



تهیه نانو پودر از ضایعات ابریشم و بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی فیلم مخلوط آن با پلی پروپیلن

شادی کریمی ربانی^{۱*}، فاطمه داداشیان^۱، ناهید همتی نژاد^۲

چکیده:

در این مطالعه امکان تولید فیلم مخلوط نانوذرات ابریشم/پلی پروپیلن مورد بررسی قرار گرفته شده است. از عملیات آنزیمی به منظور تولید پودر ظریف ابریشم با غلظت‌های متفاوت آنزیم و زمان‌های متفاوت عملیات استفاده شد. پس از عملیات آنزیمی، به منظور تولید ذرات بسیار ریز ابریشم از عملیات مکانیکی توسط آسیاب ساچمه‌ای استفاده شد. تصاویر SEM نشان می‌دهد که قطر ذرات پس از این مرحله به کمتر از ۱۰۰ نانومتر رسیده است. در نهایت، به منظور تولید فیلم‌های مخلوط، در صدهای مختلفی از پلی پروپیلن با پودر ابریشم در شرایط دمایی و زمانی مناسب مخلوط شدند. تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانوذرات ابریشم در پلی پروپیلن به صورت یکنواخت توزیع شده است. پیک‌های خصوصیات مربوط به ابریشم و پلی پروپیلن در طیف FTIR مشاهده شد و دیده شد که در طول اختلاط، تغییرات شیمیایی مشهودی در فیلم‌های مخلوط اتفاق نیفتاد. با افزایش میزان پودر ابریشم، کاهش قابل توجهی در استحکام و ازدیاد طول تا حد پارگی فیلم مخلوط مشاهده شد. می‌توان گفت که پودر ابریشم نقش قابل توجهی را در بهبود جذب رطوبت فیلم حاصل ایفا می‌کند.

۱- مقدمه

بوریکن تنظیم می‌شد. سپس، الیاف کوتاه‌تر در یک آسیاب ساچمه‌ای به مدت ۳ دقیقه با سرعت بسیار بالا به پودر بسیار ظریف ابریشم تبدیل شدند. در انتها از پودر ابریشم حاصل از این مرحله برای تهیه فیلم مخلوط با PP استفاده شد.

۲-۱-۲- توصیف خواص پودر ابریشم

آنالیز میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) پس از پوشاندن نمونه‌ها توسط طلا توسط یک میکروسکوپ XL30 در ولتاژ شتاب ۲۵ kV انجام شد. طیف FTIR پودر فوق‌العاده ظریف ابریشم پس از عملیات آنزیمی به مدت ۴۸ ساعت و عملیات آسیاب توسط یک اسپکتروفوتومتر اینفرارد مدل Nicolet Nexus 670 با محدوده پویش $4000-1400\text{ cm}^{-1}$ گرفته شد. در این مطالعه، از روش دیسک KBr برای آماده‌سازی پودر ابریشم آسیاب شده برای آنالیز FTIR استفاده شد. میزان رطوبت بازیافتی نمونه‌ها بواسطه روش وزنی اندازه‌گیری شد. رطوبت بازیافتی از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\text{رطوبت بازیافتی } (\%) = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

که در این رابطه، W_1 و W_2 بترتیب نشان‌دهنده‌ی وزن خشک و وزن نمونه‌ها پس از قرارگیری در محیط است.

