

ترریسی الیاف آمیخته فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶

Wet Spun Blend Fibers of Silk Fibroin and Polyamide 6

آرزو محمودانی، مهدی نوری*

رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی، صندوق پستی ۳۷۵۶

دریافت: ۸۴/۱۰/۲، پذیرش: ۸۵/۲/۱۲

چکیده

در این پژوهش، محلول قابل ریسنجی از آمیخته فیبروئین ابریشم بازیابی شده و پلی آمید ۶ در فرمیک اسید تهیه شده است. خواص مکانیکی فیلم و الیاف تهیه شده از آمیخته این دو پلیمر در نسبتهای مختلف اختلاط مطالعه شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش مقدار فیبروئین در آمیخته، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی الیاف تهیه شده کاهش می یابد. اما، می توان الیاف با خواص نسبتاً مناسبی تا ۳۰ درصد فیبروئین در آمیخته با پلی آمید ۶ تهیه کرد. تصاویر حاصل از میکروسکوپی الکترون پویشی الیاف تهیه شده، سطح مقطع نزدیک به دایره را برای این الیاف نشان می دهد. ساختار فیبروئین ابریشم در آمیخته به وسیله طیف سنجی FTIR بررسی شده است.

واژه های کلیدی

فیبروئین، پلی آمید ۶،
ترریسی، الیاف
طیف سنجی FTIR

مقدمه

در پزشکی، امروزه فیبروئین و سربسین ابریشم به دلیل خواص زیست سازگاری، نفوذ پذیری خوب اکسیژن و بخار آب و قابل تجزیه بودن در طبیعت به عنوان ترکیبی مناسب برای محیط زیست مورد توجه قرار گرفته اند [۱،۲]. ابریشم بدست آمده از کرم ابریشم پروتئینی طبیعی شامل

الیاف طبیعی شامل پشم، پنبه و ابریشم به عنوان الیاف سازگار با محیط زیست شناخته شده اند. در این میان ابریشم به عنوان یکی از اولین مواد مورد استفاده در کاربردهای پزشکی شناخته شده است. علاوه بر کاربردهای ابریشم در صنایع نساجی و استفاده از آن به عنوان نخ بخیه

Key Words

fibroin, polyamide 6,
wet spinning, fibers
FTIR spectrometry

مطالعه شده است. تصور بر این است که وارد کردن فیبروئین به داخل ساختار الیاف پلی آمید به تهیه الیاف با کارایی بهتر کمک می کند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از چپس پلی آمید ۶ محصول شرکت الیاف، نخ ابریشم محصول شرکت ابریشم گیلان تهیه شده از ابریشم هبیرید ۲، فرمیک اسید، کلسیم کلرید، اتانول و سدیم هیدروکسید نوع آزمایشگاهی استفاده شد.

دستگاهها

در این پژوهش، ضخامت سنج رقمی مدل MO34A، میکروسکوپ نوری Nikon مدل FXA ساخت ژاپن، استحکام سنج Shirley، طیف سنج FTIR مدل Magna560 و میکروسکوپ الکترونی Philips مدل XLC بکار گرفته شد.

روشها

برای صمغ گیری از نخهای ابریشمی و جداسازی سرسین از سطح الیاف ابریشم، مقدار ۱۰ g از نخهای ابریشم نگهداری شده داخل خشکانه دارای سلیکاژل در ۴۰۰ mL محلول ۲g/L سدیم کربنات قرار گرفته و صمغ گیری در دمای جوش (۹۶°C) به مدت ۳۰ min انجام شده است. طی این مدت ضمن همزدن محلول و نخها برای ثابت نگهداشتن غلظت، آب گرم به محلول صمغ گیری اضافه شد. در انتها نخهای صمغ گیری شده خارج و پس از شستشو با آب فراوان در دمای ۵۰°C خشک شدند، سپس داخل خشکانه دارای سلیکاژل قرار گرفتند. پس از ۲۴ h نخهای صمغ گیری شده توزین و مقدار صمغ جدا شده از نخها به این روش ۲۱ درصد محاسبه شد.

تهیه محلول ابریشم

نخهای ابریشم صمغ گیری شده به وسیله محلول آب - اتانول - کلسیم کلرید با نسبت مولی ۱:۲:۸ در دمای ۵۰±۸°C حل شدند تا محلول ۶ درصد (w/w) ابریشم بدست آید. محلول بدست آمده در کیسه دیالیز (Mwco = ۲۵۰۰۰) قرار گرفته، عمل دیالیز به مدت ۲۴ h در ۱۰۰۰ mL آب مقطر انجام شد. به کمک دیالیز ناخالصیهای موجود مثل اتانول، یونهای کلسیم و زنجیرهای فیبروئین با وزن مولکولی کم از محلول تهیه شده از ابریشم جدا شد. محلول ابریشم دیالیز شده در دمای ۵۰°C به مدت ۲۴ h خشک

