواد پیزوالکتریک موادی هستند که تغییر و اعمال فشار و یا نیروی مکانیکی باعث تغییر بار الکتریکی لحظه‌ای در آن‌ها می‌شود. خاصیت پیزوالکتریسیته اشاره به تجمع بارهایی دارد که در اثر اعمال نیروی مکانیکی به مواد خاصی ایجاد می‌شوند. مواد پیزوالکتریک خصوصاً پلیمرهای پیزوالکتریک کاربردهای گوناگونی نظیر حس‌گرها و داربست‌های مهندسی بافت دارند، زیرا می‌توانند بار موقتی را بدون نیاز به منبع انرژی خارجی یا الکتروود القا کنند [۴].

پلی وینیلیدین فلوراید (PVDF) یک ماده پلیمری نیمه کریستالی، زیست‌سازگار و پیزوالکتریک است که وقتی در شرایط دوقطبی کاملاً جهت‌گیری شده قرار گیرد، خاصیت پیزوالکتریک آن افزایش می‌یابد. همچنین PVDF می‌تواند با سایر پلیمرها کوپلیمر شده یا به‌صورت کامپوزیت با سایر مواد نظیر سرامیک‌ها یا نانوذرات فلزی و غیر فلزی ترکیب شده تا شرایط دوقطبی کامل ایجاد شده و خاصیت پیزوالکتریسیته آن بهبود یابد [۵].

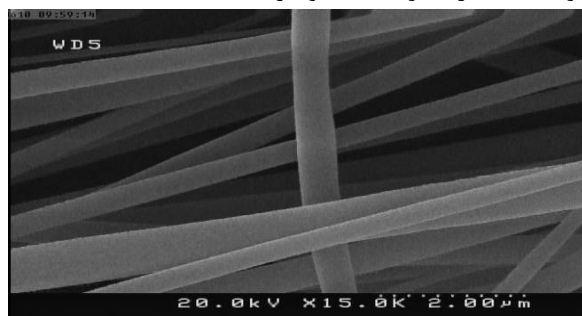
در سال‌های اخیر روش الکتروریسی برای تولید نانوالیاف با ساختارهای گوناگون با طول زیاد و قطر یکنواخت از انواع ترکیبات مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است؛ زیرا روشی ساده، سریع، مؤثر و ارزان برای تولید نانوالیاف ممتد با اعمال ولتاژ الکتریکی بالا به محلول باردار می‌باشد. نانوالیاف الکتروریسی شده به‌دلیل نسبت طول به قطر و مساحت سطحی بسیار زیاد، کاربردهای گوناگون و گسترده‌ای دارند [۶]. پلاسمون سطحی یکی از ویژگی‌های مشخصه نانوذرات فلزی می‌باشد. برای نانوذراتی مانند طلا و نقره، قله تشدید پلاسمون در ناحیه طول موج مرئی قرار دارد. مکان قله تشدید پلاسمون به اندازه ذرات و ضریب شکست محیط بستگی دارد. فرکانس



شکل ۱: بیناب جذب (الف) محلول کلونیدی نانوذرات طلا، (ب) محلول پلیمر PVDF و (ج) محلول کامپوزیت PVDF-نانوذرات طلا.

جابه‌جایی قله جذبی به سمت طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز)، به دلیل افزایش اندازه نانوذرات به دلیل حضور پلیمر تکمیل فرآیند تشکیل کامپوزیت می‌باشد. در کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا، نانوذرات طلا توسط پلیمر احاطه شده‌اند و در اثر محصورسازی کوآنومی جابه‌جایی در قله جذب رخ می‌دهد. همچنین محلول کلونیدی کامپوزیت به دست آمده به علت وجود نانوذرات طلا نسبت به محلول پلیمر تغییر رنگ می‌دهد.

تصویر ثبت شده با میکروسکوپ انتقال الکترونی روبش گسیل میدانی (FESEM) نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این تصویر مشاهده می‌شود، نمد الکتروریسی شده نانوالیاف کامپوزیتی دارای ساختار لیفی شکل یک‌نواخت بوده و هیچ دانه‌ای بر روی الیاف مشاهده نمی‌شود. از طرف دیگر ساختار نمد متخلخل بوده و این تخلخل‌ها به هم متصل می‌باشند. همچنین با استفاده از تصاویر FESEM میانگین قطر نانوالیاف تولید شده در حدود ۳۲۵ نانومتر به دست آمده است.



شکل ۲: تصویر FESEM نانوالیاف کامپوزیت PVDF-نانوذرات طلا.

