

ساخت و بررسی خصوصیات غشای الیافی پودر فیبروئین ابریشم/ پلی اورتان

مترجم: مسعود هاشمی

چکیده

غشاهای الیافی مخلوط با نسبت جرمی پودر فیبروئین ابریشم (SF) به پلی اورتان (PU) مختلف توسط الکتروریسی ساخته شدند. ساختار، مورفولوژی، خواص مکانیکی و رطوبت پذیری سطحی غشای لیفی مخلوط توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیفسنجی مادون قرمز تبدیل فوریه، تفرق پرتوی ایکس، گرماوزنسنجی، آنالیز حرارتی مکانیکی دینامیک یا پویا، تست کشش، و اندازه گیری های زاویه تماس تحت بررسی قرار گرفتند. نسبت وزنی فیبروئین ابریشم به پلی اورتان نقش مهمی را در تأثیر بر ساختار و مورفولوژی الیاف مخلوط بازی می کرد و نسبت جرمی بهینه ۵:۵ بود. با افزایش مقدار فیبروئین ابریشم در الیاف، جزء یا کسر فیبروئین ابریشم در سطح الیاف مخلوط SF/PU و درجه تبلور پلی اورتان افزایش یافتند و آرایش یافتگی مولکولی پلی اورتان در امتداد محور لیف به وقوع پیوست. مقدار فیبروئین ابریشم، خاصیت آبدوستی غشاء را تنظیم می کرد. پایداری گرمایی و مدول ذخیره پویای غشای لیفی کاهش یافت و جدایی فاز بین بخشهای نرم و سخت پلی اورتان افزایش یافت. به همین نحو، تنش در پیک و مدول یانگ غشای لیفی به تدریج کاهش یافت؛ کرنش در پیک ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.

۱- مقدمه

تلاش های قابل توجهی برای گسترش اسکلت ها یا داربست ها به منظور مهندسی بافت، با استفاده از پلیمرهای زیست تخریب پذیر و سازگار با محیط زیست، طی دهه گذشته صورت گرفته بود. اساساً اسکلت یا داربست بایستی توسط تقلید از ساختار و کارایی بیولوژیکی پروتئین های ماتریس برون سلولی طبیعی طراحی شود، که حمایت مکانیکی را تأمین می کنند و فعالیت های سلولی را تنظیم می کنند و سیگنال های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را برای هدایت سلول ها در بافتهای اساسی از طریق مهاجرت، چسبندگی و تفکیک سلولی تلفیق می کنند. ماتریس برون سلولی طبیعی یا اصلی، یک کمپلکس مولکولی، ساخته شده از پروتئین ها و پلی ساکاریدها می باشد. پروتئین های ابریشم به دلیل اینکه دارای خواص بیولوژیکی ممتاز مختلف شامل زیست سازگاری خوب، نفوذپذیری خوب اکسیژن و بخار آب، زیست تخریب پذیری، و واکنش اشتعالی حداقل می باشند، یکی از مواد داوطلب برای کاربردهای زیست پزشکی هستند.

برخی از محققان اثرات فیبروئین ابریشم را روی کشت فیروپلاست ها و استئوبلاست ها بررسی کرده بودند و نتیجه گرفته بودند که فیبروئین ابریشم اثرات مثبتی روی چسبندگی، زیست پذیری، رشد سلولی و

فعالیت های متمایز دارد. فیبروئین ابریشم در شکلهای مختلفی مثل لیف، فیلم، و پودر در دسترس می باشد. فیلم ابریشم که از انحلال با حلال مناسب به دست می آید، بطور گسترده ای در کاربرد کلینیکی یا بالینی استفاده می شود. با این وجود جنس فیلم بسیار شکننده می باشد و به راحتی در آب حل می شود، که این امر کاربردهای آن را محدود می کند. لیف ابریشم به آسانی در فرایند ریسندگی تحت دمای بالا تجزیه می شود و میکرو ساختار اصلی فیبروئین ابریشم به ناچار آسیب می بیند. بنابراین، الیاف زیستی پروتئینی، خواص اصلی پروتئین را از دست می دهند. روش های بهبودیافته ای بواسطه مخلوط کردن محلول فیبروئین ابریشم با دیگر پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی سابقاً گزارش شده بودند. با این وجود باز هم میکروساختار یا ریزساختار فیبروئین ابریشم آسیب دید. روش جایگزین دیگر برای غلبه بر اشکالات بالا، استفاده از فیبروئین ابریشم به شکل پودر می باشد. این روش جدید، خواص طبیعی اصلی ابریشم را بدون صدمه به میکروساختار آن حفظ می کند. پودر فیبروئین ابریشم به عنوان یکی از حالت های فیزیکی مفید پروتئین فیبروئین ابریشم تولید می شود، که دارای خواص ویژه ای در مقایسه با لیف، فیلم ابریشم، و مخلوط ابریشم/ پلیمر طبیعی یا مصنوعی برای کاربردهای مواد زیستی می باشد.



با نسبت جرمی SF:PU برابر با ۱۰:۱، ۹:۱، ۷:۳، ۵:۵ کدگذاری شدند. و سپس گاززدایی در خلاء به منظور دستیابی به محلول الکتروریسی انجام شد. طرح ترسیمی فرایند الکتروریسی در شکل ۱ نشان داده شده است. تجهیزات الکتروریسی شامل یک سُرنگ ۵ میلی لیتری بود که به یک پمپ سُرنگ متصل بود. سیم مثبت خروجی از منبع تغذیه ولتاژ بالا، از طریق آنبر به سطح خروجی سوزن متصل شد. محلول SF/PU روی یک غلتک فولادی ضدزنگ دوار جهت کسب غشای الیافی SF/PU ریسیده شد. نرخ یا سرعت جریان محلول توسط پمپ سُرنگ (۰/۲ میلی لیتر بر ساعت) کنترل شد. ولتاژ کاربردی ۲۰ کیلوولت بود و فاصله ریسندگی یا نوک سوزن تا جمع کننده، ۱۰ سانتی متر بود. همه الکتروریسی ها در دمای اتاق انجام شدند.

۲-۳- شناسایی مشخصات غشای الیافی SF/PU:

مورفولوژی های غشاها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Sirion II (FE-SEM) تحت مشاهده قرار گرفتند. طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بوسیله طیفسنج مادون قرمز آلمانی VERTEX 70، با تکنولوژی طیفسنجی جذب انعکاس و محدوده پویس از ۴۰۰۰ تا ۶۵۰ cm^{-1} بدست آمد. در آنالیز تفرق پرتوی ایکس (XRD)، نمونه روی یک استاب تثبیت شد و در داخل محفظه تفرق سنج پودری پرتوی ایکس تحلیلی (Japanese Dmax-rA)، طول موج ۱/۵۴ آنگسترم، تابش Cu K α) قرار داده شد. نمونه سپس در محدوده از ۵ درجه تا ۵۰ درجه با گام ۵ درجه بر دقیقه تحت پویس قرار گرفت.

