



تولید الیاف نشاسته خالص بوسیله الکتروریسی

مترجم: مسعود هاشمی

تلاش‌های بسیاری برای ریسندگی الیاف نشاسته در مقالات تحقیقاتی و ثبت اختراع گزارش شده‌اند. همه روش‌های ریسندگی گزارش شده، وابسته به افزودن ترکیبات غیر-نشاسته مثلاً پلیمرهای دیگر، نرم‌کننده‌ها یا پیونددهنده‌ها هستند. در مطالعه پیش رو، ما روشی برای تولید الیاف نشاسته خالص توسط تکنیک الکتروریسی ارائه کردیم. این روش انتخاب یک حلال مناسب برای آمیلوز طبیعی نشاسته و ریسندگی با تجهیزات الکتروریسی اصلاح شده را شامل می‌شود. الیاف نشاسته حاصله، قطری در حد میکرون داشت. ترکیب حلال انعقاد می‌تواند بر تبلور الیاف نشاسته اثر بگذارد. عملیات‌های بعد از ریسندگی به منظور افزایش تبلور و پیوند عرضی الیاف نشاسته استفاده شدند. الیاف نشاسته جدید، پتانسیل کاربردهای متفاوت، مثلاً در صنایع غذایی، منسوجات، و زیست-درمانی را داشتند.

مقدمه

الکتروریسی، تکنیکی با توانایی تولید الیاف در مقیاس میکرو تا نانو می‌باشد. از میان روش‌های دستیابی به الیافی با این قطر، الکتروریسی به دلیل هزینه مؤثر، قابل اجرا بر روی انواع گوناگون مواد، قادر به کنترل شکل سطحی الیاف و مقیاس پذیری آسان آن یک تکنیک بی‌همتا می‌باشد. الکتروریسی فرایندی با عمر یک قرن می‌باشد [۱، ۲]، که اساساً تا اواسط ۱۹۹۰ از آن غفلت شده بود، تا هنگامی که رنکر و همکارانش [۳] علاقه به این تکنیک را از نو زنده کردند. پس از آن، صدها نوع از مواد شامل پلیمرها، اکسیدهای فلزی، و سرامیکها نشان دادند که قابل الکتروریسی هستند [۴].

الکتروریسی یک فرایند آسان است و تجهیزات مورد نیاز برای این فرایند ساده می‌باشند. با اینکه استثنائاتی نیز وجود دارد، یک دستگاه الکتروریسی استاندارد شامل یک مخزن محلول به همراه رشته ساز، یک جمع‌کننده متصل به زمین و یک منبع برق با ولتاژ بالا می‌باشد. هنگامی که محلول یا مذاب پلیمری از درون رشته‌ساز پمپ می‌شود، یک ولتاژ بالا، به عنوان مثال در محدوده ۵۰۰-۱۰۰۰ kV/m، بین محلول و جمع‌کننده بکار می‌رود. با افزایش ولتاژ نیروی الکترواستاتیکی قطره را به شکل نوک‌تیز تغییر شکل می‌دهد. با افزایش بیشتر ولتاژ تشکیل مخروط تبلور و جت از طرف سوزن نتیجه می‌شود. همانطور که جت به سمت جمع‌کننده حرکت می‌کند، حلال تبخیر یافته و در همرفتگی مناسب زنجیرهای پلیمری از شکست جت به قطره‌ها جلوگیری می‌کند (الکترواسپری شدن).

مزایای کلیدی مواد الیافی نسبت به دیگر شکل‌های مواد به عنوان مثال فیلم‌ها و اسفنج‌ها، نسبت بالای مساحت سطح به حجم، تخلخل بالا، اندازه کوچک خلل و فرج‌ها و خصوصیات مکانیکی ممتاز آنها می‌باشد. بنابراین الیاف بدلیل پتانسیل آنها در کاربردهای مختلف از جمله در زمینه‌های فیلتر کردن،

الکترونیک، منسوجات، لوازم آرایشی، و درمانی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۵]. هرچند، الکتروریسی ضمانت نمی‌کند که نانوالیاف (کتر از ۱۰۰ نانومتر) برای هر ماده و روشی قابل دستیابی باشد. در واقع، تلاش‌های بسیاری برای الکتروریسی الیاف با قطرهای کمتر از میکرون تا میکرون مثلاً الکتروریسی پلی‌ایتلن [۶]، پلی-پورتان [۷] و دکستران [۸] صورت گرفته است. اخیراً علاقه شدیدی نسبت به جایگزینی مواد مصنوعی بر پایه نفت با مواد زیست-پایه، نه تنها به علت نتایج زیست-محیطی و اقتصادی مصرف فراگیر ما و وابستگی بیش از حد به مواد بر پایه نفت، بلکه بدلیل مزایای مواد زیست-پایه از جمله زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری عالی آنها، ایجاد شده است. بدین گونه تعدادی از زیست پلیمرها شامل پلی ساکاریدها، پروتئین‌ها و دی.ان.ای با موفقیت، بخصوص بوسیله روش الکتروریسی، به صورت الیاف ریسیده شده بودند [۹].

نشاسته یکی از فراوانترین و ارزانهترین بیوپلیمرها می‌باشد. نشاسته در بافت گیاهان مثل برگ‌ها، ساقه‌ها، دانه‌ها، و ریشه یافت می‌شود. همچنین در خزۀ دریایی و باکتری یافت می‌شود. نشاسته در حالت گرانول یا دانه‌های نیمه کریستالی با اندازه، شکل و مورفولوژی متفاوت وابسته به منبع گیاهی وجود دارد. با این حال، بیشتر نشاسته‌ها از دو مولکول با ساختاری متمایز تشکیل شده‌اند: آمیلوز، که یک آلفا-گلوکوپیرانوز خطی یا اندکی شاخه‌ای دارای اتصال (۱-۴) است و آمیلوپکتین، که یک مولول بسیار شاخه‌ای دارای اتصال (۱-۴) آلفا-گلوکوپیرانوز با پیوندهای شاخه‌ای آلفا-(۱-۶) است. نسبت آمیلوز به آمیلوپکتین در نشاسته‌ها با منشأ گیاهی تغییر می‌کند.