پروتئینهای فیبروئین و سرسین است [۳]. فیبروئین ابریشم به عنوان عضوی از گروه پلی آمیدها (مشابه پلی آمید ۲) زیست پلیمری مهم با ساختار خطی است که اسید آمینه های اصلی تشکیل دهنده آن گلیسین، آلانین و سرین هستند [۳]. الیاف ابریشم طبیعی به دلیل ساختار صفحه ای β در زنجیرهای پروتئینی از محکمترین الیاف طبیعی به شمار می رود. اما، فیلم حاصل از فیبروئین ابریشم که در آن زنجیرهای پروتئینی به شکل حلقه ای هستند حالت شکننده دارد [۴]. آمیختن فیبروئین بازیابی شده با دیگر پلیمرها مثل کیتوسان و سلولوز برای غلبه بر این مشکل بررسی شده است، الیاف آمیخته فیبروئین ابریشم - کیتین [۵]، فیبروئین ابریشم - کیتوسان [۶، ۷] و فیبروئین ابریشم - سلولوز [۸] به عنوان زیست الیاف تهیه و مطالعه شده اند. تهیه الیاف از فیبروئین بازیابی شده ابریشم به روش تر رسی نیز به دلیل کاربردهای آن در زیست فناوری مورد توجه قرار گرفته، اثر شرایط انعقاد بر خواص الیاف تهیه شده ارزیابی شده است [۹].

پس از تهیه پلی آمید در دهه ۴۰ میلادی، الیاف پلی آمید به عنوان یکی از مهمترین الیاف مصنوعی در صنایع نساجی مورد توجه بوده است. این توجه به دلیل سادگی تهیه پلی آمید و خواص مکانیکی مطلوب الیاف آن بوده است. اما، با وجود استقبال فراوان از الیاف پلی آمید، این الیاف مانند دیگر الیاف مصنوعی دارای ضعفهایی از جمله کم بودن جذب رطوبت، عدم سازگاری با محیط زیست و بدن و نگهداری الکتروسیسته ساکن هستند. تلاشهای گسترده ای برای بهبود خواص نامطلوب الیاف مصنوعی انجام شده است. خصوصیات عملکردی برخی از الیاف مصنوعی با پوشش دهی آنها با پلیمرهای طبیعی مثل کیتوسان و سرسین بهبود می یابد. در این راستا الیاف پلی استر بهبود یافته به وسیله سرسین ابریشم به منظور افزایش خواص آبدوستی الیاف پلی استر مورد توجه قرار گرفته است [۲]. اگر چه الیاف پلی آمید به روش مذاب رسی تهیه می شوند. اما، در پژوهشی تهیه الیاف پلی آمید ۶ به روش تر رسی گزارش شده است [۱۰].

خواص فیلم حاصل از آمیخته پلی آمید ۶۶ و فیبروئین ابریشم به تازگی بررسی شده است [۴]. نتایج این بررسی نشان می دهد که از آمیخته فیبروئین و پلی آمید ۶۶ در فرمیک اسید می توان فیلمی با خواص مناسبی تهیه کرد، به دلیل برهمکنش قوی زنجیرهای پلیمری پلی آمید و فیبروئین ابریشم اختلاط دو پلیمر در نسبتهای مناسب امکان پذیر است. نتایج نشان می دهد که در درصدهای کم فیبروئین ابریشم در آمیخته با پلی آمید ۶۶ امکان تبلور همزمان زنجیرهای پروتئینی فیبروئین ابریشم با زنجیرهای پلیمری پلی آمید ۶۶ وجود دارد.

در این پژوهش، تهیه الیاف از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین بازیابی شده ابریشم به روش تر رسی و برخی خواص الیاف بدست آمده

فرض شد) و R شعاع لیف است. قطر تعیین شده میانگین ۲۰ اندازه گیری از نقاط مختلف الیاف است، میانگین ۱۰ اندازه گیری برای استحکام الیاف گزارش شد. استحکام فیلمها پس از تهیه نمونه‌هایی با ابعاد $20 \times 5 \text{ mm}^2$ از فیلمهایی با قطر مشخص، به کمک استحکام سنج با فاصله فکهای ۱۰ mm معین شد و میانگین ۳ اندازه گیری گزارش شد. طیفهای FTIR با استفاده از قرص KBr بدست آمد.