۲-۱-۳- تهیه فیلم مخلوط پودر ابریشم/پلی پروپیلن

۱۵٪ وزنی از پلی (اتیلن) گلایکول به عنوان روان‌کننده به آهستگی به پودر ابریشم اضافه شده و مخلوط حاصل در یک بلندر (مخلوط‌کن) به مدت ۵ دقیقه هم زده شده و در ادامه مخلوط حاصل با پلی پروپیلن با ترکیب درصد‌های مختلف پودر ابریشم مخلوط شدند. به منظور تهیه مخلوطی مناسب، پودر ابریشم و پلی پروپیلن مخلوط شده از یک اکسترودر ماریچی (w50, Plasticorder, Germany, 2002) در دمای 180°C عبور داده و به صورت ورق‌های کوچکی بریده شدند. سپس، مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه با فشار قالب‌گیری ۵ MPa و دمای قالب‌گیری 160°C تحت پرس داغ قرار گرفتند. در انتها، فیلم‌های مخلوط پس از سرد شدن در هوای محیط به منظور بررسی خواص آنها از فیلم‌های PET خارج شدند.

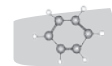
آموزه تمایل شدیدی به بررسی الیاف پروتئینی به منظور گسترش الیاف نساجی جدید و مواد پروتئینی قابل بازیافت وجود دارد [۱ و ۲]. در بیشتر این مطالعات، کراتین از الیاف پروتئینی استخراج شده است [۱ و ۳]. از آنجائی که پروتئین می‌تواند در فرایند ریسندگی تحت درجه حرارت بالا به آسانی تخریب شود، این احتمال وجود دارد که الیاف زیستی پروتئینی خواص اولیه خود را از دست بدهد. بنابراین، پودر پروتئینی می‌تواند خواص اولیه خود را بدون تخریب ساختار میکرو حفظ کند [۴]. پودر ابریشم، یکی از اشکال فیزیکی مفید پروتئین فیبروئین ابریشم می‌باشد که در مقایسه با حالت لیفی و فیلم ابریشم برای کاربردهای مواد زیستی از خواص منحصر بفردی برخوردار است [۵]. در این مطالعه، از پلی اتیلن گلایکول به منظور بهبود خاصیت ترموپلاستیسیته پودر فوق‌العاده ظریف ابریشم استفاده شد، و پس از اختلاط پودر و پلی پروپیلن، قالب‌های حاصل تحت پرس داغ به فیلم مخلوط تبدیل شد. خواص فیلم مخلوط توسط میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و امواج اینفرارد تبدیل فوریه (FTIR) بررسی شد. محتوای رطوبت و خواص مکانیکی فیلم‌های مخلوط در ترکیب درصد‌های مختلف نیز مورد آزمون قرار گرفت.

۲- تجربیات

۲-۱-۱- مواد و روش کار

۲-۱-۱-۱- تهیه پودر ابریشم

در این مطالعه، از الیاف ابریشم ایرانی (تهیه شده توسط صنایع ابریشم شرق گیلان، ایران) استفاده شد. به طور مختصر، نمونه‌های لیفی عمل شده با آنزیم پروتئاز (مؤسسه نوزایم) توسط یک آسیاب ساچمه‌ای (RETSCH PM400- Gmbh) به پودر تبدیل شدند. در این مرحله، میانگین قطر ذرات در نانو پودر ابریشم به ۰/۱ میکرون رسید. پلی (اتیلن) گلایکول روان‌کننده (Merck) و پلی پروپیلن (به صورت گرانول) توسط دانشکده نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهیه شدند. در ابتدا، الیاف ابریشم با پروتئاز (آنزیم ساویناز) به مدت ۴۸ ساعت در ۶ مرحله در دمای 55°C عمل شدند. هر مرحله در حدود ۸ ساعت به طول انجامید. نسبت حمام ۱:۳۰ بود. pH محلول در حدود ۸/۵ بود و توسط بوراکس و اسید



جدول ۱. اندازه‌گیری قطر ذرات ابریشم پس از عمل کردن با غلظت‌های متفاوت آنزیم در ۸ ساعت

غلظت آنزیم (g/l)	قطر الیاف (μm)
۰	۹/۳±۱/۶
۷	۳/۱±۱/۹
۱۰	۲/۴±۲/۱
۱۵	۲/۱±۲/۴
۲۰	۲/۱±۲/۱