تلاش‌های زیادی برای تولید الیاف نشاسته صورت گرفته است، بطوریکه که در مقالات و اختراعات گزارش شده‌اند [۱۰]. در ابتدا برخی از آنها تلاش کردند که الیاف آمیلوز تولید کنند [۱۱] بدلیل اینکه جزء آمیلوز نشاسته به مقدار زیادی



در پتری دیش مذکور پخش شده بود. دسیکاتور، داخل انکوباتور در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد برای ۲۴ ساعت به منظور تبخیر گلو تار آلدهید و پیوند عرضی الیاف نشاسته، نگهداری شده بود.

شناسایی مورفولوژی الیاف

مورفولوژی لیف با استفاده از میکروسکوپ نوری (Hitech Instru- Olymus BX41 (ments مجهز به پلاریزورهای عمود بر هم و دوربین گرفته بود. آنالیز عکس، با استفاده از نرم افزار تحلیلی و کنترل SPOT انجام شده بود. مشاهده الیاف همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی FEI Quanta 200 ESEM در حالت خلاء کم با ولتاژ شتاب دهنده ۲۰ kV، صورت گرفت. قطر الیاف از عکسهای ESEM اندازه گیری شده بود. برای هر نمونه لیف از ۳ عکس استفاده شده بود و حداقل ۵۰ قسمت مختلف بطور تصادفی به منظور دستیابی به یک قطر میانگین، اندازه گیری شده بودند.

آنالیز حرارتی

تقریباً ۵-۶ میلی گرم از نمونه الیاف نشاسته در یک ظرف فولاد ضد زنگ ۶۰ میکرولیتری مخصوص کالریمتر پوششی تفاضلی (Perkin-Elmer In- struments) وزن شدند و مخلوط اتانول-آب با نسبتهای حجمی مختلف برای دستیابی به تعلیق ۱۰٪ (w/w) به آن اضافه شده بود. ظرفهای مخصوص بطور سر بسته و محکم مهر و موم شده و به مدت یک شب برای تعادل رطوبت ذخیره شده بودند. نمونه ها در ۲۰ درجه سانتیگراد به تعادل رسیدند و سپس تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد با سرعت پویش ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه در کالریمتر پوششی تفاضلی (TA instrument) Thermal Advantage Q100 DSC حرارت داده شده بودند. DSC با استفاده از ایندیوم کالیبره شده بود و یک نمونه ظرف خالی به عنوان مرجع استفاده شده بود. داده های اطلاعاتی با استفاده از نرم افزار TA Universal Analysis، تجزیه تحلیل شده بودند.

پراش پرتوی ایکس با زاویه عریض (WAXD)

الگوهای دیفراکسیون یا پراش پرتوی ایکس با زاویه عریض با پراش سنج پرتوی ایکس Rigaku MiniFlex II، راه اندازی شده در ۱۵ میلی آمپر و ۳۰ کیلوولت، بدست آمده بودند. نمونه ها تحت تابش Cu K-alpha (۱۵۴۰۵۰) نانومتر) قرار گرفتند و بطور پیوسته بین ۴ تا ۳۰ درجه ۲θ، در سرعت پویش ۱ درجه بر دقیقه، با اندازه گام ۰/۲۰ درجه، پویش یافتند. داده های بدست آمده با نرم افزار Jade v.8، تجزیه و تحلیل شدند. برای محاسبه درجه تبلور، هاله آمورف یا بی نظم از الگوی پراش پرتوی ایکس کلی حذف شده بود. ناحیه کلی به عنوان ناحیه بین خط مینا و نقاط داده ها، محاسبه شده بود. هاله بی نظم یا آمورف توسط نرم افزار Jade ایجاد شده بود. درجه تبلور به عنوان نسبت ناحیه متبلور به ناحیه کلی ضرب در ۱۰۰ محاسبه شده بود.

نتایج و بحث

موضوع مهم در ریسندگی الیاف با اغلب بیوپلیمرها، پیدا کردن حلال مناسب یا سیستم حلال با قابلیت حل کردن و گسترش دادن درهم رفتگی های کافی زنجیر پلیمر، می باشد. در تلاش های قبلی برای الکتروریسی نشاسته [۱۳]، آب به عنوان حلال استفاده شده بود، اما تشکیل لیف ناموفق بود. چنین شکستی می تواند توسط ساختار دو جزء تشکیل دهنده نشاسته در محلول آبی،

خطی است و بنابراین فرض شد که به آسانی، تحت شرایط مساعد بصورت پهلوی به پهلوی متصل شود. اما، از آنجایی که آمیلوز جزء کمتر اغلب نشاسته های رایج است هزینه بالای خالص سازی آمیلوز مانعی برای تولید در مقیاس بالا بود. تلاش های بکاررفته برای استفاده از نشاسته های طبیعی یا نشاسته های اصلاح شده، نیازمند مقدار زیادی ترکیبات غیر نشاسته ای شامل نرم کننده ها، رزین های پیوند دهنده یا دیگر پلیمرها بود [۱۲].

در مطالعه پیش رو، ما روشی برای تولید الیاف نشاسته خالص توسط الکتروریسی ارائه داده ایم که شامل استفاده از یک حلال مناسب برای آمیلوز طبیعی نشاسته و ریسندگی نشاسته با یک تجهیزات ریسندگی اصلاح شده می باشد. علاوه بر این، عملیات حرارتی بعد از ریسندگی و پیوند یا اتصال دادن عرضی، به منظور بهبود خصوصیات الیاف نشاسته، به همراه پایداری در برابر آب، استفاده شده بود.