اندازه گیری های زاویه تماس بوسیله دستگاه FM40 Easy drop (آلمان) انجام شد. در اندازه گیری ها از آب مقطر به عنوان مایع مرجع استفاده شد و بطور خودکار با اتوماتیک روی غشاهای الکتروریسی شده ریخته شد. برای تأیید ساختار یکنواخت غشاهای الکتروریسی شده، زاویه تماس ۳ مرتبه در موقعیت های مختلف اندازه گیری شد و مقدار میانگین توسط

ماتریس برون سلولی طبیعی، درون ساختار شبکه ای الیافی در مقیاس نانو می باشد. داربست ها یا اسکلت های نانوالیافی می توانند ترمیم بافت ها از جمله استخوان، غضروف، بافت قلبی عروقی، عصب، و مئانه را در خارج بدن (محیط آزمایشگاه) بهبود بخشند و زخمها را به حداقل برسانند، بطوریکه سلول های انسانی می توانند به خوبی اطراف الیافی با قطرهای کوچکتر از سلول ها، متصل و سازمان یافته شوند. ساختار شبکه ای الیافی در مقیاس نانو، می تواند توسط الکتروریسی بدست آید، که یک تکنیک امیدوارکننده می باشد که اخیراً برای ایجاد اسکلت های زیست ماده ای به منظور کاربردهای مهندسی بافت مورد استفاده قرار می گیرد. علاوه بر این، اسکلت های نانوالیافی برای پشتیبانی یا حمایت مکانیکی مناسب با سطح کارکرد بافت ایجاد شده، می توانند حاوی مواد کمکی نیز باشند. پلی یورتان (PU) به دلیل اینکه سخت، انعطاف پذیر، مقاوم در برابر پارگی، و سازگار با خون می باشد، یکی از زیست ماده های مصنوعی داوطلب می باشد. فیلم قالب ریزی شده مخلوط پلی اورتان و پودر فیبروئین ابریشم بطور گسترده ای بررسی شده بود، اما غشای الیافی مخلوط پلی اورتان و پودر فیبروئین ابریشم ساخته شده توسط الکتروریسی، که یک روش جالب برای ترکیب خصوصیات طبیعی فیبروئین ابریشم و خواص مکانیکی خوب پلی اورتان با ساختار شبکه ای الیافی در مقیاس نانو می باشد، تا کنون تحت بررسی قرار نگرفته بود.

در این مطالعه، غشای الیافی مخلوط با نسبت جرمی مختلف پلی اورتان به فیبروئین ابریشم، بوسیله الکتروریسی تهیه شد. ما نتایج مشاهدات بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FE-SEM) را تفسیر کردیم و میکروساختار سطحی لیف مخلوط و تبلور و آرایش یافتگی پلی اورتان در لیاف را تجزیه و تحلیل کردیم و رطوبت پذیری سطحی و خواص مکانیکی غشاهای الیافی مخلوط را آزمایش کردیم.

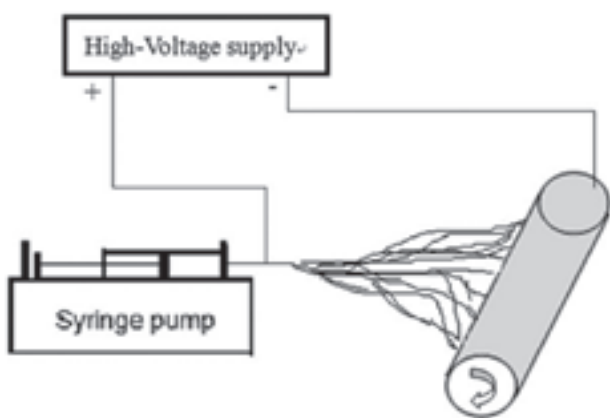
۲- تجربیات

۲-۱- مواد:

پلی اورتان قطعه قطعه شده با نوع Pellethane 2363-80A توسط کمپانی شیمیایی Dow فراهم شد. N, N دی متیل فرم آمید (DMF)، نوعی حلال، توسط کمپانی مواد شیمیایی Tianjin Tianda تهیه شد. فیبروئین ابریشم بوسیله حرارت دهی ابریشم در محلول کربنات سدیم به مدت ۳ ساعت و سپس رسوب دهی به شکل پودر فیبروئین بدست آمد.

۲-۲- الکتروریسی:

برای تهیه محلول مخلوط SF/PU، فیبروئین ابریشم و پلی اورتان کاملاً در DMF دیسپرس یا معلق شدند. نسبت جرمی پلی اورتان به DMF در غلظت محلول در ۱۰ درصد وزنی تثبیت شده بود. مجموعه محلول های SF/PU با عنوان PU، SF/PU1، SF/PU3، SF/PU5، به ترتیب مطابق



شکل ۱- طرح ترسیمی تجهیزات الکتروریسی.



کافی در هم‌رفتگی‌های زنجیر مولکولی وجود داشت تا از جدایی یا پارگی جت محلول بیرون آمده توسط الکتریسیته جلوگیری کند و به تنش‌های الکترواستاتیک اجازه دهد که به جت بیشتر از دیاد طول دهند و آن را به شکل الیاف کشش دهند. فانگ و همکارانش نشان دادند که ویسکوزیته یا گران‌روی نقش اصلی را در تشکیل بیدها بازی می‌کند. آنها نشان دادند که محلول با ویسکوزیته بالا تمایل به تشکیل الیاف بدون بید دارد. از سوی دیگر، با افزایش در میزان فیبروئین ابریشم در محلول، نرخ‌های جریان محلول پلی‌اورتان کاهش یافت. برای جت کوچک آسان بود تا به خوبی از دیاد طول داده شود تا تعداد بیدها کاهش یابد.

با افزایش در مقدار فیبروئین، الیافی با قطرهای یکنواخت و بدون بید توسط الکترورسی بدست آمدند. این امر اشاره بر این داشت که فیبروئین ابریشم دارای سازگاری خوبی با پلی‌اورتان در حلال DMF بود و فیبروئین در DMF، بصورت ذرات کروی منفرد در حالت پایدار، توزیع شده بود و تقریباً هیچگونه انباشتگی یا تجمعی رخ نداد. این امر می‌تواند مربوط به مقاومت الکتریکی سطحی فیبروئین باشد، به دلیل اینکه سطح ذرات فیبروئین دارای مقداری بار منفی می‌باشند. فیبروئین ابریشم در الیاف پلی‌اورتان پیچیده شده بود و روی الیاف جامد شده بود و شکل یک گره لیف بود (شکل ۲، h.۲). نقاط با فلش نشان داده شده. فیبروئین در لیف بطور یکنواخت توزیع شده بود، که به محلول مخلوط پایدار و انجماد سریع محلول در طول فرایند الکترورسی کمک می‌کند. این غشاء با فیلم قالب‌ریزی شده که حفره‌ها یا فضاهای خالی بین فیبروئین ابریشم و پلی‌اورتان درون فیلم وجود داشت، تفاوت داشت.