نتایج و بحث

شکل ۱ ویژگی ظاهری فیلمهای تهیه شده از آمیخته ۱۰:۹۰ پلی آمید ۶ - فیبروئین را که به وسیله استون، متانول، محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد و آب منعقد شده‌اند، نشان می‌دهد. همان طور که در شکل نشان داده شده است استون و متانول به دلیل سرعت نفوذ زیاد منعقدکننده‌های مناسبی برای آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین نیستند. از این رو، فیلم تهیه شده با این منعقدکننده‌ها بسیار ترد و شکننده و فاقد استحکام و خواص فیزیکی مطلوب است، پس از خشک شدن به شکل پودر در می‌آید و انعطاف پذیری لازم را نخواهد داشت. محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد منعقد کننده متوسطی است و فیلم تهیه شده از آن خواص مکانیکی مناسبی دارد. اما، خواص مکانیکی این فیلمها ضعیفتر از خواص مکانیکی فیلمهای تهیه شده با منعقدکننده آب است. بررسی شکل ظاهری فیلم تهیه شده در اثر انعقاد با محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد (شکل ۱ الف)) نشان دهنده وجود منافذ و حفره‌هایی در سطح فیلم تهیه شده است که در نهایت باعث کاهش استحکام فیلم تهیه شده می‌شود.

آب مناسبترین منعقدکننده برای آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم است. فیلمهای تهیه شده پس از انعقاد با آب کمترین ضخامت و بیشترین استحکام، یکنواختی و صافی سطح را دارند و تقریباً هیچ حفره‌ای روی فیلمهای منعقد شده با آب مشاهده نشد.

در جدول ۱ ضخامت فیلمهای تهیه شده از نسبتهای مختلف پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم پس از انعقاد با آب و محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد درج شده است. شکلهای ۲ و ۳ نیز مقادیر استحکام و ازدیاد طول تا پارگی فیلمهای تهیه شده را نشان می‌دهد. نتایج جدول ۱ و شکلهای ۲ و ۳ نشان می‌دهد که فیلمهای تهیه شده به وسیله منعقدکننده آب ضخامت کمتر، استحکام و ازدیاد طول بیشتری نسبت به فیلمهای تهیه شده با محلول سدیم هیدروکسید دارند. این استحکام بیشتر اگر چه ممکن است به دلیل تفاوت در ساختار داخلی فیلمهای تهیه شده و نحوه

شد. در نهایت محلول ۱۰ درصد (w/w) فیبروئین ابریشم در اسید فرمیک در دمای محیط تهیه شد.

تهیه محلول پلی آمید ۶ و آمیخته پلی آمید ۶ با فیبروئین

چپسهای پلی آمید ۶ در دمای 60°C در فرمیک اسید غلیظ حل شدند تا محلول ۲۰ درصد (w/w) پلی آمید در اسید فرمیک بدست آید. با افزودن محلول ۱۰ درصد فیبروئین در فرمیک اسید به محلول پلی آمید تهیه شده با نسبتهای متفاوت، آمیخته‌هایی با نسبتهای فیبروئین - پلی آمید برابر ۱۰:۹۰، ۱۰:۹۵، ۱۰:۹۰، ۱۵:۸۵ و ۳۰:۷۰ تهیه شد. آمیخته‌های تهیه شده کاملاً یکنواخت و پس از ۱ h برای تهیه الیاف آماده بودند.

تهیه فیلم و الیاف

برای تهیه فیلم از آمیخته‌های تهیه شده، مقدار ۲ g از آمیخته پلی آمید - فیبروئین با درصد اختلاط مشخص داخل ظرف شیشه‌ای مسطح به طور کامل پخش شد. سپس، بازیابی فیلم با افزایش تدریجی آب مقطر، محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد، استون یا متانول به داخل ظرف انجام شد. پس از اطمینان از بازیابی کامل (زمان حدود ۱ h) مایع منعقد کننده خارج و فیلم تهیه شده در دمای 50°C خشک شد. پس از بازیابی فیلم با محلول سدیم هیدروکسید برای جلوگیری از آسیب دیدن فیبروئین به وسیله سدیم هیدروکسید در مرحله خشک شدن، فیلم تهیه شده با آب مقطر شسته و سپس خشک شد.

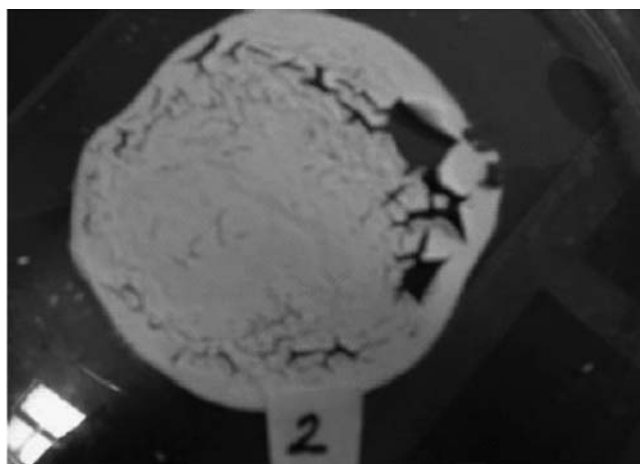
برای تهیه الیاف از آمیخته‌های تهیه شده، مقداری از آمیخته پس از قرار گرفتن داخل سرنگی شیشه‌ای با قطر دهانه خروجی ۰/۳ mm به وسیله دستگاه خودکار با سرعت ۱ ml/h به داخل حمام انعقاد آب تزریق شد. سپس تک رشته تشکیل شده پس از عبور از داخل آب به وسیله پیچنده جمع شد. بدین ترتیب، الیاف مداوم در یک مرحله و بدون اعمال کشش تهیه شد.