روش آزمایش

مواد

نشاسته (Gelose 80) از کمپانی مواد غذایی Penford تهیه شده بود و همانطور که دریافت شد، استفاده شد. gelose 80، نشاسته ذرت با میزان آمیلوز حدود ۸۰ درصد می باشد. اتانول (Proof 200) و دی متیل سولفو کسید (DMSO) از VWR International تهیه شدند. گلو تار آلدهید از سیگما-آلد ریج تهیه شده بود.

الکتروریسی

دوپ ریسندگی توسط حل کردن نشاسته (۱۵٪ w/w) در محلول آبی ۹۵٪ دی متیل سولفو کسید، تهیه شده بود. تعلیق یا دیسپرسیون نشاسته در حمام آب جوش با همزدن مداوم برای مدت یک ساعت حرارت داده شد و سپس اجازه داده شد که در دمای اتاق سرد شود. یک سُرنگ ۱۰ میلی لیتری (Becton Dickinson and Company) به همراه یک سوزن بدون نوک برای الکتروریسی استفاده شده بود.

تجهیزات الکتروریسی مورد استفاده در این مطالعه، که به عنوان "الکترو-تر ریسی" شناخته می شود، شامل یک منبع برق با ولتاژ بالا (ES40P, Gam-) Hamilton Com-)، یک پمپ برای سُرنگ (ma High Voltage Research 8120, pany)، و یک توری فلزی متصل به زمین، غوطه ور شده در اتانول بود. حصیر الیافی نشاسته روی سطح حمام انعقاد با اتانول شسته شده و درون دسیکاتور، حاوی سولفات کلسیم بی آب (Drierite)، تحت خلاء خشک شده بود. الکتروریسی در این مطالعه در دمای اتاق انجام شده بود. سرعت تغذیه در ۴ ml/h، فاصله ریسندگی در ۷.۵ سانتی متر و ولتاژ در ۷.۵ kV، تنظیم شده بودند.

عملیات های بعد از ریسندگی

الیاف خشک شده تحت عملیات حرارتی بعدی به منظور تبلور نشاسته و عملیات پیوند عرضی برای بهبود پایداری در آب، قرار گرفتند. جهت عملیات حرارتی، نمونه حصیر مانند الیاف نشاسته، بعد از اینکه نمونه همانطور که قبلاً ذکر شد با اتانول شسته و خشک شد، در محلول آبی ۵۰٪ (v/v) اتانول قرار گرفته و در ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت حرارت داده شد. برای عملیات پیوند عرضی، نمونه الیاف حصیر مانند نشاسته تشکیل شده بر روی توری فلزی، بر روی یک پتری دیش درون دسیکاتور به همراه سولفات کلسیم بی آب (Drierite) قرار گرفته بودند. ۱۰ میلی لیتر محلول آبی ۲۵٪ (v/v) گلو تار آلدهید بطور یکنواخت



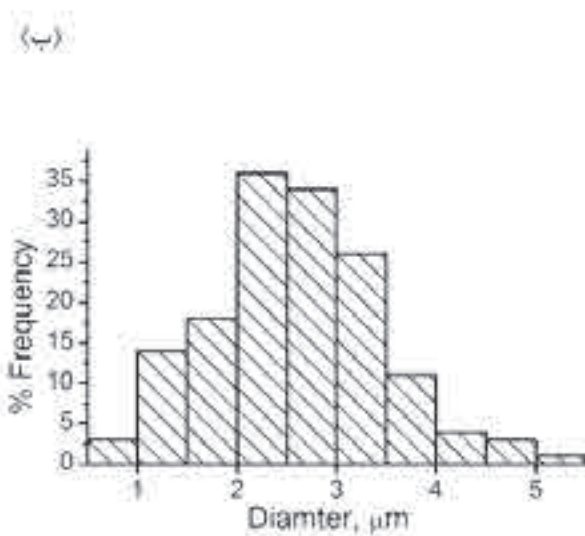
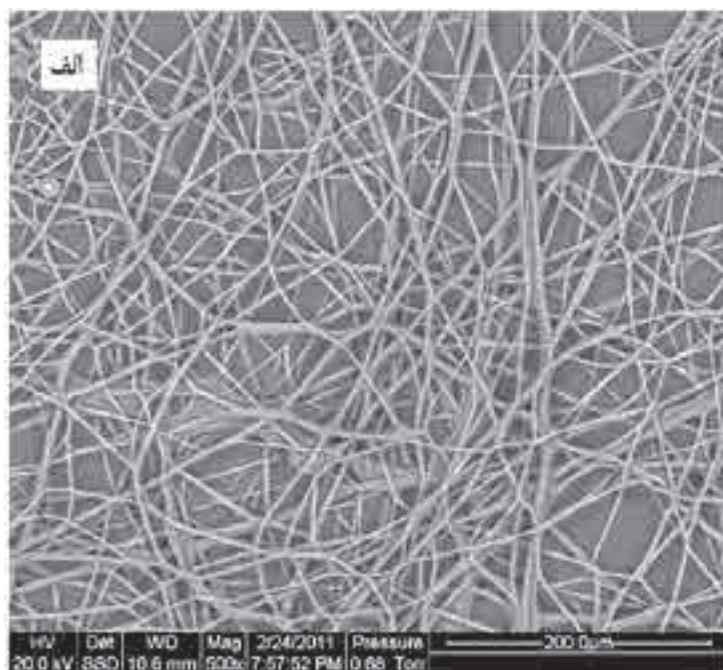
۶/۳-۶/۱، الیاف صاف و یکنواختی قابل حصول نبود.