۳-۲- طیف‌سنجی FTIR:

شکل ۳ طیف‌های FTIR نشان می‌دهد. پلی‌اورتان خالص با استفاده از طیف‌سنجی FTIR بطور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته بوده است. باندهای جذبی متعددی در منحنی وجود داشت. باند جذبی نزدیک 3325 cm^{-1} ، به دلیل ارتعاش کششی گروه‌های OH بود. باندهای جذبی نزدیک به 2943 ، 2855 و 2798 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش نامتقارن و متقارن و کششی CH_2 بودند؛ باند نزدیک 1702 cm^{-1} توسط هم‌پوشانی دو باند جذبی C=O استر و کربامات شرح داده شد؛ باند نزدیک به 1530 cm^{-1} به دلیل گروه آمید ۲ از واکنش گروه‌های OH و NCO بود؛ باند جذبی در حدود 1224 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی CO و ارتعاش پیچشی اورتانو در پلی‌اورتان بود؛ و باند جذبی در $1110-950 \text{ cm}^{-1}$ توسط ارتعاش نامتقارن C-O-C (اثر چرب) شرح داده شد. طیف FTIR فیبروئین ابریشم، دارای باندهای جذبی در 1646 ، 1518 ، 1234 ، و 646 cm^{-1} به ترتیب مربوط به آمید ۱) ارتعاش کششی C=O ، آمید ۲) ارتعاش کششی C-N و ارتعاش پیچشی N-H ، آمید ۳) ارتعاش کششی C-N و ارتعاش تغییرشکل N-H ،

روش آماری محاسبه شد.

تجزیه و تحلیل گراموزن-سنجی روی دستگاه آزمایش METTLER TG50، که با نیتروژن محافظت شده بود، در نرخ حرارت‌دهی 10 سانتیگراد بر دقیقه انجام شد. تجزیه و تحلیل حرارتی مکانیکی دینامیک یا پویا روی آنالیزور حرارتی مکانیکی دینامیک (DMAQ800، TA Instruments) در حالت کششی در فرکانس 1 هرتز انجام شد. نمونه یک نوار مستطیلی ($10 \times 5 \times 0.2$ میلی‌متر) بود و دمای آزمایش از 100 تا 100 درجه سانتیگراد با نرخ گرمایش 5 سانتیگراد بر دقیقه بود. خواص مکانیکی روی ماشین آزمایش Instron 5566 Universal، در طول نمونه 20 میلی‌متر و نرخ کرنش 50 میلی‌متر بر دقیقه در دمای اتاق آزمایش شد و عرض نمونه‌ها 5 میلی‌متر بود. مقدار میانگین در حداقل 3 تکرار برای هر نمونه حساب شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی‌های مورفولوژیکی:

شکل ۲ عکس‌های SEM مربوط به غشاهای لیفی کامپوزیتی را با نسبت‌های جرمی مختلف فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان (100 ، 90 ، 80 ، 70 ، 60) تحت شرایط الکترورسی یکسان نشان می‌دهد. نتایج اشاره بر این داشتند که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان، نقش مهمی را در تعیین خواص غشاء بازی می‌کرد. فیبروئین ابریشم بطور یکنواختی در کامپوزیت لیفی، بدون هیچگونه تجمع یا انباشگی مشهودی، توزیع شده بود. غشاهای الیافی بدست‌آمده از محلول پلی‌اورتان بدون فیبروئین، مورفولوژی کابیده‌های روی رشته "شدیدی از خود نشان دادند. علاوه بر این، این بیدها در حالت مذاب با یکدیگر آمیخته شده بودند و به شکل ساختار بزرگتری تبدیل به جامد شده بودند. با افزایش فیبروئین ابریشم در محلول، تعداد بیدها در الیاف کاهش یافت. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان برابر $1:9$ بود، مقدار زیادی بید در غشای لیفی وجود داشت. وقتی که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان $3:7$ شد، بید کمی در لیف مشاهده شد، و با نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان 55 ، الیاف با قطرهای یکنواخت بدست آمدند.

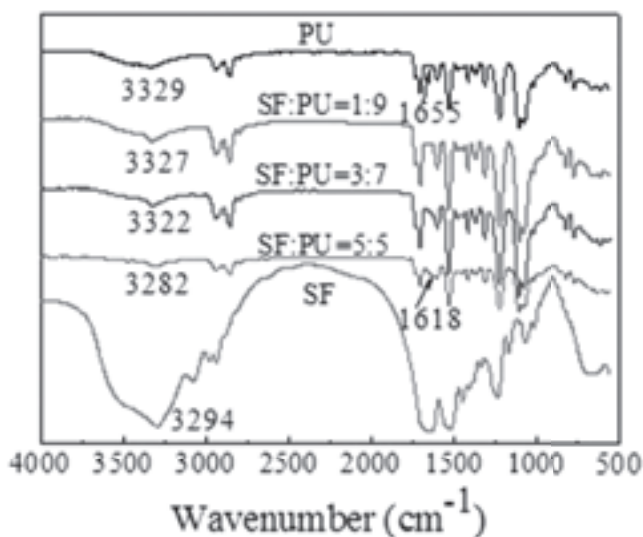
می‌دانیم که فیبروئین ابریشم در DMF حل نمی‌شود. فیبروئین تنها مقدار جامد را در محلول افزایش می‌دهد. این امر قابل توجه می‌باشد که ذرات کروی شکل فیبروئین دارای اندازه متوسط $41 \pm 7/2$ نانومتر بر اساس آنالیز آماری می‌باشند و ذرات تجمع‌یافته پیازشکل دارای اندازه متوسط حدود 500×500 نانومتر می‌باشند. سطح و فضای خالی (حفره) ذرات تجمع‌یافته فیبروئین مقدار زیادی از DMF را به منظور افزایش ویسکوزیته محلول مخلوط به خود جذب خواهند کرد. ویسکوزیته محلول مخلوط SF/PU با نسبت جرمی $100:90$ ، $100:80$ ، $100:70$ و $100:55$ ، به ترتیب برابر $15/49$ ، $16/65$ ، $17/48$ ، و $18/28$ بود. در محلول الکترورسی به اندازه