۲-۱-۴- توصیف خواص فیلم‌های مخلوط
آنالیز SEM توسط یک میکروسکوپ الکترونی مدل Holland, Philips, XL30 در ولتاژ شتاب ۲۵ kV پس از پوشاندن نمونه‌ها با طلا انجام شد. طیف FTIR آن توسط یک اسپکتروفتومتر مدل Nicolet, Nexus 670 گرفته شد. آزمایش استحکام‌سنجی با استفاده از دستگاه اینسترون مدل ۵۵۶۶ با طول گیج ۶۰ میلی‌متر و سرعت حرکت فک ۱/۵ mm/s انجام شد. ضخامت نمونه‌ها ۲۰ میلی‌متر بود و هر نمونه ۵ بار تحت کشش قرار گرفته شد و میانگین آن به عنوان نتیجه نهایی در نظر گرفته شد. رطوبت بازیافتی فیلم‌ها از رابطه ۱ ارائه شده در بخش ۲-۱-۲ اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث در آن

۳-۱- بررسی خواص پودر فوق‌العاده ظریف ابریشم تولید شده

نتایج اندازه‌گیری ابعاد ذرات نمونه‌ها در شرایط مختلف به طور خلاصه در جدول‌های ۱ و ۲ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، در شرایط یکسان، با افزایش غلظت آنزیم و زمان عملیات آنزیمی، تأثیر آنزیم بر روی قطر الیاف افزایش و قطر الیاف بیشتر و بیشتر کاهش یافته است. مشهود است که غلظت آنزیم از یک محدوده بهینه برخوردار است، اما در این مطالعه مقدار بیشینه کاهش قطر الیاف در غلظت ۲۰ g/l آنزیم اتفاق افتاده است. خواص سطحی الیاف عمل شده با آنزیم و پودر ابریشم در شکل ۱ (a و b) نشان داده شده است. تصویر ابریشم عمل شده با آنزیم پس از ۴۸ ساعت (a) نشان داد که ساویناز در کاهش قطر میانگین الیاف ابریشم مؤثر بوده است. همانطور که دیده می‌شود، در طول عملیات آنزیمی، فرسایش و ترک‌خوردگی در سطح الیاف، خصوصاً برای آنزیم ساویناز با بافر بوراکس- اسید بوریک افزایش می‌یابد. این بدین معنی است که هیدرولیز آنزیمی با تضعیف اتصالات پلی‌پپتیدی باعث تخریب ساختار الیاف ابریشم می‌شود. مشاهده شد که در طول هیدرولیز آنزیمی، خواص فیزیکی و مکانیکی الیاف ابریشم تغییر می‌کند [۹].

تصویر SEM از پودر ابریشم (b) نشان داد که قطر الیاف ابریشم عمل شده با آنزیم پس از عمل شدن با آسیاب ساچمه‌ای به شدت کاهش یافت. در این مرحله، قطر میانگین پودر ابریشم کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود. در پودر ابریشم جمع‌آوری شده مشاهده شد که حاصل برقراری اتصالات هیدروژنی میان ذرات ابریشم و تشکیل کلوئیدها بوده است.

طیف FTIR الیاف ابریشم، ابریشم عمل شده با ۲۰ g/l آنزیم به مدت ۴۸ ساعت و الیاف ابریشم پس از عملیات آنزیمی (۲۰ g/l آنزیم به مدت ۴۸ ساعت) و آسیاب در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که باند آمید ۱ (νC=O) در 1638 cm^{-1} در الیاف اصلی ابریشم، و در ابریشم عمل شده با ساویناز، این باند در اطراف 1632 cm^{-1} دیده شد و باند آمید ۲ در 1522 cm^{-1} و آمید ۳ در 1330 cm^{-1} به ترتیب مشاهده شده، در حالیکه برای الیاف ابریشم اولیه این باندها در 1509 cm^{-1} و 1230 cm^{-1} مشاهده شد [۷]. طیف FTIR پودر ابریشم نشان داد که هیچ گروه تابعی و اتصالات شیمیایی جدیدی در طول عمل با پروتاز وجود نیامده است.