شناسایی

ضخامت فیلمهای تهیه شده به وسیله ضخامت سنج با دقت ۰/۱ mm معین شد. قطر الیاف تهیه شده به وسیله میکروسکوپ نوری مجهز به چشمی مدرج با بزرگنمایی ۲۰۰ بدست آمد و با استفاده از معادله (۱) به دنیر (وزن ۹۰۰۰ متر از لیف) تبدیل شد:

$$\text{den} = 9 \times 10^5 \rho \pi R^2 \quad (1)$$

که در این معادله ρ چگالی الیاف (مقدار $1/4 \text{ g/cm}^3$ چگالی پلی آمید ۶



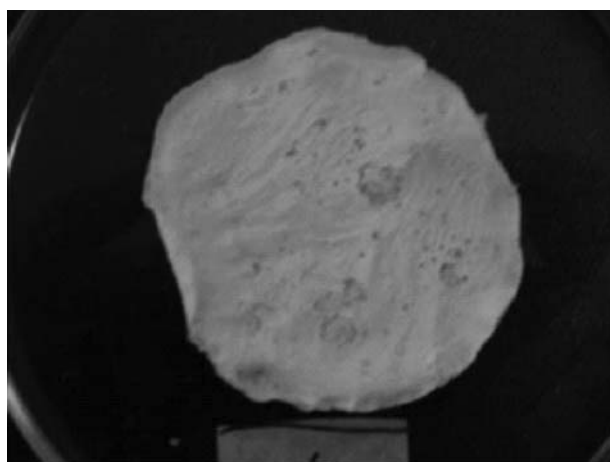
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

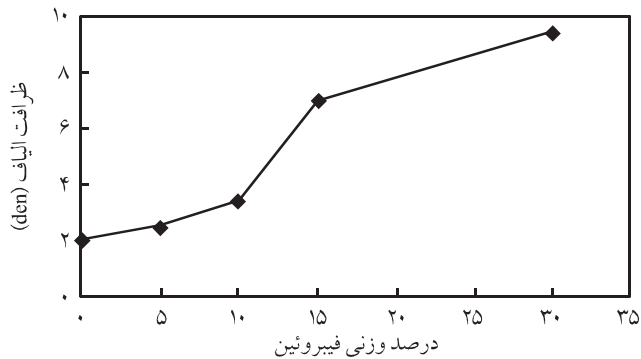
شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی نوری فیلمهای تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبت ۱۰:۹۰ پس از بازیابی به وسیله: (الف) آب، (ب) محلول سدیم هیدروکسید ۱۰ درصد، (ج) متانول و (د) استون.

کمتر بودن نقص و وجود نقاط ضعیف در فیلمهای تهیه شده در شرایط انعقاد مختلف نسبت داد. همچنین، مشاهده می شود که با افزایش درصد

قرارگیری زنجیرهای پلیمری پلی آمید و فیبروئین باشد. اما، با توجه به شکل ۱ و ظاهر فیلمهای تهیه شده، استحکام بیشتر آنها را می توان به

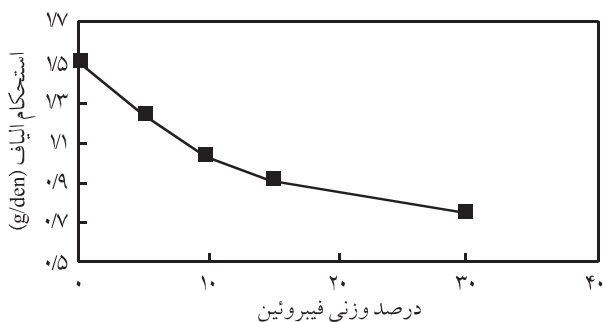
جدول ۱ ضخامت و خواص فیزیکی فیلمهای تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبتهای متفاوت اختلاط پس از بازیابی به وسیله آب و محلول سدیم هیدروکسید (حدود اطمینان ۹۵ درصد گزارش شده است).

۳۰ : ۷۰		۱۵ : ۸۵		۱۰ : ۹۰		۵ : ۹۵		نسبت پلی آمید - فیبروئین
سدیم هیدروکسید ۱۰٪	آب	سدیم هیدروکسید ۱۰٪	آب	سدیم هیدروکسید ۱۰٪	آب	سدیم هیدروکسید ۱۰٪	آب	منعقد کننده
$1/3 \pm 0/38$	$0/37 \pm 0/09$	$0/62 \pm 0/30$	$0/06 \pm 0/01$	$0/67 \pm 0/26$	$0/03 \pm 0/02$	$0/73 \pm 0/18$	$0/08 \pm 0/02$	ضخامت (mm)
$0/13 \pm 0/11$	$1/16 \pm 0/23$	$0/58 \pm 0/19$	$1/4 \pm 0/16$	$0/8 \pm 0/28$	$2/29 \pm 0/42$	$0/91 \pm 0/21$	$2/84 \pm 0/53$	استحکام (MPa)
$6/7 \pm 2/7$	$13/6 \pm 3/64$	$8/39 \pm 3/3$	$20/4 \pm 5/1$	$9/7 \pm 3/1$	$24/1 \pm 5/6$	$17/4 \pm 7/2$	$27/3 \pm 6/2$	ازدیاد طول نسبی (%)