استفاده از سیستم حلال مناسب برای حل کردن نشاسته در الکتروریسی مخلوط نشاسته با پلیمرهای دیگر سازنده لیف، یک فرایند انتخابی می باشد. ماریچ‌های آمیلوز در محدوده معینی از غلظت محلول آبی دی‌متیل سولفو کسید (DMSO)، به شکل حلقه تصادفی، تغییر می‌کنند [۲۰]. بنابراین دی‌متیل سولفو کسید یا مخلوط آب/دی‌متیل سولفو کسید، برای فرایند الکتروریسی نشاسته، داوطلب خواهند بود. هرچند، دی‌متیل سولفو کسید در مقایسه با دیگر حلال‌های رایج مورد استفاده در الکتروریسی، نسبتاً غیرفراز است. بنابراین در آزمایشات اولیه ما، حتی با وجود اینکه تعلیق یا دیسپرسیون نشاسته در دی‌متیل سولفو کسید آبی توانست در ولتاژهای بالا تشکیل جت دهد، بدلیل اینکه محلول دی‌متیل سولفو کسید نتوانست به اندازه کافی تحت شرایط محیطی تبخیر شود، ما از نشانیدن الیاف جامد روی توری فلزی جمع‌کننده عاجز بودیم. از اینرو ما از یک مدل اصلاح‌شده برای الکتروریسی، معروف به "الکترو-تریسی" استفاده کردیم. از لحاظ نظری هر حالالی که با دی‌متیل سولفو کسید قابل امتزاج باشد ولی با نشاسته ناسازگار باشد می‌تواند به عنوان حمام انعقاد استفاده شود. هنگامی که جت محلول به حمام انعقاد می‌رسد، دی‌متیل سولفو کسید استخراج شده و نشاسته به شکل الیافی فرو می‌ریزد. همچنین نشاسته با میزان زیاد آمیلوز در این روش ترجیح داده می‌شود، زیرا این جزء خطی نشاسته در درهم‌رفتگی مولکولی که بایستی برای الکتروریسی موفق به وقوع بپیوندد بیشتر شرکت می‌کند، همانطور که از طریق مطالعات رئولوژی ثابت شده است [۲۱].

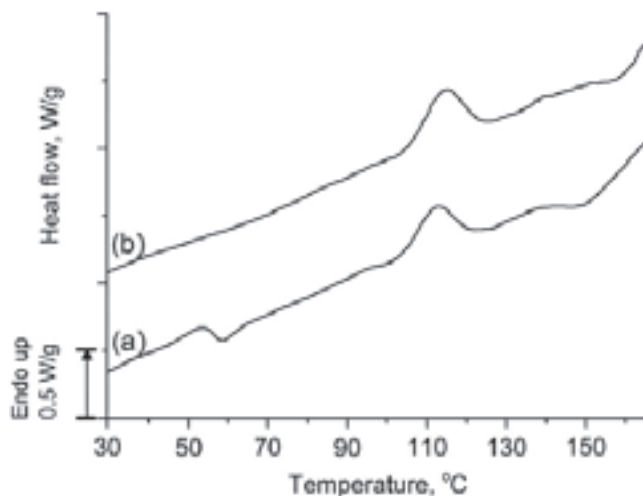
شناسایی شکل و ساختار الیاف:

هنگامی که بین نوک سوزن و حمام انعقاد ولتاژ بکار رفت، دوپ نشاسته با سرعت به سمت حمام انعقاد حرکت کرد و یک جت پیوسته و مداوم در یک ولتاژ بحرانی بدست آمده بود. حصار الیاف روی سطح حمام نشست کرده

توجیح شود. حرارت‌دهی معتدل در زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد، همانطور که قادر به زله‌ای کردن نشاسته و تشکیل تعلیق یا دیسپرسیون همگن می‌باشد، اما نمی‌تواند بطور کامل باعث ازهم‌گسیختگی ماریچ‌های نشاسته شود و این ماریچ‌ها می‌تواند سبب تبلور مجدد سریع، به محض سرد شدن شود [۱۴]. درهم‌رفتگی‌های مناسب زنجیر پلیمری در فواصل طولانی که برای تشکیل لیف پیوسته مورد نیاز است، بدون باز شدن ماریچ‌ها به شکل حلقه‌های تصادفی امکانپذیر نیست. نشاسته می‌تواند در حرارت‌دهی شدید یا بالاتر از ۱۶۰ درجه سانتیگراد، دستخوش تبدیل ماریچ به حلقه شود [۱۴، ۱۵]. اما به نظر می‌رسد که الکتروریسی با تجهیزات سنتی و متداول، در چنین دمای بالایی انجام شدنی نباشد. از این گذشته، ساختار فوق‌العاده شاخه‌ای و انشعابی آمیلوپکتین به آن شکل هیدرودینامیک حجیم کروی می‌دهد که به راحتی ازدیاد طول پیدا نکرده و در میدان جریان کششی رشته‌ساز هم‌راستا نمی‌شود. الکتروریسی نشاسته با دیگر پلیمرها مثل پلی‌کاپرولاکتان (PCL) [۱۶]، پلی‌وینیل الکل (PVA) [۱۷]، و پلی‌لاکتیک اسید (PLA) [۱۸]، قبلاً ارائه شده بود. اما مشخص شده بود که افزودن نشاسته برای قابلیت الکتروریسی مخلوط پلیمر مضر می‌باشد. به عنوان مثال، بیشترین مقدار ممکن نشاسته سیب‌زمینی هنگامی که پلی‌وینیل الکل الکتروریسی شده ۳٪ (w/w) بود، کمتر از نصف پلی‌وینیل الکل مورد استفاده بود (۷٪ w/w) [۱۷]. منطقی است که فرض کرد، بیدهای تشکیل شده در برخی الیاف دوجزئی الکتروریسی شده [۱۶، ۱۷]، در واقع نشاسته جدا شده از فاز پلیمر هستند. بنابراین، در این مخلوطها، نشاسته می‌تواند در حقیقت نقش پرکننده را برای جایگزین کردن جزء محدود پلیمر اصلی تشکیل‌دهنده لیف بازی کند. وضعیت‌های مشابهی نیز در الکتروریسی مخلوط‌های پلیمری با دیگر پلی‌ساکاریدها مثل الکتروریسی پلی‌وینیل الکل با آلجینات، سلولز و کیتوسان مشاهده شده بود [۹]. در مطالعه اخیر [۱۹]، پلی‌وینیل الکل در مخلوط با پلی‌ساکارید علف دریایی اولوان الکتروریسی شده بود. در نسبت درصد وزنی اولوان به پلی‌وینیل الکل، فراتر از