نتایج FTIR بیان کرد که در نمونه عمل شده با آنزیم، باندهای خصوصیتی پیرامون

جدول ۲. اندازه‌گیری قطر ذرات ابریشم پس از عمل کردن بوسیله آنزیم با غلظت ۲۰ g/l در زمان‌های مختلف

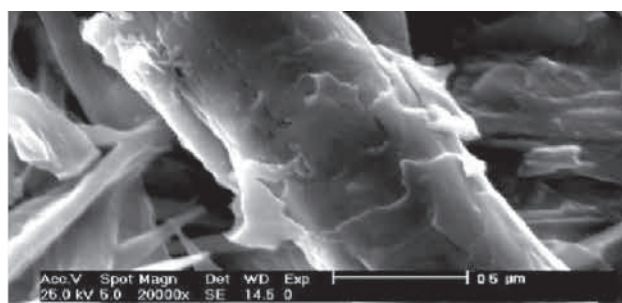
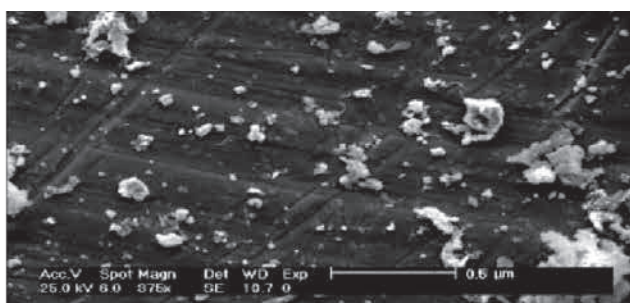
زمان عملیات (h)	قطر الیاف (μm)
۰	۹/۳±۱/۶
۸	۲/۱±۲/۱
۱۶	۱/۳±۱/۹
۲۴	۰/۹±۱/۷
۳۲	۰/۸±۳/۱
۴۰	۰/۶±۰/۹
۴۸	۰/۵±۰/۳

جدول ۳. پارامترهای اندازه‌گیری شده آزمایش رطوبت بازیافتی برای الیاف اولیه و نمونه‌های عمل شده.

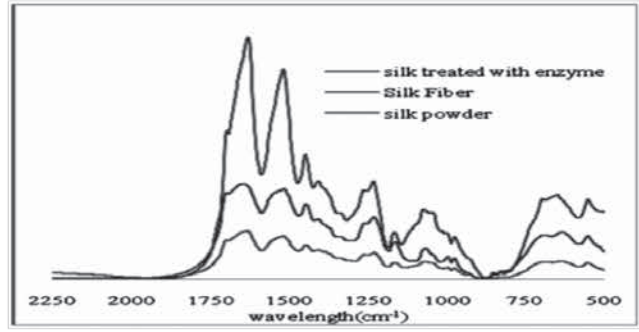
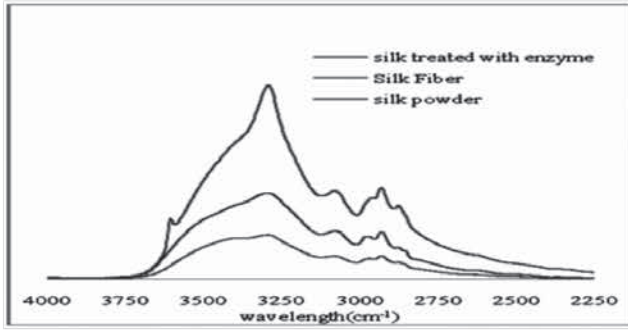
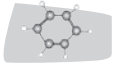
نمونه	رطوبت بازیافتی (%)
الیاف ابریشم (ابریشم خام)	۷±۰/۴
ابریشم عمل شده با ۱۲۰ g آنزیم به مدت ۴۸ ساعت	۱۶/۹±۰/۵
پودر ابریشم (عمل شده با آنزیم و آسیاب)	۲۰/۳۳±۰/۵