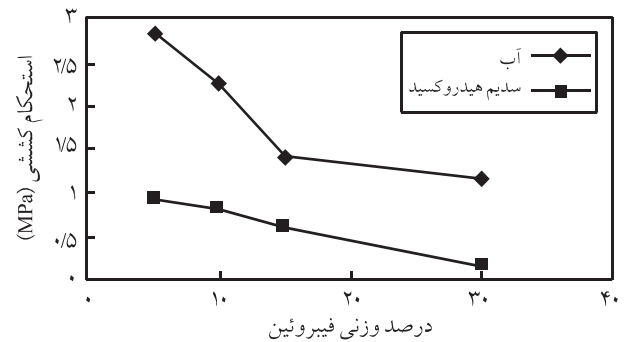


شکل ۴ ظرافت الیاف تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبتهای متفاوت اختلاط.

آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین طی فرایند تولید الیاف است. شکلهای ۵ و ۶ استحکام و ازدیاد طول تا پارگی الیاف تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین را در درصدهای مختلف فیبروئین در آمیخته نشان می دهد. مطابق نتایج این شکلهای با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته استحکام الیاف تهیه شده کاهش می یابد. اما، از آمیخته ۳۰ درصد فیبروئین در پلی آمید ۶ می توان الیافی با استحکام نسبتاً مناسب تهیه کرد به طوری که الیاف بدست آمده از این آمیخته نیمی از استحکام الیاف تهیه شده از پلی آمید ۶ به روش ترریسی را داراست. بنابراین، با کنترل بیشتر فرایند تولید الیاف و اعمال کشش در مرحله ریسندگی و پس از ریسندگی می توان به الیافی با استحکام بیشتر دست یافت. نتایج اندازه گیری ازدیاد طول تا پارگی الیاف تهیه شده نشان می دهد که اگرچه با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته، ازدیاد طول تا پارگی الیاف کاهش می یابد. اما، الیاف تهیه شده از ازدیاد طول بیشتری دارند و لازم است تا الیاف تهیه شده در عملیات کشش تکمیلی قرار گیرند. عملیات کشش منجر به تولید الیافی با خواص مکانیکی بهتر می شود.



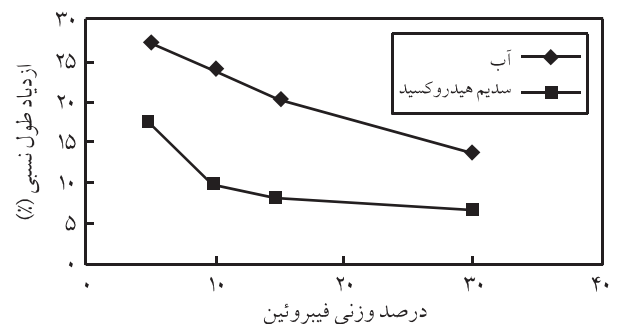
شکل ۵ استحکام کششی الیاف تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبتهای متفاوت اختلاط.



شکل ۶ استحکام کششی فیلمهای تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبتهای متفاوت اختلاط پس از بازیابی به وسیله آب و سدیم هیدروکسید.

فیبروئین در آمیخته خواص مکانیکی فیلمهای تهیه شده تضعیف شده، مقدار استحکام و ازدیاد طول فیلمها کاهش می یابد. بررسیها نشان می دهد که با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته با پلی آمید ۶ قابلیت تبلور پلی آمید کاهش می یابد. اگر چه ایجاد فاز جدید بلوری با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته با پلی آمید ۶ گزارش شده است [۴]، اما به نظر می رسد که کاهش استحکام فیلم تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته به کاهش بلورینگی فیلمهای تهیه شده مربوط باشد.

با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی خواص فیلمهای تهیه شده، با استفاده از حمام انعقاد آب الیاف تک رشته ای از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین در درصدهای متفاوت اختلاط تهیه شد. شکل ۴ ظرافت الیاف تهیه شده را از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین نشان می دهد. نتایج این شکل نشان دهنده افزایش نمره الیاف و کاهش ظرافت الیاف تهیه شده است. کاهش ظرافت الیاف تهیه شده با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته نشان دهنده کاهش قابلیت ریسندگی و کاهش کشش پذیری



شکل ۷ ازدیاد طول فیلمهای تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبتهای متفاوت اختلاط پس از بازیابی به وسیله آب و سدیم هیدروکسید.