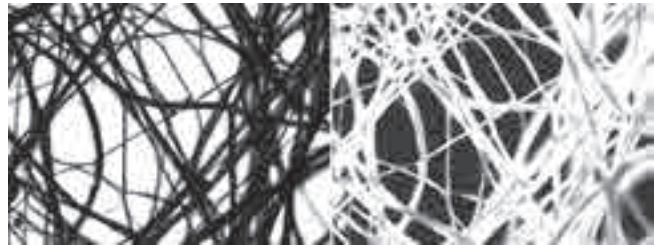


شکل ۱- (الف) عکس میکروسکوپ الکترونی پوشی الیاف خالص نشاسته الکتروریسی شده و (ب) هیستوگرام الیاف نشاسته خالص الکتروریسی شده



شکل ۴- ترموگرام‌های (نمودارهای حرارتی) الیاف نشاسته خالص: (a) حرارت داده شده در اتانول ۵۰ درصد (v/v) و (b) پویس یافته در اتانول ۵۰ درصد (v/v) بعد از نگهداری در ۶۵ درجه سانتیگراد برای ۳۰ دقیقه

اتانول آبی بین ۴۰ و ۶۰ درصد حجمی/حجمی، هر دو پیک گرماده و گرماگیر مشاهده شدند. این احتمال وجود دارد که این امر مرتبط با تبلور نشاسته بی نظم بعد از ذوب باشد و اشاره بر این دارد که عملیات تنش-زدایی که برای افزایش تبلور الیاف نشاسته بکار رفته، ممکن است خصوصیات مکانیکی آنها را تغییر دهد. الیاف نشاسته در ۶۵ درجه سانتیگراد برای مدت ۳۰ دقیقه در اتانول آبدار ۵۰ درصد (v/v) نگه داشته شده بود. بعد از این عملیات، پیک گرماده ناپدید شده بود و پیک گرماگیر به مقدار اندکی تا ۱۱۴/۴ درجه سانتیگراد و J/g، ۱۴/۲ افزایش یافت. در غلظتهای بالاتر اتانول، دیده شد که آب کافی برای به وقوع پیوستن تنش‌زدایی وجود ندارد.

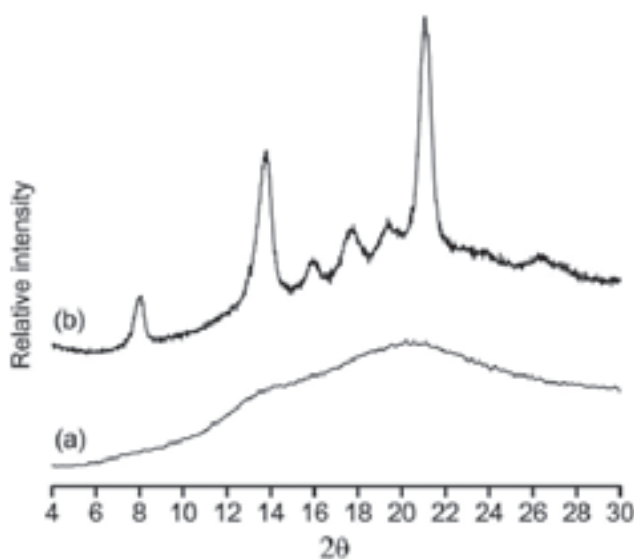


شکل ۲- عکسهای میکروسکوپ نوری الیاف نشاسته خالص الکتروریسی شده تحت نور معمولی (سمت چپ) و بین پلاریزورهای متقاطع یا عمود بر هم (سمت راست). مقیاس در هر دو تصویر ۵۰ میکرومتر است.

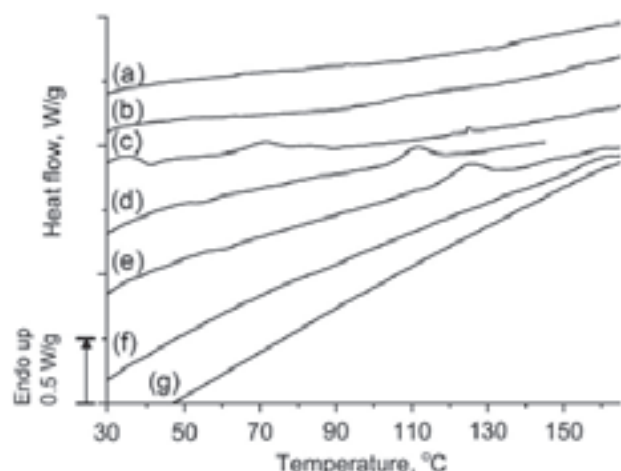
بود و تشکیل یک حالت حصیر داده بود که اندازه آن وابسته به شدت میدان الکتریکی بود. بعد از خشک شدن، ظاهر و بافت حصیر الیافی نشاسته شبیه قسمتی از بافت حمام بود، گرچه به اندازه کافی انعطاف پذیر نبود. الیاف نشاسته درون حصیر، بطور تصادفی، با قطر متوسط $60/2 \pm 88/0$ آرایش یافته بودند (شکل ۱). سطح لیف صاف و هموار به نظر می‌رسید و الیاف به مقدار زیادی ممتد بودند. مقداری گسیختگی وجود داشت که احتمالاً دلالت بر این دارد که الیاف نشاسته نسبتاً شکننده بودند، که توسط رفتار آنها هنگام لمس کردن الیاف تأیید شده بود. خشک کردن در دسیکاتور باعث حذف اتانول و همچنین رطوبت شده، که نقش نرم کننده را برای الیاف نشاسته بازی می‌کردند. قسمت نازکی از حصیر الیافی زیر میکروسکوپ نوری با نور معمولی و سپس بین پلاریزورهای متقاطع مشاهده شدند (شکل ۲). اگرچه ضریب شکست مضاعف قسمتهای ضخیمتر، مثلاً سمت راست میکروگراف، ممکن است از شکستهای چندگانه بوسیله الیاف پوشش دهنده یکدیگر نتیجه شود، ولی الیاف تکی نیز ضریب شکست مضاعف از خود نشان می‌دهند. ضریب شکست مضاعف بدست آمده با استفاده از پلاریزورهای متقاطع از آرایش یافتگی زنجیره‌های نشاسته در راستای محور لیف نتیجه شده‌اند.