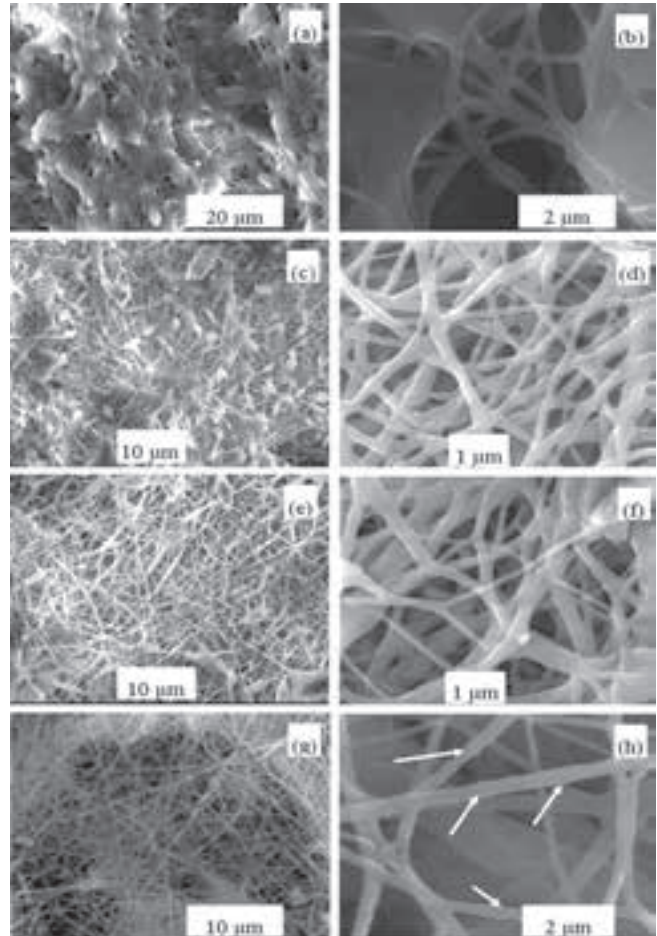
عدد موجی 1618 cm^{-1} (آمید نوع ۲)، مطابق با صورت‌بندی β -sheet فیبروئین ابریشم، شیفت پیدا کرد.

تغییر ایجادشده از صورت‌بندی مارپیچ تصادفی به صورت‌بندی β -sheet برای فیبروئین ابریشم اشاره بر این داشت که جزء پودر فیبروئین در سطح غشاهای لیفی SF/PU افزایش یافته بود و همانطور که در شکل h.۲ مشاهده می‌شود، پودرهای فیبروئین بطور کامل در لیف پلی‌اورتان گرفتار نشده بودند. تشکیل صورت‌بندی β -sheet در فیبروئین، مربوط به غلظت محلول الکتروریسی و فرایند الکتروریسی بود. همانطور که قبلاً اشاره شد، با افزایش مقدار فیبروئین، ویسکوزیته محلول مخلوط افزایش یافته بود. در محلول الکتروریسی به اندازه کافی درهم‌رفتگی‌های زنجیر مولکولی وجود داشت که بر تنش برشی در فرایند الکتروریسی غلبه کند تا اینکه لیف تشکیل شود. فیبروئین ابریشم، به دلیل اینکه پودر فیبروئین در شبکه درهم‌رفتگی‌های زنجیر مولکولی توزیع شده بود، تنش برشی فزاینده با سرعت بالا را تحمل کرد و با انجماد سریع پلی‌اورتان همراهی کرد. بنابراین صورت‌بندی β -sheet فیبروئین ابریشم، در سطح لیاف ظاهر شده بود.

با افزایش در مقدار فیبروئین در غشاهای الیافی SF/PU، باند جذبی نزدیک 3325 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های OH به 3329 ، 3327 ، 3322 ، 3322 ، 3282 و 3294 cm^{-1} نزدیک 1655 و 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاش نامتقارن CH_2 ، به 1655 ، 1638 ، 1638 ، 1638 و 1618 cm^{-1} شیف پیدا کرد. طیف‌سنجی FTIR ابزار مفیدی برای درک محیط فیزیکی و شیمیایی گروه در یک مولکول می‌باشد. شیفت‌ها یا جابه‌جایی‌های طیفی با اندازه کوچک (کمتر از 10 cm^{-1})، اطلاعاتی درباره طبیعت برهم‌کنش بین مولکولی ویژه در مواد می‌دهند. تغییر در شدت و موقعیت پیک‌های FTIR گروه، مطابق با تغییر در مورفولوژی لیف از لیاف دارای بید به لیاف با قطر یکنواخت بود. محیط مولکول‌ها و



شکل ۳- طیف‌های FTIR غشاهای الیافی مخلوط SF/PU.



شکل ۲- عکس‌های SEM غشاهای لیفی مخلوط SF/PU با نسبت فیبروئین به پلی‌اورتان (a) ۱۰:۰، (c) ۹:۱، (e) ۷:۳ و (g) ۵:۵ که عکس‌های با بزرگنمایی بالا به ترتیب (b)، (d)، (f) و (h) هستند.

و آمید ۴ (ارتعاش خمشی C=O) می‌باشد. باندهای جذبی در محدوده $1200-800 \text{ cm}^{-1}$ مشخصه‌های یک پپتاید ویژه نسبت به اتصالات آمینواسید هستند. دو باند ضعیف در 1014 و 976 به ترتیب مربوط به پیوند گلایسین-گلایسین و پیوند آلانین-آلانین هستند.

طیف‌های غشاهای الیافی SF/PU بسیار مشابه با طیف‌های پلی‌اورتان خالص بودند. این امر دلالت بر این داشت که اتصال فصل-مشترک بین فیبروئین و پلی‌اورتان ضعیف بود. این امر مهم بود که ذکر شود، برخی پیک‌های FTIR غشاهای الیافی SF/PU، هنگامی که ترکیب اجزای مخلوط تغییر کرد، به تدریج جابه‌جا شد. شیفت یا جابه‌جایی‌های به مقدار کوچک و تغییر شدت پیک، اطلاعاتی در مورد طبیعت برهم‌کنش بین مولکولی ویژه و ترکیب در مواد فراهم می‌کند. اینگونه دریافت شد که پیک جذبی پدیدار شده در عدد موج 1655 cm^{-1} (آمید ۱)، مربوط به صورت‌بندی مارپیچ تصادفی فیبروئین ابریشم در غشاهای لیفی SF/PU (۹:۱) بود. فرکانس‌های مادون قرمز ابریشم ۱ بسیار شبیه به فرکانس‌های مارپیچ تصادفی بودند. با افزایش مقدار فیبروئین ابریشم SF به ۵:۵ (فیبروئین: پلی‌اورتان)، پیک جذبی به