جدول ۴. پارامترهای اندازه‌گیری شده رطوبت بازیافتی آزمایش رطوبت بازیافتی فیلم‌های بازیافتی مخلوط پودر ابریشم/پلی(پروپیلن)

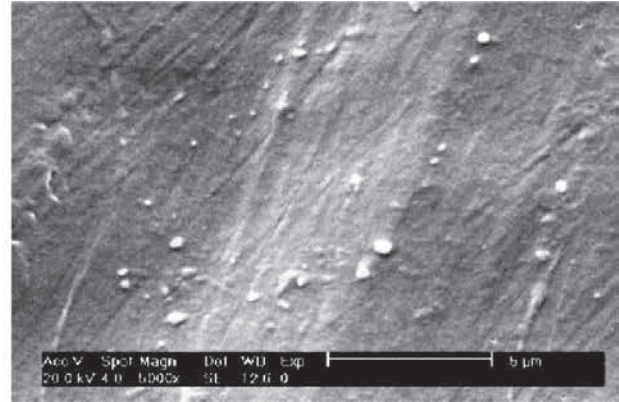
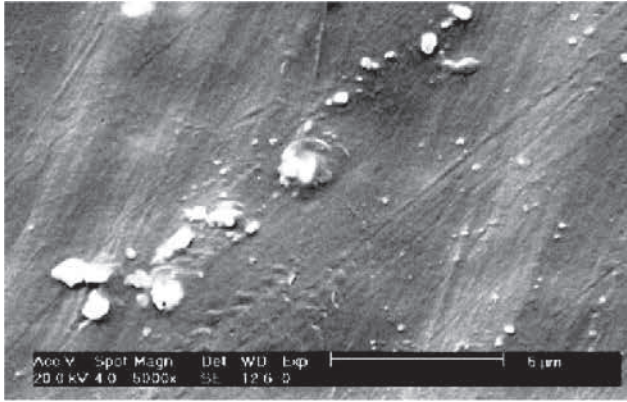
نمونه	رطوبت بازیافتی (%)
پودر ابریشم	۲۰/۳۳±۰/۵
فیلم خالص پلی(پروپیلن)	۰/۰۱±۰/۰۱
فیلم پودر ابریشم/پلی(پروپیلن) (۱۰-۹۰)	۱/۵۲±۰/۴
فیلم پودر ابریشم/پلی(پروپیلن) (۳۰-۷۰)	۲/۹۸±۰/۵



شکل ۱. تصاویر SEM از خواص سطحی (a) ابریشم عمل شده با ۲۰ g/l آنزیم به مدت ۴۸ ساعت (راست)، (b) پودر ابریشم (ابریشم عمل شده با ۲۰ g/l آنزیم به مدت ۴۸ ساعت و آسیاب) (چپ).



شکل ۲. طیف FTIR الیاف ابریشم، ابریشم عمل شده با آنزیم و پودر ابریشم.



شکل ۳. تصاویر SEM از خواص سطحی فیلم مخلوط پودر ابریشم/پلی(پروپیلن) با نسبت (a) ۱۰:۹۰ (راست) و (b) ۳۰:۷۰ (چپ).

نتایج نشان داد که با کاهش ابعاد ابریشم پس از عملیات آنزیمی بیشتر و بیشتر و در نهایت، افزایش سطح مخصوص ذرات، و با تغییرات ساختاری در ابعاد نواحی مختلف ابریشم پس از آسیاب [۱۵]، رطوبت بازیافتی هر دو نمونه (عمل شده با آنزیم و پودر) افزایش یافت. از طرف دیگر انتقال صورت بندی صفحات β به صورت بندی مارپیچ های تصادفی از دلایل مهم دیگر در ارتقاء رطوبت بازیافتی نمونه ها نسبت به الیاف ابریشم اصلی می باشد. همچنین، نتایج به دست آمده از آنالیز FTIR را تأیید کرد.