تجزیه و تحلیل حرارتی

هنگامی که الیاف نشاسته در حاللهای دارای غلظتهای مختلف آب: اتانول حرارت داده شدند، انتقالهای حرارتی پدیدار شدند (شکل ۳ و ۴ و جدول ۱). در غلظتهای



شکل ۵- الگوهای پراش پرتوی ایکس: (a) الیاف الکتروریسی شده نشاسته و (b) الیاف نشاسته الکتروریسی شده بعد از عملیات حرارتی بعد از ریسندگی



شکل ۳- ترموگرام‌های (نمودارهای حرارتی) الیاف نشاسته خالص الکتروریسی شده، حرارت داده شده در مخلوطهای مختلف اتانول/آب: (a) ۱۰۰/۰، (b) ۸۰/۲۰، (c) ۷۰/۳۰، (d) ۵۰/۵۰، (e) ۴۰/۶۰، (f) ۲۰/۸۰، و (g) ۱۰/۹۰



جدول ۱- آنالیز حرارتی الیاف نشاسته در مخلوطهای مختلف اتانول/آب

اتانول/آب (v/v)	گرمازا			گرماگیر		
	T_p (°C)	محدوده ^۱ (°C)	ΔH (J/g)	T_p (°C)	محدوده (°C)	ΔH (J/g)
۱۰۰/۰	-	-	-	-	-	-
۸۰/۲۰	-	-	-	۱۰۸/۶	۱۰۰/۷-۱۳۰/۹	۴/۲
۶۰/۴۰	۴۰/۹	۳۶-۴۷/۵	۳/۵	۷۲/۲	۶۱/۸-۷۵/۵	۵/۲
۵۰/۵۰	۵۴/۵	۴۸/۵-۶۲/۱	۱/۱	۱۱۱/۲	۱۰۰/۲-۱۲۰/۳	۷/۷
۴۰/۶۰	۶۱/۴	۵۶/۱-۶۷	۰/۹	۱۲۵/۱	۱۱۳/۷-۱۳۶/۱	۱۱/۸
۲۰/۸۰	-	-	-	۱۵۸/۶	۱۵۰/۶-۱۶۴/۳	۲/۹
۰/۱۰۰	-	-	-	-	-	-

T_p ارائه‌دهنده دمای پیک ۱ دمای آغاز و پایان

ملامین فرمالدئید، رزین پلی‌اتیلن‌ایمین و گلیوکسال بودند. در این مطالعه، پیوند عرضی الیاف نشاسته توسط قرار دادن الیاف در معرض گلوکار آلدهید در فاز بخار انجام شد. این روش برای پیوند عرضی الیاف الکترورسی شده کیتوسان [۲۵]، الیاف کلاژن [۲۶]، و الیاف ژلاتین [۲۷] بکار رفته بود. ظاهر و اندازه الیاف نشاسته پیوند عرضی داده شده هنگام مقایسه با الیاف نشاسته بدون پیوند عرضی بدون تغییر باقی مانده بود.

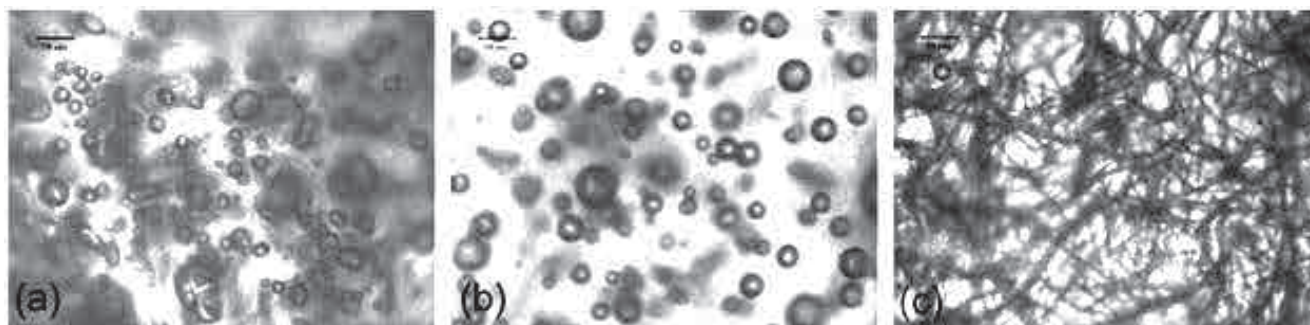
پایداری مرطوب الیاف نشاسته اولیه (بدون هیچگونه عملیات بعدی)، الیاف عمل شده حرارتی و الیاف دارای پیوند عرضی توسط یک آزمایش ساده مقایسه شدند. حصیرهای الیاف با اندازه‌های یکسان درون آب قرار داده شدند و با استفاده از میکروسکوپ نوری مشاهده شدند. هنگامی که در آب قرار داده شدند، هر دو حصیر الیاف نشاسته اولیه و عمل شده حرارتی نرم شدند و هنگامی که با پنس برداشته شدند یکپارچگی خود را از دست دادند. برعکس، حصیر الیاف نشاسته پیوند عرضی داده شده، هنگامی که درون آب قرار داده شد، از هم پاشیده نشد و می‌توانست بدون از دست دادن ساختار الیافی خود از آب بیرون آورده شود. میکروگراف‌های نوری این حصیرهای الیافی بعد از غوطه‌وری در آب برای مدت ۱۰ دقیقه در شکل ۶ نشان داده شده‌اند. کالیاف نشاسته اولیه و عمل شده حرارتی ساختار الیافی خود را بعد از مرطوب شدن از دست دادند و یک ساختار ژل مانند تشکیل دادند. حتی با اینکه الیاف نشاسته عمل شده با حرارت بسیار متبلور بودند، میزان به اندازه کافی بزرگ ساختار آمورف حساس به نرم شدن توسط آب، ظاهراً باقی مانده بود. الیاف نشاسته دارای پیوند عرضی ساختار الیافی ابتدایی خود را حفظ کرده بودند. مکانیزم پیوند عرضی گلوکار آلدهید بصورت واکنش بین