آمیخته با درصدهای زیاد فیبروئین است. در آمیخته فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶۶ با نسبت اختلاط ۵۰/۵۰ جدایی فاز مشاهده شده است [۴]. بنابراین، به نظر می‌رسد که در درصدهای بیشتر فیبروئین در آمیخته امکان تهیه دوپ مناسب ریسندگی و تولید الیاف وجود نداشته باشد.

طیف سنجی FTIR

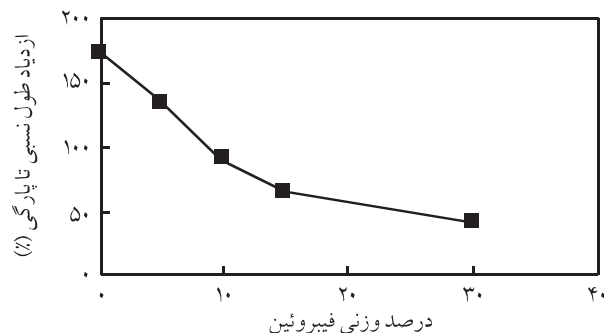
به منظور بررسی نحوه قرارگیری زنجیرهای فیبروئین ابریشم در الیاف، طیفهای FTIR الیاف تهیه شده با طیف FTIR پلی آمید ۶ و فیبروئین خالص ابریشم مقایسه شده است. شکل ۷ طیفهای FTIR الیاف پلی آمید تهیه شده به روش تربسی، فیبروئین ابریشم بازیابی شده به وسیله آب و بازیابی شده در اثر تبخیر فرمیک اسید در دمای 50°C و طیفهای الیاف تهیه شده از آمیخته ۵ و ۳۰ درصد فیبروئین را در پلی آمید ۶ نشان می‌دهد.

فیبروئین ابریشم دارای سه نوع ساختار صفحه‌ای β ، فبری α و حلقوی است که بوجود آمدن این ساختارها بستگی به روش تهیه و بازیابی فیبروئین دارد. هر کدام از این ساختارها دارای پیوندهایی با جذب مشخص در طیف FTIR هستند. پیکهای جذب در 1265 ، 700 ، 1530 و 1630 cm^{-1} مربوط به ساختار β فیبروئین ابریشم است، در حالی که پیکهای جذب در 1235 ، 650 ، 1540 و 1660 cm^{-1} مربوط به ساختار α و حلقوی فیبروئین ابریشم است [۱۱، ۱۲].

در شکل ۷ پیکهای جذب در 1237 ، 629 ، 1535 و 1650 cm^{-1} برای فیبروئین بازیابی شده با آب نشان داده شده است که مربوط به ساختار α فیبروئین ابریشم است، در حالی که فیلم فیبروئین بازیابی شده به وسیله تبخیر فرمیک اسید دارای پیکهای جذبی پهن در 630 ، 697 ، 1240 و 1690 cm^{-1} است که وجود ترکیبی از ساختار α و β را برای فیبروئین ابریشم بازیابی نشان می‌دهد.

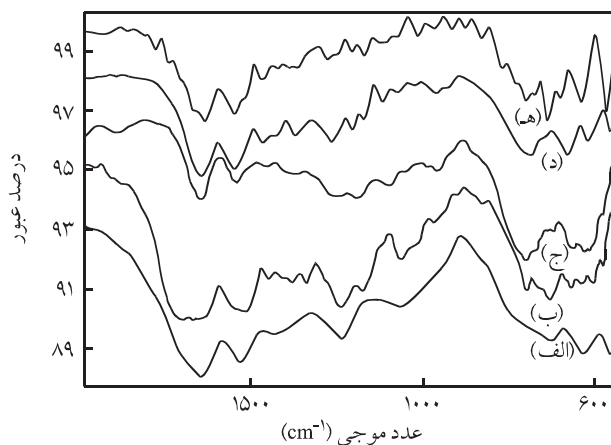
الیاف پلی آمید تهیه شده به روش تربسی دارای پیکهای جذب در 1265 ، 700 ، 1539 و 1645 cm^{-1} است [۱۳]. الیاف تهیه شده از آمیخته ۵ درصد فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶ پیکهای جذب بسیار شبیه به الیاف پلی آمید دارد که این موضوع به دلیل کم بودن مقدار فیبروئین در آمیخته است. اما، وجود پیک ضعیف در 640 cm^{-1} می‌تواند نشان دهنده ساختار α و β برای فیبروئین باشد. در الیاف دارای ۳۰ درصد فیبروئین در آمیخته وجود پیکهای جذبی در 640 ، 1540 و 1650 cm^{-1} مربوط به ساختار α فیبروئین ابریشم در آمیخته با پلی آمید ۶ است. ساختار α فیبروئین ابریشم در آمیخته در کم شدن استحکام الیاف مؤثر است.