۳-۲- بررسی خواص فیلم مخلوط پودر فوق العاده ظریف ابریشم/پلی(پروپیلن) تولید شده

خواص سطحی فیلم های مخلوط پودر ابریشم/پلی(پروپیلن) با ترکیب درصدهای ۹۰/۱۰ و ۷۰/۳۰ در شکل ۲ نشان داده شده است. تصاویر فیلم های مخلوط (a) و (b) یک سطح صاف را نشان می دهند. هنگامیکه پودر ابریشم از ۱۰ تا ۳۰ درصد افزایش می یابد، برخی تجمعات در فیلم مخلوط رخ می دهد.

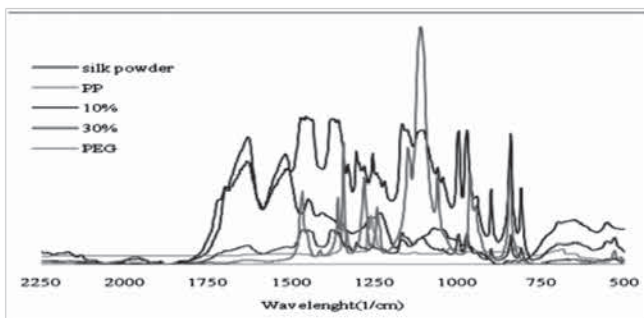
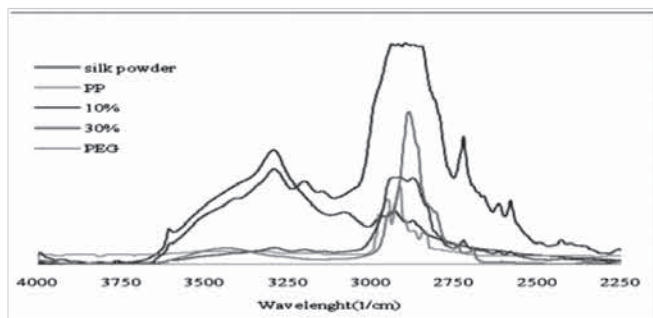
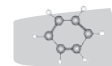
طیف FTIR فیلم های مخلوط (میزان پودر ابریشم در فیلم های مخلوط ۱۰ و ۳۰ درصد است) با طیف مربوط به پلی(پروپیلن) و پودر ابریشم، به ترتیب مقایسه شده است. طیف فیلم های مخلوط، یک جذب قوی در ناحیه $3100-2800 \text{ cm}^{-1}$ ، یک باند جذبی متیل در 1380 cm^{-1} و یک باند جذبی قوی در 1460 cm^{-1} را نشان می دهد که به علت باند کششی C-H، باند ارتعاشی خمشی CH_3 و باند ارتعاشی خمشی CH_2 ، به ترتیب می باشد. در اینجا باندهای جذبی پلی(پروپیلن) نیز مشاهده می شوند (شکل ۲). در کنار آن طیف فیلم های مخلوط، باندهای جذبی را در اطراف $3300, 2850$ (N-H and O-H)، 1627 (C=O stretching) (Amide II , secondary NH bending) و 1233 (Amide III , C-N stretching) بر سانتیمتر را نشان می دهد، که دلالت بر وجود