الگوی پراش اشعه ایکس نانوالیاف کامپوزیت در شکل ۳ نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از الگوی XRD نشان‌دهنده تشکیل ساختار کریستالی دارای فازهای α و β می‌باشد. مقادیر 2θ مربوط به پیک‌های پراش در 18° و 20° به ترتیب مربوط به صفحات بلوری (020) و (200) مرتبط با

شده-Q فعال با پهنای تپ ۲۰ نانوثانیه و نرخ تکرار ۱۰ هرتز، جهت تهیه محلول کلونیدی نانوذرات طلا به مدت ۱۵ دقیقه با انرژی میانگین ۱۰۰ میلی‌ژول در هر تپ تحت پرتودهی قرار گرفته است [۹ و ۱۰].

سپس برای ساخت محلول پلیمری با غلظت وزنی ۳۰٪، پلیمر PVDF در حلال دی متیل استامید (DMAC) و محلول کلونیدی نانوذرات طلا در استون با نسبت حجمی برابر حل شده و به مدت دو ساعت بدون اضافه کردن هیچ‌گونه پایدارکننده و نگهدارنده‌ای در دمای 70°C سانتی‌گراد و با سرعت ۷۰۰ دور در دقیقه با استفاده از هم‌زن مغناطیسی، هم‌زده شده تا محلولی کاملاً شفاف و یک‌نواخت به دست آید. هدف از مخلوط کردن با نیروی برشی زیاد، جلوگیری از چسبیدن ذرات پلیمری به همدیگر و توده‌ای شدن آن‌هاست. نانوالیاف کامپوزیتی توسط دستگاه الکتروریسی دو نازل شامل پمپ سرنگ به منظور کنترل جریان محلول پلیمری، منبع تغذیه مستقیم با توان ایجاد اختلاف پتانسیل تا ۳۰ کیلووات، استوانه آلومینیومی چرخان به عنوان جمع کننده الیاف و سرنگ ریسنده با حجم ۵ میلی‌لیتر تولید شده است. در مرحله الکتروریسی، محلول پلیمری تهیه شده درون سرنگ ریخته شده و سوزن سرنگ به قطب مثبت متصل می‌گردد. برای داشتن خروجی ثابت و پایدار، سرنگ حاوی محلول پلیمری بر روی پمپ قرار داده شده است. آزمایش‌های الکتروریسی در شرایط بهینه‌سازی شده شامل ولتاژ ۱۵ کیلووات، فاصله نوک سوزن تا صفحه هدف ۱۸ سانتی‌متر، سرعت تغذیه ۰/۵ میلی‌لیتر بر ساعت و به مدت دو ساعت انجام شده است.

۳- نتایج تجربی و بحث

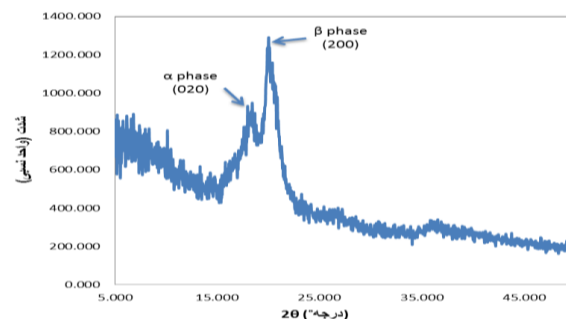
بیناب جذبی نانوذرات طلا تولید شده در استون، محلول پلیمری PVDF و محلول کامپوزیتی پلیمر PVDF-نانوذرات طلا در شکل ۱ نشان داده شده است. قله جذب تشدید پلاسمون سطح نانوذرات طلا در ۵۲۰ نانومتر و لبه جذب محلول پلیمری PVDF در ناحیه ۳۳۵ نانومتر با شدت کم قرار دارد. پس از مخلوط کردن محلول کلونیدی نانوذرات طلا و پلیمر و تشکیل کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا، قله جذب تشدید پلاسمون سطح نانوذرات به ۵۶۵ نانومتر جابه‌جایی قرمز پیدا کرده است. همچنین شدت قله جذب نانوذرات طلا کاهش یافته است.

جذب تشدید پلاسمون سطح در این نانوکامپوزیت نسبت به نانوذرات طلا جابه‌جایی قرمز داشته و یک قله در ناحیه ۵۶۰ نانومتر نشان می‌دهد و همچنین پهنای آن افزایش و شدت نیز کاهش یافته است. ساختار تخلخل‌ها و توزیع اندازه قطر نانوالیاف کامپوزیتی حاصله با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبش گسیل میدانی FESEM بررسی شده است. تصاویر FESEM نشان دهنده این است که نمد الکترورسی شده نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا دارای الیاف بهم پیوسته بدون گره و ساختار متخلخل بوده و میانگین قطر نانوالیاف تولید شده در حدود ۳۲۵ نانومتر به‌دست آمده است. همچنین نمودار XRD و بیناب FTIR نشان‌دهنده وجود فاز β و بیان گر خاصیت پیزوالکتریسته ساختار نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا می‌باشد که این امر امکان استفاده از این نانوالیاف به‌عنوان داربست مهندسی بافت را میسر می‌سازد.