عملیات حرارتی بعد از رسیدگی

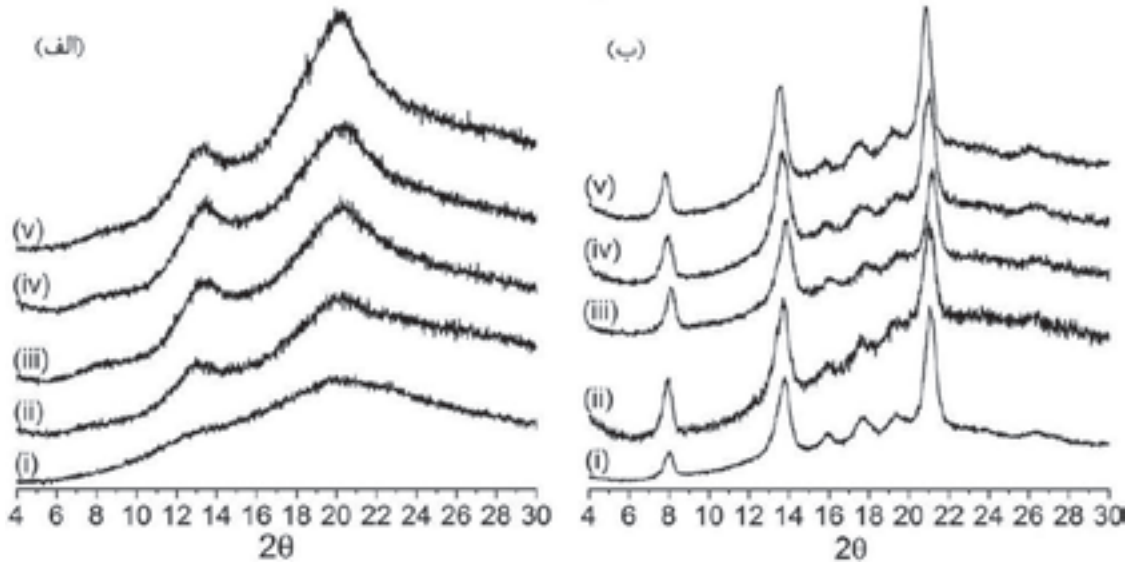
از آنجایی که الیاف در یک روش تصادفی ته نشین شده بودند، الگوهای پراش پرتوی ایکس با زاویه عریض از حصیر الیاف با پراش سنخ پودری پرتو ایکس بدست آمده بودند. بعد از رسیدگی، الیاف نشاسته خشک شده تا درجه زیادی بی‌نظم بودند (شکل ۵). این امر با ترموگرام‌های DSC توافق داشت. بعد از تنش‌زدایی، پیک‌هایی در ۸، ۱۳/۸، ۱۵/۹، ۱۷/۷، ۱۹/۴ و ۲۱ درجه، مشخصه الگوی پراش نوع V، مشاهده شده بودند. بر اساس ساختار کریستالی شش ضلعی ارائه شده برای نشاسته نوع V، ابعاد سل واحد برابر با $a=b=9/25 \text{ \AA}$ و $c=6/5 \text{ \AA}$ محاسبه شده بودند. پارامترها نزدیک به مقادیر گزارش شده ولی کوچکتر هستند [۲۲] و نشان دادند که مارپیچها بعد از خشک شدن، به دقت در یک آرایش شش ضلعی فشرده شده‌اند. درجه تبلور الیاف نشاسته با حرارت عمل شده، حدود ۴۳ درصد تخمین زده شد. بنابراین منطقی است که ذکر شود، مارپیچ‌های آمیلوز در طول تنش‌زدایی ملایم الیاف در مخلوط اتانول/آب بازآرایی و متبلور می‌شوند. این درصد تبلور مشاهده شده از اغلب مقادیر از قبل گزارش شده برای نشاسته نوع V بالاتر بود [۲۳].

عملیات پیوند عرضی

تکنولوژیهای اخیر در رسیدگی الیاف نشاسته می‌تواند شامل افزودن مواد پیونددهنده عرضی به منظور بهبود پایداری مرطوب الیاف نشاسته باشد [۲۴]. پیوند دهنده‌های عرضی مورد استفاده در مطالعات قبلی شامل رزین‌های پلی‌آمیدایی کلروهیدرین، رزین‌های پلی‌اکریل‌آمید گلیوکسال، اوره فرمادئید،



شکل ۶- عکسهای میکروسکوپ نوری حصیر الیاف نشاسته الکترورسی شده، غوطه‌ور شده در آب بعد از ۱۰ دقیقه: (a) الیاف نشاسته اولیه (بدون هیچگونه عملیات)، (b) الیاف نشاسته فوق‌العاده کریستالی با حرارت عمل شده و (c) الیاف نشاسته پیوند عرضی داده شده توسط گلوکار آلدهید فاز گازی. مقیاس در همه عکسها ۵۰ میکرومتر است.