630 cm^{-1} ، 1230 cm^{-1} و 1070 cm^{-1} از صورت بندی صفحات β وجود دارند. باند امید ابریشم عمل شده با ساویناز باریکتر شده و تا حدودی به طول موج پایین تر (1626 cm^{-1}) جابجا شده است. این جابجایی ها می تواند از یک تغییر در اجزاء طیفی ایجاد شده توسط حضور صورت بندی های مختلف در نواحی آمورف و کریستالی الیاف ابریشم و یا از یک محیط کریستالی مختلف حاصل شده باشد [۶]. همچنین، تغییرات قابل توجهی در ساختار شیمیایی ابریشم پس از آسیاب مشاهده نشد [۸]. در پودر ابریشم، باند امید $\nu(\text{C=O})$ در 1632 cm^{-1} ، و باند امید δ در 1515 و امید $\nu(\text{CN} + \delta\text{NH})$ در اطراف 1230 cm^{-1} به ترتیب دیده شد. در پودر حاصل، مخلوطی از ساختار صفحات β و ساختار مارپیچ های α به چشم می خورد. بنابراین، آماده سازی پودر ابریشم بر روی انتقال و تغییرات ساختاری ترکیبات آمینواسید مؤثر می باشد.

رطوبت بازیافتی نمونه کنترلی (الیاف ابریشم خام)، نمونه عمل شده با آنزیم به مدت ۴۸ ساعت و نمونه آسیابی در جدول ۳ آورده شده است.

جدول ۵. پارامترهای اندازه گیری شده آزمایش استحکام کششی

نمونه	نیروی پارگی (N)	ازدیاد طول تا حد پارگی (mm)
فیلم خالص پلی(پروپیلن)	$81/11 \pm 4/5$	$3/8 \pm 0/4$
فیلم پودر ابریشم / پلی(پروپیلن) (۹۰-۱۰)	$51/37 \pm 6/8$	$2/7 \pm 0/5$
فیلم پودر ابریشم / پلی(پروپیلن) (۷۰-۳۰)	$35/37 \pm 9/1$	$1/6 \pm 0/8$

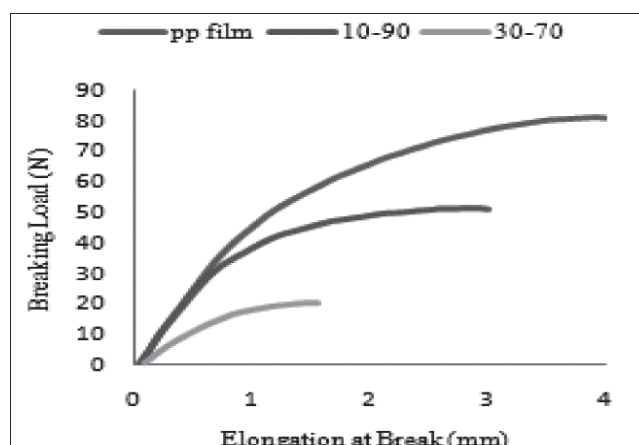


شکل ۴. طیف FTIR پودر ابریشم، فیلم‌های مخلوط با میزان پودر ۱۰ و ۳۰ درصد و پلی(اتیلن) گلاکول.

رطوبت بازیافتی فیلم‌های مخلوط به شدت با افزایش میزان پودر افزایش یافته است. اضافه کردن پودر ابریشم در پلی(پروپیلن) باعث تخریب پلی(پروپیلن) شده و هیچ اتصالی در سطوح میانی ابریشم و پلی(پروپیلن) برقرار نمی‌باشد، بنابراین، خواص مکانیکی فیلم مخلوط نظیر استحکام با افزایش نسبت پودر ابریشم در فیلم مخلوط کاهش می‌یابد.