تغییر در درجه تبلور پلی اورتان می تواند شرح دهد که حضور فیبروئین، ساختار پلی اورتان را بیشتر آرایش یافته می کند. پیوند هیدروژنی بین فیبروئین ابریشم و جزء سخت پلی اورتان، و صورت بندی یا کنفورماسیون زنجیر امتداد یافته ساختار β -sheet مربوط به فیبروئین، به تشکیل شکل متبلور برای پلی اورتان در غشاهای لیفی مخلوط کمک کرده بود. از سوی دیگر، تغییر در درجه تبلور و آرایش یافتگی مولکولی پلی اورتان در غشاهای لیفی، به فرایند ریسندگی متفاوت الیاف مخلوط، به همراه مورفولوژی لیف متفاوت، از الیاف دارای بید به الیاف با قطر یکنواخت، نسبت داده شد. همانطور که ذکر شد، ویسکوزیته محلول الکتروریسی به دلیل تفاوت نسبت جرمی پودر فیبروئین به پلی اورتان، متفاوت بود. اثر میدان الکتریکی یکسان روی کشش و آرایش زنجیر مولکولی پلی اورتان متفاوت بود. لیف دارای بید با درجه تبلور کم ارتباط دارد و لیف با قطر یکنواخت با درجه تبلور و آرایش مولکولی بالای پلی اورتان ارتباط دارد. لی و همکارانش و رنکر و همکارانش گزارش کرده بودند که ساختار کریستالی در نانوالیاف پلی وینیل کلراید و پلی کاپرولاکتان و همچنین آرایش یافتگی مولکولی در امتداد محور لیف از طریق فرایند الکتروریسی ایجاد شده بود. پنگ و همکارانش کشف کردند که ولتاژ بالا می توانست بر روی کریستال های پروتئینی تأثیر بگذارد. به همین نحو تبلور و آرایش یافتگی مولکولی الیاف بر خواص مکانیکی غشاهای الیافی الکتروریسی شده تأثیر خواهد گذاشت. باید اشاره کرد که یک پیک تفرق یا پراش در 2θ درجه و در 29.7 درجه در منحنی های پراش پرتوی ایکس غشاهای الیافی فیبروئین/پلی اورتان به ترتیب با نسبت مخلوط $7:3$ و $5:5$ وجود دارد. این پیک مربوط به صورت بندی یا کنفورماسیون β -sheet پودر فیبروئین ابریشم بود. صورت بندی ورقه بتا یا β -sheet پودر فیبروئین ابریشم، مرتبط با تحریک میدان الکتریکی و انجماد سریع پلی اورتان بود. این نتیجه با نتیجه بدست آمده از داده های FTIR سازگاری خوبی داشت.

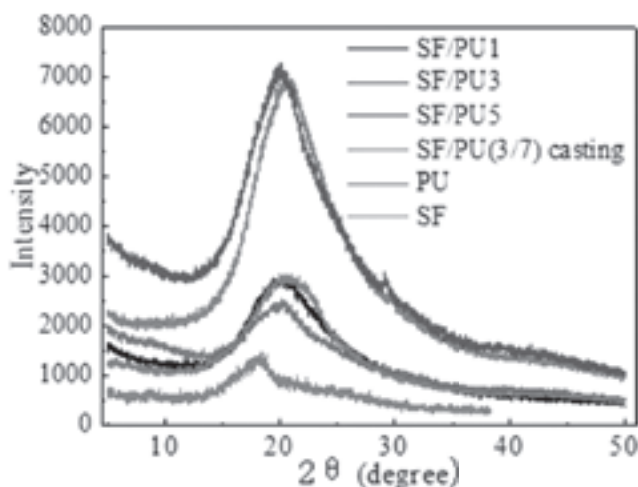
۳-۴- زاویه تماس آب:

رطوبت پذیری سطحی یکی از خواص مهم مواد زیستی می باشد که بر چسبندگی، تکثیر، مهاجرت و قابلیت زیست بسیاری از سلول های مختلف تأثیر می گذارد. برای روشن کردن اثر میزان فیبروئین ابریشم روی خواص سطحی غشاهای الیافی، زوایای تماس آب اندازه گیری شدند و در شکل ۵ نشان داده شده اند. زوایای تماس آب غشاهای لیفی مخلوط فیبروئین/پلی اورتان SF/PU با نسبت مخلوط $10:0$ ، $9:1$ ، $7:3$ و $5:5$ به ترتیب برابر 99 ، 107 ، 129 و 128 درجه بودند. زوایای تماس غشاهای لیفی مخلوط SF/PU می توانست توسط مقدار فیبروئین ابریشم در غشاء، تنظیم شود. دو عامل بودند که بر خاصیت آبدوستی سطح غشاهای الیافی مخلوط تأثیر می گذاشتند: گروه های عاملی سطحی و میکروساختارهای سطحی. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین به

تجمعات یا انباشتگی آنها در واسطه می تواند تحت میدان الکتریکی تغییر کند. نقش الکتروریسی اساساً القاکننده گره زدایی زنجیرها و فشردگی یا تراکم موازی می باشد، که ثبت بین زنجیری را آسان می کند. هنگامی که محلول الکتروریسی، ویسکوزیته کمی داشت، جت محلول از حالت مداوم به قطره قطره تغییر کرد و الکتروریسی به الکترواسپری تبدیل شد. ماکرومولکول های پلی اورتان تنها در صورت بندی مارپیچ تصادفی بودند. با افزایش در مقدار فیبروئین، ویسکوزیته محلول مخلوط افزایش یافت. جت محلول بطور قابل توجهی کشیده شد تا ثبت بین زنجیری، یعنی آرایش مولکولی پلی اورتان در امتداد محور لیف، رخ دهد. در نتیجه، طبیعت برهم کنش بین مولکولی ویژه تغییر یافت. بنابراین شدت و موقعیت پیک های FTIR گروه، تغییر پیدا کرد.

۳-۳- تفرق پرتوی ایکس (XRD):

آنالیز XRD، یک روش بسیار خوب برای بررسی مواد متبلور می باشد. از طریق مقایسه با الگوهای XRD، این امکان وجود دارد که اهمیت مقدار فیبروئین در محلول، روی ساختار و صورت بندی الیاف مخلوط بررسی و شناسایی شود. الگوهای XRD مربوط به غشاهای الیافی مخلوط SF/PU ($9:1$ ، $7:3$ و $5:5$)، پلی اورتان و غشای قالب ریزی شده مخلوط SF/PU ($3:7$) در شکل ۴ نشان داده شده اند. یک برآمدگی تفرق پهن در حدود 20 درجه برای همه نمونه ها مشاهده شد، ولی مساحت پیک های تفرق متفاوت بود. می توان مشاهده کرد که مساحت پیک تفرق غشاهای الیافی فیبروئین/پلی اورتان (SF/PU) با افزایش در میزان فیبروئین ابریشم افزایش یافت، و بنابراین با افزایش مقدار فیبروئین، درجه تبلور پلی اورتان در غشاهای الیافی مخلوط افزایش یافت. غشای قالب ریزی شده مخلوط SF/PU ($3:7$) دارای مساحت پیک تفرق کمتری نسبت به دیگر غشاهای لیفی مخلوط SF/PU بود. افزایش در مساحت پیک تفرق به معنی درجه تبلور بالاتر و آرایش مولکولی بیشتر پلی اورتان می باشد.