شکل ۷- الگوهای پراش پرتوی ایکس الیاف نشاسته‌الکتروریسی شده اولیه (الف) و الیاف نشاسته عمل شده حرارتی (ب)، از حمام‌های انعقاد با غلظت‌های مختلف اتانول: (i) ۱۰۰٪؛ (ii) ۹۰٪؛ (iii) ۸۰٪؛ (iv) ۷۰٪؛ و (v) ۶۰٪ (حجمی/حجمی)

بکار رفته بود، جت‌های پیوسته و مداوم از آمیلوز بالای موجود در نشاسته ذرت در محلول دی‌متیل سولفو کسید/آب مشاهده شد. الیاف نشاسته صاف و یکنواختی تولید شدند. قطر الیاف نشاسته تحت پارامترهای آزمایشگاهی شرح داده شده، در محدوده میکرون بود. مطالعات بیشتری برای بررسی سیستماتیک اثر متغیرهای پیشمار تجری بر قطر الیاف مورد نیاز است. آنالیز گرمایی الیاف نشاسته در ۴۰٪ و ۵۰٪ (حجمی/حجمی) محلول‌های اتانول، حضور یک پیک گرمازا به ترتیب در حدود ۴۰ و ۵۵ درجه سانتیگراد را نشان داد که مربوط به تبلور مولکول‌های نشاسته است. بنابراین، عملیات تنش‌زدایی حرارتی بعد از ریسندگی در ۶۵ درجه سانتیگراد بکار رفت. عملیات حرارتی قابلیت این را داشت که تبلور الیاف نشاسته را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد، بطوریکه می‌تواند در بهبود استحکام مکانیکی حصیر الیاف نشاسته همکاری کند. عملیات پیوند عرضی الیاف نشاسته با استفاده از گلو تار آلدهید فاز گازی با موفقیت انجام شد. الیاف نشاسته پیوند عرضی داده شده، پایداری مرطوب بهبود یافته‌ای از خود نشان دادند. کاهش غلظت اتانول در حمام انعقاد باعث افزایش درصد تبلور الیاف نشاسته شد. عملیات تنش‌زدایی حرارتی مجدد می‌تواند درصد تبلور را تا حدود ۴۳ درصد بهبود دهد. قلمروهای کاربردی با تنوع زیاد برای الیاف نشاسته، بعنوان مثال محصولات نساجی (پوشک بچه، دستمال کاغذی و پارچه‌های بهداشتی)، محصولات زیست‌پلاستیک (کاسه، چنگال، بشقاب)، محصولات مهندسی (الیاف کامپوزیت)، تولیدات کشاورزی (مواد رهاکننده آب و حامل دانه)، تولید فیلتر، و محصولات زیست‌درمانی (دارورسانی یا رهایی دارو، بانداژهای مخصوص زخم)، معرفی شده بود [۲۴]. علاوه بر این، بدلیل اینکه الیاف نشاسته فقط نیاز به نشاسته‌های طبیعی دارد، رشد موفق این مواد باعث گسترش کاربرد مواد دوست‌دار محیط زیست خواهد شد و وابستگی ما به مواد مصنوعی بر پایه نفت را کاهش خواهد داد.

آلدهیدهای انتهایی و گروه‌های هیدروکسیل نشاسته به منظور تشکیل استال‌ها قبلاً شرح داده شده بود [۲۸]. در این روش گلو تار آلدهید، ماریچ‌های نشاسته را به یک شبکه متصل می‌کند که توسط آب از هم پاشیده نشود.

اثر ترکیب حمام انعقاد

الیاف نشاسته درون مجموعه‌ای از حمام‌های انعقاد با غلظت‌های متفاوت اتانول ریسیده شده بودند (شکل ۷-الف). الیاف نشاسته بازیابی شده از اتانول خالص، بسیار بی‌نظم با الگوی بسیار ضعیف نوع V بودند. کاهش میزان اتانول در حمام انعقاد، الگوهای پراش پرتوی ایکس نوع V را سبب شدند. الیاف نشاسته اولیه، آمیلوز ممکن است با برخی چرب‌های طبیعی و اتانول تشکیل کمپلکس دهد. بعد از خشک‌شدن، اتانول استخراج و بخار شده بود و ماریچ‌های خالی را به جا گذاشت [۲۹]. هنگامی که میزان اتانول از ۹۰٪ به ۶۰٪ (v/v) کاهش یافت، تبلور نوع V الیاف نشاسته از ۲۵٪ به ۳۳٪ افزایش یافت. الیاف نشاسته رسوب کرده در اتانول خالص با سرعت زیادی متلاشی شدند بطوریکه پلیمرهای نشاسته زمان کافی برای تبدیل به ساختارهای ماریچی و آرایش یافته در الگوی کریستالی را نداشتند. افزودن آب به حمام انعقاد، رسوبدهی الیاف نشاسته را به تأخیر انداخت و از اینرو به مولکول‌های نشاسته اجازه داد که در آرایش نوع V قرار بگیرند. بعد از عملیات حرارتی الیاف نشاسته در ۷۰ درجه سانتیگراد در اتانول (v/v) ۵۰٪، پیک‌هایی در ۸، ۱۳/۸، ۱۸/۹، ۱۷/۱۷، ۱۹/۴ و ۲۱ درجه ۲θ، مشخصه‌های الگوی پراش پرتوی ایکس، مشاهده شده بودند (شکل ۷-ب). الیاف نشاسته بدست‌آمده از حمام‌های انعقاد با مقادیر متفاوت اتانول باعث ایجاد الگوهای نوع V مشابه، با درصد تبلور از ۴۰٪ تا ۴۳٪ شدند.

نتیجه‌گیری

در پایان، الیاف نشاسته خالص، برای اولین بار، توسط تکنیک الکتروریسی اصلاح شده یعنی "الکترو-تر-ریسی" تولید شدند. هنگامی که ولتاژ بالا

منابع در دفتر مجله موجود است.