شکل ۸ تصویر SEM سطح مقطع عرضی الیاف تهیه شده را از آمیخته ۷۰ درصد پلی آمید ۶ و ۳۰ درصد فیبروئین ابریشم نشان می‌دهد. الیاف تهیه شده دارای سطح مقطع نزدیک به دایره‌اند. این نوع سطح مقطع در



شکل ۶ ازدیاد طول تا پارگی الیاف تهیه شده از آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین با نسبت‌های متفاوت اختلاط.

تهیه الیاف از آمیخته بیش از ۳۰ درصد فیبروئین با پلی آمید ۶ امکان‌پذیر نیست. نتایج بررسی سایر پژوهشگران در این زمینه نشان می‌دهد [۴] که فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶ همزمان متبلور می‌شوند و ترکیبی خاص از برهمکنش شدید این دو پلیمر ایجاد می‌شود. طیفهای حاصل از پراش پرتو X آمیخته پلی آمید ۶۶ و فیبروئین ابریشم نشان می‌دهد که در غلظتهای ۱۰ تا ۳۰ درصد فیبروئین در آمیخته، پلی آمید ۶۶ به سادگی به شکل سه شیب (triclinic) متبلور می‌شود. اما، با افزایش مقدار فیبروئین به ۵۰ درصد پیک تبلور مشخصی در آمیخته مشاهده نشده است. طیفهای پراش پرتو X آمیخته ۷۰ و ۹۰ درصد فیبروئین با پلی آمید و فیبروئین ۱۰۰ درصد نشان دهنده ترکیب بدون بلور و بی شکل است که این موضوع نشان دهنده جلوگیری فیبروئین از متبلور شدن پلی آمید در

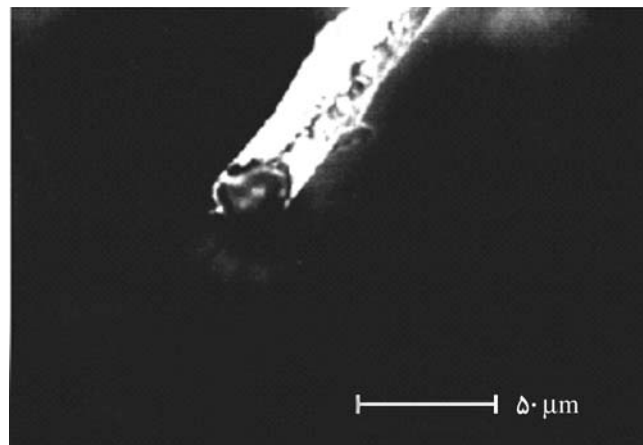


شکل ۷ طیفهای FTIR: (الف) فیبروئین ابریشم بازیابی شده با آب، (ب) فیبروئین ابریشم بازیابی شده در اثر تبخیر فرمیک اسید، (ج) پلی آمید ۶، (د) الیاف آمیخته ۵ درصد فیبروئین در پلی آمید ۶ و (ه) الیاف آمیخته ۳۰ درصد فیبروئین در پلی آمید ۶.

ابریشم در فرمیک اسید، انحلال پذیری پلی آمید ۶ در فرمیک اسید و مشابه بودن ساختار فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶ به نظر می رسد که فیبروئین ابریشم با توجه به خواص زیستی منحصر به فرد بتواند برای بهبود خواص پلی آمید ۶ استفاده شود. یکی از عوامل مؤثر در بهبود کیفیت الیاف تهیه شده به روش ترریسی حمام انعقاد است. خواص فیلمهای تهیه شده از آمیخته فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶ که به وسیله منعقدکننده های مختلف بازیابی شده اند، نشان می دهد که آب می تواند منعقد کننده ای مناسب برای آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم باشد. بررسی انجام شده روی آمیخته پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم در نسبت اختلاط ۵ تا ۳۰ درصد فیبروئین ابریشم نشان می دهد که از این آمیخته می توان در تهیه الیاف به روش ترریسی استفاده کرد. الیاف تهیه شده دارای سطح مقطع نزدیک به دایره اند، طیفهای FTIR بدست آمده از این الیاف نشان می دهد که فیبروئین ابریشم در آمیخته به شکل ساختار α وجود دارد. با توجه به خواص مکانیکی الیاف بدست آمده اگر چه با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته خواص مکانیکی الیاف ضعیفتر می شود. اما، می توان از آمیخته فیبروئین ابریشم و پلی آمید ۶ الیافی با خواص نسبتاً مناسب بدست آورد. کم شدن استحکام الیاف تهیه شده با افزایش درصد فیبروئین در آمیخته به دلیل کاهش درصد بلورینگی پلی آمید ۶ یا وجود نقص ساختاری در الیاف تهیه شده است. الیاف تهیه شده از دیاد طول تا پارگی زیادی دارند و این موضوع نشان می دهد که امکان کشش بیشتر در فرایند ترریسی یا پس از مرحله ترریسی روی این الیاف وجود دارد. با اعمال کشش بیشتر به الیاف تهیه شده از این آمیخته می توان الیافی با خواص مکانیکی بهتر تهیه کرد. با توجه به تشابه ساختاری پلی آمید ۶ و فیبروئین ابریشم امکان برهمکنش بین زنجیرهای پلی آمید و فیبروئین ابریشم و ایجاد ساختار متبلور جدید در این آمیخته طی فرایند ترریسی وجود دارد. از آنجا که وجود ساختار متبلور β در فیبروئین ابریشم یا ساختار متبلور جدید در آمیخته با پلی آمید ۶ به تهیه الیاف با خواص بهتر کمک می کند، بررسی اثر شرایط انعقاد در حمام ریسندهی بر ساختار الیاف تهیه شده جالب توجه به نظر می رسد.