مراجع

- [1] S. Sukigara, et al., Polymer 44, 2003, 5721–5727.
- [2] K. Matsumoto, H. Uejima, T. Iwasaki, Y. Sano, H. Sumino, J. Appl. Polym. Sci., 1996, 60, 503.
- [3] Y. Yang, L. Wang, S. Li, J. Appl. Polym. Sci. 1996, 59, 433.
- [4] D. M. Cates, H. J. White, Jr., J. Appl. Polym. Sci. 1956, 21, 125.
- [5] W. C. Schmpf, F. Rodriguez, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1977, 16, 90.
- [6] Kojthung A., Meesilpa P., Sudatis B., Treeratanapiboon L., Udomsangpetch R., Oonkhanond B., 2008. Effects of Gamma Radiation on Biodegradation of Bombyx Mori Silk Fibroin, Journal of International Biodeterioration & Biodegradation. (2008), PP. 487-490.
- [7] Wojciechowaska E., Wlochowicz A., Weselucha-Birczynska A., Application of Fourier-transform Infrared and Raman Spectroscopy to Study Degeradation of Wool Fiber Keratin, Journal of Molecular Structure, (1999), PP. 511-512, 307-318.
- [8]. R. Rajkhowa, L. Wang, X. Wang, Ultra-fine Silk Powder Preparation throught Rotary and ball milling, Powder Technology 185 (2008), PP. 87-95.
- [9]. X. Weilin, K. Guizhen, P.Xuqiang, Studies on the effect of enzymatic treatment on silk fine powder, Journal of applied Polymer Science 101 (2006), PP. 2967-2971.
- [10] Y. Li, C-W-M. Yuen, -Y. Hu, Y-F. Cheng, Analysis of the Structural Characteristics of Nanoscale Silk Particles, Journal of Applied Polymer Science(100)(2006),PP. 268-274.



شکل ۵. نتایج استحکام کششی برای فیلم پلی(پروپیلن)، فیلم مخلوط با میزان پودر ابریشم ۱۰ و ۳۰ درصد.

باند‌های ارتعاشی پروتئین در ابریشم دارد (شکل ۴). همچنین، باندهای جذبی دیگری در فیلم‌های مخلوط یافت شد؛ باندهای جذبی گروه الکلی در پلی (اتیلن) گلاکول نیز دیده شد. از طرف دیگر، در طیف FTIR فیلم مخلوط پودر ابریشم/پلی(پروپیلن)، باندهای جذبی هر دو، الیاف ابریشم و پلی(پروپیلن) وجود دارد که دلالت بر این دارد که اختلاط تأثیری بر باندهای شیمیایی هر دو لیف و پلی(پروپیلن) نداشته است و هیچ پیوند پایای جدیدی پوسله این اختلاط ساده فیزیکی ایجاد نشده است. رطوبت بازیافتی فیلم مخلوط پودر ابریشم/پلی(پروپیلن) نسبت به فیلم خالص پلی(پروپیلن) از ۰/۱۰ به ۲/۹۸ افزایش یافت (جدول ۲). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان پودر ابریشم در مخلوط، رطوبت بازیافتی فیلم‌های مخلوط به طور وسیعی افزایش می‌یابد. مشهود است که با افزایش میزان پودر، فیلم مخلوط ضعیف و ضعیف‌تر شد. همانطور که سطح زیر منحنی نشان می‌دهد انرژی گسیختگی به شدت با افزایش میزان پودر ابریشم از ۱۰ تا ۳۰ درصد کاهش می‌یابد (شکل ۵).

نتیجه‌گیری

پودر فوق‌العاده ظریف ابریشم می‌تواند با پلی(پروپیلن) به منظور تولید فیلم کامپوزیتی مخلوط شود. تصاویر SEM نشان می‌دهد که پودر فوق‌العاده ظریف ابریشم می‌تواند به طور یکنواخت با پلی(پروپیلن) تحت روان‌کنندگی پلی(اتیلن) گلاکول در اکستروژن مخلوط شود که پودر ابریشم به طور یکنواخت در فیلم توزیع شده و در نسبت اختلاط پائین، تقریباً هیچ تجمعی رخ نمی‌دهد. پیک‌های خصوصیات هر دو، ابریشم و پلی(پروپیلن) در طیف FTIR مشاهده شد و بنابراین، هیچ تغییر شیمیایی در طول اختلاط ایجاد نشد.