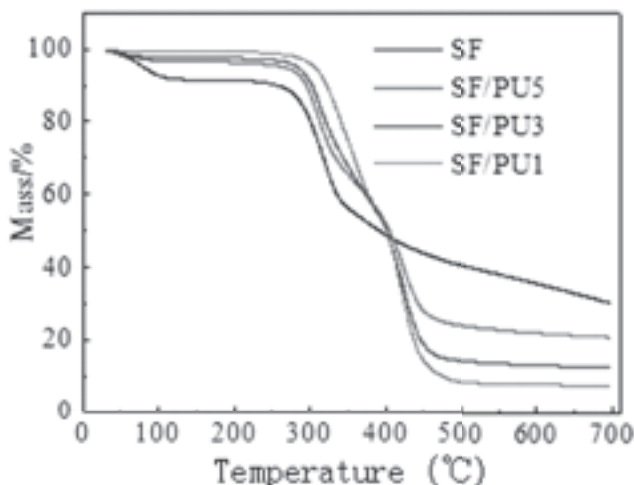
شکل ۴- الگوهای تفرق پرتوی ایکس مربوط به غشاهای الیافی مخلوط فیبروئین ابریشم/پلی اورتان.



و دمای تجزیه حرارتی اولیه در منحنی‌های گرموزن‌سنجی فیلم‌های مخلوط فیبروئین ابریشم/پلی‌اورتان (SF/PU) در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. کاهش وزن مرحله اول با افزایش در میزان فیبروئین ابریشم در غشاهای لیفی مخلوط افزایش یافت. این امر مربوط به خاصیت هیدروسکوپی (جذب و دفع آب) بالای فیبروئین ابریشم بود. دمای اولیه تجزیه حرارتی برای مقایسه پایداری گرمایی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. از جدول ۱، اینگونه می‌توانست نتیجه‌گیری شود که پایداری گرمایی غشاهای لیفی SF/PU، با افزایش در مقدار فیبروئین ابریشم در غشا کاهش یافت. این امر ممکن بود به دلیل دمای تجزیه گرمایی نسبتاً کم فیبروئین ابریشم (۲۶۰-۲۸۰ درجه سانتیگراد) باشد. شیب یا گرادیان‌های کاهش وزن با کاهش در مقدار فیبروئین ابریشم در غشا کاهش یافت و منحنی‌ها در ۳۸۰ درجه سانتیگراد همدیگر را قطع کردند، که این امر می‌توانست به نرخ تجزیه بالای فیبروئین در محدوده ۲۷۰ تا ۳۵۰ درجه سانتیگراد و نرخ تجزیه کم آن در بالاتر از ۳۵۰ درجه سانتیگراد نسبت داده شود. غشاهای لیفی فیبروئین/پلی‌اورتان، شیب کاهش وزن کمتری در بالاتر از ۴۷۰ درجه سانتیگراد، مربوط به فرایند کاهش وزن کوچک فیبروئین ابریشم، داشتند. همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود، وزن باقیمانده با افزایش در مقدار فیبروئین ابریشم، به دلیل وزن باقیمانده بالای فیبروئین، افزایش یافت.

۳-۶- رفتار DMT:

آنالیز DMT یک تکنیک ارزشمند برای بررسی رفتار مکانیکی مواد تحت تنش و برای کسب اطلاعات درباره مکانیزم‌های افت تنش می‌باشد. دینامیک‌ها و میکروساختار مواد با میکروساختار مواد همبسته می‌باشند. وابستگی مدول ذخیره (E') و تانژانت افت زاویه ($\tan \delta$) بر روی دما برای غشاهای لیفی مخلوط فیبروئین/پلی‌اورتان در شکل ۷ نشان داده شده است. مدول ذخیره غشاهای لیفی مخلوط در ناحیه دمایی از ۱۰۰- تا ۵۰- درجه سانتیگراد به سرعت کاهش یافت. دمای تبدیل

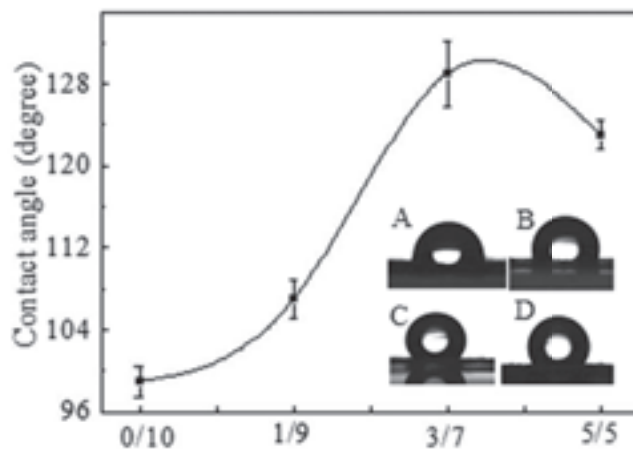


شکل ۶- منحنی‌های گرموزن‌سنجی غشاهای لیفی SF/PU.

پلی‌اورتان افزایش یافت، میکروساختارهای غشاهای لیفی مخلوط از ساختارهای مذاب به غشای لیفی با مقدار کمی بید، و به غشاهای لیفی تشکیل شده از لیفی با قطره‌های یکنواخت، تبدیل شد (شکل ۲)، یعنی زبری سطحی غشاهای لیفی مخلوط افزایش یافت. زبری سطحی از طریق حبس حباب‌های هوا در سطح مشترک آب-جامد، از تماس آب با سطح جامد جلوگیری می‌کند. افزایش در زوایای تماس غشاهای لیفی SF/PU، اساساً نتیجه افزایش هوای محبوس در میکرو یا نانوساختارهای مرتبه‌ای زبر غشاها بود. زاویه تماس آب هوا معمولاً ۱۸۰ درجه لحاظ می‌شود. بنابراین، زوایای تماس غشاهای لیفی مخلوط به تدریج افزایش یافت. اما غشای لیفی با نسبت جرمی ۵:۵ دارای زاویه تماس کمتری نسبت به غشای لیفی با نسبت جرمی ۷:۳ بود. این امر می‌تواند اینگونه شرح داده شود که غشای لیفی با نسبت جرمی ۵:۵ دارای جزء بیشتری از پودر فیبروئین ابریشم در سطح غشای SF/PU نسبت به غشای با نسبت جرمی ۷:۳ بود، که قبلاً ذکر شد. حضور فیبروئین ابریشم روی سطح لیف مخلوط می‌توانست آبدوستی را بهبود بخشد. بطور کلی سطوح آبدوست نسبت به سطوح آبگریز، تمایل بهتری به سلولها و اما جذب کمتری برای پروتئین‌ها از خود نشان می‌دهند. از این رو تعادل آبدوست/آبگریز سطح بستر یا زمینه، برای جذب پروتئین و همچنین فعالیت اتصال یا چسبندگی سلولی مهم می‌باشد.