مراجع

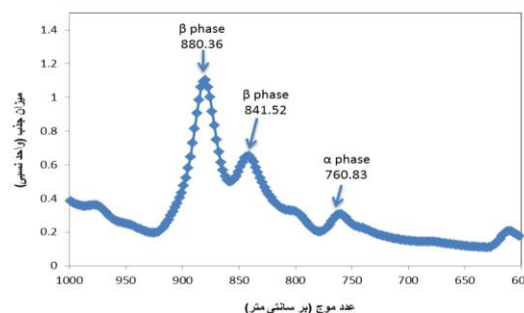
- [1] M. Wang, Z. Li, H. Qiao, L. Chen, Y. Fan, *Effect of Gold/Fe₃O₄ nanoparticles on biocompatibility and neural differentiation of rat olfactory bulb neural stem cells*, J. Nanomater. 1-7, (2013).
- [2] T. Pal, A. Pal, S. Panigrahi, *Nanotechnology in Biology and Medicine Methods: Methods. Devices. And Applications*, Chapter 8, Edited by Tuan Vo-Dinh, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- [3] Toshima, N., et al. 1992. J Phys Chem 96:9926.
- [4] A. Manbachi and R.S.C. Cobbold, *Development and Application of Piezoelectric Materials for Ultrasound Generation and Detection*. Ultrasound 19 (4), 187-196 (2011).
- [5] E. Guzman, J. Cugnioni, T. Gmür, *Survivability of integrated PVDF film sensors to accelerated ageing conditions in aeronautical/aerospace structures*. Smart Mater Struct 22, (2013).
- [6] Q. Pham, U. Sharma, A. Mikos, *Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review*, Tissue Eng, 12(5): 1197-1211 (2006).
- [7] S. Link, M. A. El-Sayed, *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. J. Phys. Chem. B 103, 8410 (1999).
- [8] A.E. Deniz, H.A. Vural, T. Uyar, *Gold nanoparticle/polymer nanofibrous composites by laser ablation and electrospinning*, Mater. Lett. 65, 2941-2943, (2011).
- [9] F. Hajiesmaeilbaigi, A. Motamedi, and M. Ruzbehani, *Synthesis and Characterization of Composite Au/TiO₂ Nanoparticles by Laser Irradiation*, Laser Physics Vol. 20 No. 2 (2010).
- [10] F. Hajiesmaeilbaigi and A. Motamedi, *Synthesis of Au/Ag alloy nanoparticles by Nd: YAG laser irradiation*, Laser Phys. Lett. 4, No. 2, 133-137 (2007).
- [11] P.K. Mahato, A. Seal, S. Garain, *Effect of fabrication technique on the crystalline phase and electrical properties of PVDF films*, Mater. Sci. Pol. 33, 157-162 (2015).
- [12] S. Devikala, P. Kamaraj, *Preparation, Characterization, Thermal and Electrical Conductivity Properties of PVDF Composites*, J. Sci. Res. Publ. 3, 1-3 (2013).

فازهای α و β ساختار پیزوالکتریک نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا می‌باشد. الگوی به‌دست آمده نشان می‌دهد که شدت فاز β که مشخصه پیزوالکتریسته ساختار نانوالیاف می‌باشد بیشتر از فاز α می‌باشد [۱۱].



شکل ۳: الگوی XRD نانوالیاف کامپوزیت PVDF-نانوذرات طلا.

بیناب عبوری تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) مربوط به نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا در شکل ۴ نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده در ۸۸۰/۳۶ بر سانتی‌متر و ۸۴۱/۵۲ بر سانتی‌متر مربوط به حضور فاز β و قله موجود در ۷۶۰/۸۳ بر سانتی‌متر وابسته به فاز α در ساختار نانوالیاف کامپوزیتی می‌باشد [۱۲].



شکل ۴: بیناب FTIR نانوالیاف کامپوزیت PVDF-نانوذرات طلا.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرآیند ساخت نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا بررسی شده است. برای این منظور نانوذرات طلا به روش کندوسوز لیزری در استون تولید و سپس با پلیمر PVDF ترکیب شده و بدون اضافه کردن هیچ پایدارکننده و نگهدارنده‌ای محلول کامپوزیتی یکنواخت و پایداری به‌دست آمده است. نانوالیاف کامپوزیت پلیمر PVDF-نانوذرات طلا نیز با استفاده از روش الکترورسی محلول کامپوزیتی حاصله ساخته شده است. محلول‌های کلئید نانوذرات طلا، پلیمری و کامپوزیتی به‌دست آمده با روش بیناب‌نگاری جذبی UV-Visible مشخصه‌یابی شده است. قله