مراجع

- Altman G., Diaz F., Jakuba C., Calabro T., Horan R., Chen J., Lu H., Richard J. and Kaplan D., Silk Based Biomaterials, *Biomaterials*, **24**, 401-416, 2003.
- Zhang Y., Application of Natural Silk Protein Sericin in Biomaterials, *Biotechnol. Adv.*, **20**, 91-100, 2002.
- Nobomasa H., *Structure of Silk Yarn, Part B: Chemical Structure and Processing of Silk Yarn*, Science, USA, 5, 2000.
- Liu Y., Shao Z., Zhou P. and Chen X., Thermal and Crystalline Behaviour of Silk Fibroin/Nylon 66 Blend Films, *Polymer*, **45**, 7705-7710, 2004.



شکل ۸ تصویر SEM تهیه شده از الیاف آمیخته ۳۰ درصد فیبروئین در پلی آمید ۶.

الیاف تهیه شده نشان دهنده نزدیک بودن سرعت خروج حلال از داخل الیاف و سرعت نفوذ ضد حلال به داخل الیاف طی فرایند ترریسی است. سطح مقطع ناهموار الیاف تهیه شده که در تصویر SEM مشاهده می شود به دلیل صیقلی نبودن روزنه خروجی ریسنده، تغییر در سرعت ریسندهی و کشش وارد شده به الیاف طی ریسندهی است.

نتیجه گیری

فیبروئین ابریشم مانند سایر پلیمرهای طبیعی به سختی در حلالهای متداول حل می شود. به همین دلیل محلول سازی مستقیم فیبروئین ابریشم در فرمیک اسید امکان پذیر نیست. برای محلول سازی فیبروئین ابریشم ابتدا باید ساختار فشرده و متبلور الیاف ابریشم به وسیله حلال شناخته شده ابریشم که متشکل از مخلوطی از کلسیم کلرید، اتانول و آب است شکسته، سپس فیبروئین حل شده در این حلال بازیابی شود. فیبروئین بازیابی شده به این روش به راحتی در فرمیک اسید غلیظ انحلال پذیر است. با توجه به انحلال پذیری فیبروئین بازیابی شده

5. Hirano S., Nakahira T., Nakazawa M. and Kim S.K., The Preparation and Applications of Functionally Fibers from Crab Shell Chitin, *J. Biotechnol.*, **70**, 373-377, 1999.
6. Park K.H., Oh S.Y. and Yoo D.I., Preparation of Silk Fibroin/Chitosan Fiber, *Adv. Chitin Sci.*, **4**, 122-127, 2000.
7. Kweon H.Y., Um C.I. and Park Y.H., Structural and Thermal Characteristics of Antheraea Pernyi Silk Fibroin/Chitosan Blend Film, *Polymer*, **42**, 6651-6656, 2001.
8. Hirano S., Nakahira T., Zhang M., Nakagawa M., Yashikawa M. and Midirikawa T., Wet-spun Blend Biofibers of Cellulose Silk Fibroin and Cellulose-Chitin-Silk Fibroin, *Carbohydr. Polym.*, **47**, 121-124, 2002.
9. Um I.C., Kweon H.Y., Lee K.G., Ihm D.W., Lee J.H. and Park Y.H., Wet Spinning of Silk Polymer, I. Effect of Coagulation Condition on the Morphological Feature of Filament, *Int. J. Biol. Macromol.*, **34**, 89-105, 2004.
10. Karimi M. and Haghghat Kish M., Some Properties of Polyamide 6 Fibers Produced by Wet Spinning, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **12**, 81-93, 2002.
11. Um I.C., Kweon H.Y., Park Y.H. and Hudson S., Structural Characteristics and Properties of the Regenerated Silk Fibroin Prepared from Formic Acid, *Int. J. Biol. Macromol.*, **29**, 91-97, 2001.
12. Chen X., Knight D.P., Shao Z. and Vollrath F., Regenerated Bombyx Silk Solutions Studied with Rheometry and FTIR, *Polymer*, **42**, 9969-9974, 2001.
13. Rodriguez F., *Principles of Polymer Systems*, McGraw-Hill, Singapore, 2nd ed., 486, 1983.