۳-۵- منحنی‌های گرموزن‌سنجی:

شکل ۶ منحنی‌های گرموزن‌سنجی غشاهای لیفی SF/PU مختلف را نشان می‌دهد. کاهش وزن در مرحله اول مربوط به بخار آب می‌باشد. مرحله دوم میان تجزیه حرارتی و ازهم‌پاشیدگی ناحیه کریستالی در نمونه می‌باشد، که از لحاظ تئوری نقطه دمای تبدیل می‌باشد که توسط روش مورد استفاده در مقالات قبلی تعیین شد. کاهش وزن مرحله اول



شکل ۵- زاویه تماس آب غشاهای لیفی SF/PU. (درون این شکل تغییرات اندازه زاویه تماس روی غشاهای لیفی مخلوط نشان داده شده است)

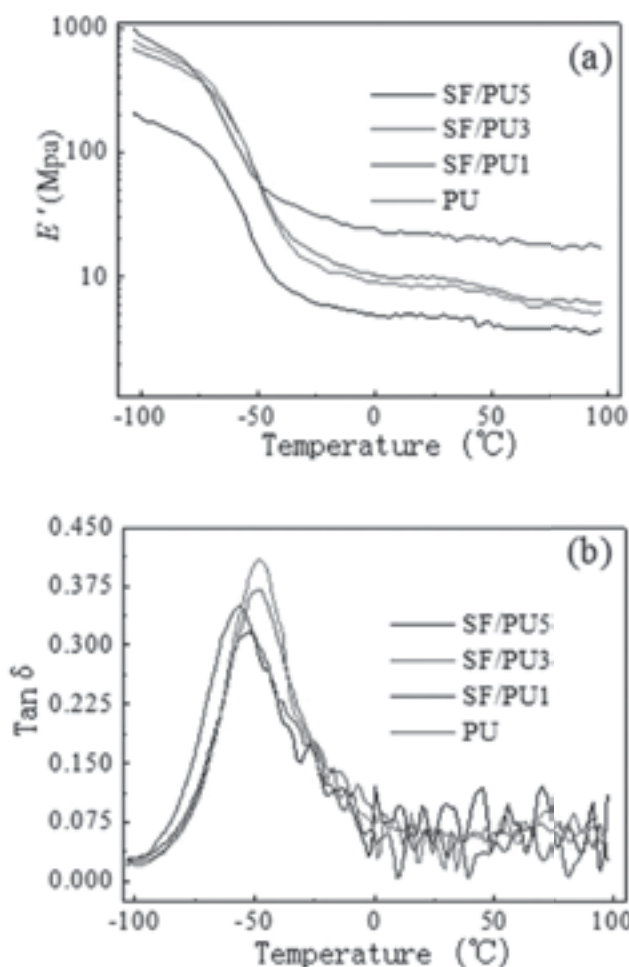


جدول ۱- کاهش وزن مرحله اول و دمای تجزیه اولیه در منحنی‌های گرماوزن سنجی غشاهای لیفی مخلوط SF/PU.

Sample	First step weight lose (wt%)	Initial decomposition temperature (°C)
PU	9.5	275
SF/PU5	3.5	279
SF/PU3	2.5	282
SF/PU1	0.5	298

دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش اثر میرایی، افزایش یافت. با افزایش در مقدار فیبروئین ابریشم، همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده، یک افزایش آرایش یافتگی ممتد زنجیرهای ماکرومولکول پلی-اورتان در الیاف مخلوط SF/PU مشاهده شد. در نتیجه، اثر میرایی بین زنجیرهای مولکولی بیشتر و بیشتر کاهش یافت، و جدایی فاز بین قسمت‌های نرم و سخت پلی‌اورتان بطور فزاینده‌ای کاهش یافت. در ضمن برهم‌کنش بین زنجیرهای مولکولی پلی-اورتان نیز به دلیل پراکندگی یکنواخت فیبروئین ابریشم در الیاف مخلوط بطور فزاینده‌ای کاهش یافت. این امر باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای شد. غشای SF/PU1 کمترین دمای تبدیل شیشه‌ای را در بین غشاهای الیافی مخلوط SF/PU داشت. این امر به دلیل ساختار غشا بود که از الیاف دارای بید تشکیل شده بود، همانطور که در شکل ۲c مشاهده شد. الیاف برای دستیابی به آرایش یافتگی ممتد بالای زنجیرهای ماکرومولکول پلی‌اورتان، به خوبی در میان بیدها امتداد یافته بودند. الیاف جزء اصلی غشا بودند و از اینرو غشای SF/PU1 کمترین دمای تبدیل شیشه‌ای را داشت.

شیشه‌ای غشاهای الیاف مخلوط SF/PU با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان ۱۰۰:۹، ۷:۳، و ۵:۵ به ترتیب برابر با ۴۶/۵، ۵۵/۵، ۴۷/۲، و ۵۲/۸-درجه سانتیگراد بود. در نیمه دوم منحنی‌ها و بالاتر از دمای تبدیل شیشه‌ای، مدول ذخیره غشاهای لیف مخلوط SF/PU، به آرامی کاهش یافت و به ترتیب SF/PU1 > SF/PU3 > SF/PU5 > PU بود (شکل ۷a)، که همانطور که در شکل ۲ مشاهده شد، مربوط به غشاهای الیافی مخلوط با ساختار بی‌بافت مختلف بود. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان ۱ به ۹ بود، بیدهای زیادی در غشای لیفی مشاهده شد. الیاف از طریق بیدها به هم متصل شده بودند. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان ۳ به ۷ بود، به دلیل کاهش بیدها، پیوند ضعیفی بین الیاف وجود داشت. به دلیل غیاب بیدها در غشاهای مخلوط فیبروئین/پلی‌اورتان با نسبت جرمی ۵:۵، پیوند و اتصال بسیار ضعیفی بین الیاف وجود داشت. غشای لیفی پلی‌اورتان خالص تقریباً یک ساختار مذاب (ذوب‌شده) بود.



شکل ۷- وابستگی مدول ذخیره (a) و عامل افت مکانیکی (b) روی غشاهای لیفی مخلوط SF/PU.

عامل مصرف داخلی ($\tan \delta$)، شدت نسبی انرژی ذخیره و افت قابلیت و توانایی غشاها را بیان می‌کند. در تجربیات ما، عوامل تأثیرگذار بر روی $\tan \delta$ شامل نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان و مشخصه آرایش یافتگی مولکولی پلی‌اورتان بودند. با افزایش در میزان فیبروئین ابریشم در غشا یک روند کاهش افت پیک مشاهده شد (شکل ۷b). این امر ممکن بود به دلیل فیبروئین ابریشم باشد، که از تشکیل کریستال پلی‌اورتان در طول فرایند الکتروریسی جلوگیری می‌کرد. این امر آزادی زنجیرهای ماکرومولکول پلی‌اورتان را در الیاف مخلوط SF/PU افزایش داد و پیک $\tan \delta$ را به چند درجه کاهش داد. از سوی دیگر، با افزایش مقدار فیبروئین، پیک تانژانت افت زاویه در غشاهای مخلوط به جزء غشای SF/PU1 به دمای کمتری شیفت پیدا کرد، یعنی دمای انتقال شیشه‌ای کاهش پیدا کرد. دمای انتقال یا تبدیل شیشه‌ای، وابسته به جدایی فاز بین قسمت‌های نرم و سخت پلی‌اورتان و اثر میرایی بین جزء نرم زنجیرهای مولکول بود. هنگامی که جدایی فاز بین جزء نرم و سخت پلی‌اورتان افزایش یافت، دمای انتقال شیشه‌ای به دمای کمتری شیفت پیدا کرد. زنجیرهای مولکولی صورت‌بندی مارپیچ تصادفی، اثر میرایی قوی‌تری نسبت به صورت‌بندی آرایش یافتگی امتداد یافته دارند.



جدول ۲- خواص مکانیکی غشاهای لیفی مخلوط بدست‌آمده از تست‌های کششی.

Sample	Stress at peak (MPa)	Young's	Strain
		Modulus (MPa)	At peak (%)
SF/PU5	4.57 ± 0.57	4.85 ± 0.51	146.58 ± 9.7
SF/PU3	9.60 ± 0.83	8.05 ± 0.67	209.62 ± 8.01
SF/PU1	10.46 ± 0.91	8.17 ± 0.55	185.26 ± 3.21
PU	22.82 ± 0.41	67.28 ± 5.74	48.82 ± 5.65

۳-۷- خواص مکانیکی:

بانگ و تنش در پیک را کاهش می‌دهد. در عین حال، برای لغزش الیاف مخلوط، غشای الیافی مخلوط دارای کرنش در پیک بالاتری نسبت به غشای پلی‌اورتان خالص بود. کرنش در پیک غشای پلی‌اورتان خالص تنها ۴۸/۸۲ درصد بود. این امر شاید به دلیل ساختارهای مذاب تشکیل شده از الیاف بیدار بود. برخی گپ‌ها یا فضاهای خالی در سطح مشترک بین انباشتگی‌های بید می‌توانست مشاهده شود. این فضاها سبب کاهش یا افت در خواص کششی غشای مخلوط شدند.

۴- نتیجه‌گیری

غشاهای لیفی مخلوط با نسبت‌های جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان مختلف، توسط الکترورسی تولید شدند. فیبروئین ابریشم بدون هیچ تجمع و انباشتگی، بطور یکنواختی در الیاف مخلوط توزیع و پراکنده شد. اثرات نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان روی خواص غشاهای لیفی مخلوط به دقت تحت بررسی قرار گرفت. نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان نقش مهمی را در تأثیر بر روی مورفولوژی لیف مخلوط بازی می‌کرد و نسبت جرمی بهینه برابر ۵:۵ بود. طیف‌های FTIR نشان داد که جزء فیبروئین ابریشم در سطح الیاف مخلوط SF/PU با افزایش در مقدار فیبروئین در آن افزایش یافت. آرایش‌یافتگی مولکولی پلی‌اورتان در امتداد محور لیف نیز افزایش یافت. آنالیز XRD نشان داد که با مقدار بالای فیبروئین ابریشم، درجه تبلور و آرایش‌یافتگی بالایی برای پلی‌اورتان در الیاف مخلوط بدست‌آمد و صورت‌بندی یا کنفورماسیون β -sheet فیبروئین ابریشم در سطح الیاف مخلوط وجود داشت. در ضمن، مقدار فیبروئین ابریشم، خاصیت آبدوستی غشای مخلوط را تنظیم می‌کرد. نتایج آزمایشات گرم‌وزن‌سنجی نشان داد که پایداری گرمایی غشای مخلوط، با افزایش در مقدار فیبروئین کاهش یافت. علاوه بر این، با افزایش در نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان در غشاها، مدول ذخیره دینامیک غشاهای مخلوط کاهش یافت و جدایی فاز بین قسمت‌های نرم و سخت پلی‌اورتان افزایش یافت. به همین نحو، تنش در پیک و مدول بانگ غشای لیفی مخلوط به تدریج کاهش یافت؛ تنش در پیک ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.

خواص مکانیکی غشاهای لیفی مخلوط می‌تواند اطلاعات مهمی را درباره ساختار داخلی آنها فراهم کند. رفتار مکانیکی غشاهای مخلوط با مقادیر متفاوت فیبروئین ابریشم توسط آزمایش کششی در دمای اتاق تحت بررسی قرار گرفت. خواص کششی مربوطه مثل تنش در پیک، مدول بانگ و کرنش در پیک در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. این امر قابل توجه بود که اثر مقدار فیبروئین ابریشم روی خواص مکانیکی غشاهای الیافی مخلوط نسبت به غشاهای قالب‌ریزی شده متفاوت بود. با افزایش در مقدار فیبروئین ابریشم، یک کاهش مشهود در تنش در پیک و مدول بانگ مشاهده شد. غشای الیافی مخلوط با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان (۵:۵) تنش در پیک و مدول بانگی برابر با نصف مقادیر مربوط به غشای الیافی با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان (۷:۳) داشت. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان از ۹:۱ به ۷:۳ افزایش یافت، تقریباً هیچ تغییری در تنش در پیک، مدول بانگ و کرنش در پیک مشاهده نشد. تنش در پیک و مدول بانگ غشای پلی‌اورتان خالص نسبت به غشای الیافی مخلوط با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان (۹:۱)، به ترتیب حدود دو برابر و ۸ برابر بیشتر بود. اما کرنش در پیک غشای الیافی مخلوط ۹:۱، حدود ۲۶ درصد بیشتر از کرنش در پیک غشای پلی‌اورتان خالص بود. کرنش در پیک غشاهای لیفی مخلوط برابر ۱۴۶/۵۸، ۲۰۹/۶۲، و ۱۸۵/۲۶ بود. تغییر در خواص مکانیکی غشاهای الیافی مخلوط نمی‌تواند توسط ساختار داخلی فیبروئین و پلی‌اورتان در غشاهای قالب‌ریزی شده شرح داده شود. خواص مکانیکی غشای الیافی یک واکنش ساختار لیفی داخلی غشاها بودند. محلول الکترورسی با نسبت جرمی متفاوت فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان، خاصیت الکترورسی متفاوتی داشت، که همانطور که در شکل ۲ نشان داده شد، غشاهای لیفی با ساختارهای متفاوتی بدست آمد. با افزایش در مقدار فیبروئین، الیاف دارای بید کاهش یافت، تا اتصالات نقطه-پیوندی بین الیاف کاهش یابد. از این رو، نقاط پیوندی کمتری برای جلوگیری از لغزش الیاف پلی‌اورتان وجود داشت و این امر از طریق درهم-رفتگی‌های فیزیکی یا اصطکاکی فراهم شد، که مدول