تهیه فیلم فیبروئین از طریق بازیابی ضایعات ابریشم

معصومه ولی‌زاده*[۱] و کامران محفوظی[۲]

۱- کارشناس ارشد گروه نساجی، دانشکده فنی دانشگاه گیلان
۲- مربی گروه نساجی، دانشگاه گیلان و دانشجوی دکتری نساجی، دانشگاه صنعتی امیر کبیر

چکیده:

ابریشم به عنوان یک لیف طبیعی ارزشمند در روشهای مرسوم ریسندگی از درصد ضایعات بالایی برخوردار است. در این تحقیق الیاف ضایعاتی ابریشم پس از صمغ‌گیری در حلالی با نسبت معین از آب، اتانول و کلریدکلسیم حل شده و به‌صورت فیلم و رشته فیبروئین بازیابی گردیده است. به‌منظور دستیابی به فیلم یا رشته با مشخصات مکانیکی قابل قبول، نسبتهای مختلف اجزای حلال و دمای انحلال مورد بررسی قرار گرفتند. ساختار شیمیایی فیبروئین بازیابی‌شده با استفاده از طیف‌سنجی IR مشابه ابریشم اولیه تشخیص داده شد.

واژگان کلیدی: بازیابی، ابریشم، کلریدکلسیم، اتانل، طیف‌سنجی IR

مقدمه

ابریشم از جمله قدیمی‌ترین و گرانقیمت‌ترین الیافی است که مورد استفاده بشر قرار گرفته‌است. الیاف ابریشم به صورت دسته‌های فیلامنتی از طریق باز کردن پیله‌های ابریشم در حمام حاوی آب داغ جمع‌شده و پس از صمغ‌گیری جهت تهیه منسوجات مورد استفاده قرار می‌گیرد. در ازای مصرف هر تن ابریشم حدود ۳۳۰ کیلوگرم ابریشم ضایعاتی ایجاد می‌شود. این ضایعات شامل پیله‌های معیوب، سرنخ اضافی پیله و پیله‌های ته تشتی است. این ضایعات که مقدار آن بین ۳۵-۳۰ درصد وزن ابریشم خام است، علی‌رغم ارزش بالایی که دارد، به شکل صحیحی مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. ضایعات ابریشم اغلب به صورت دستی و نامرغوب جمع‌آوری شده. یا با تبدیل آنها به الیاف بریده شده در ریسندگی الیاف بلند و به صورت مخلوط با سایر الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرند.

ناکارآمدی این روشها سبب شروع تحقیقاتی در زمینه بکارگیری ابریشم ضایعاتی شده‌است. از جمله مهمترین ایده‌های مطرح در این زمینه بازیافت الیاف ابریشم به روش تریسی است. در این روش ابریشم صمغ‌گیری شده که در واقع پروتیینی به‌نام فیبروئین است در حلالی مناسب حل‌شده، پس از عبور از رشته‌ساز در حمام حاوی مواد منعقدکننده تبدیل به فیلامنت فیبروئین بازیافتی می‌شود. از آنجایی که استفاده از ابریشم ضایعاتی جهت تریسی سبب بروز مشکلاتی می‌شود، محققان تلاش کرده‌اند تا در گام اول ابریشم را به شکل پودر یا فیلم بازیافت نمایید. استفاده از چنین فرمهایی ضمن اینکه قبل از مصرف به سهولت قابل نگه‌داری و انبار کردن می‌باشد، جهت عملیات تریسی نیز مناسب‌تر است. نکته مهم در تهیه این محصولات واسطه دوام، استحکام و عدم حساسیت به عوامل طبیعی از جمله رطوبت و گرما است. مهمترین عاملی که این ویژگی‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد. حلال مورد استفاده جهت بازیافت ابریشم می‌باشد [۱].

با توجه به حساسیت ابریشم نسبت به محیطهای اسیدی و قلیایی انتخاب حلال در این روش از محدودیتهایی برخوردار است. حلال مورد استفاده نباید سبب تخریب فیبروئین ابریشم شود و کاهشی را نیز در وزن مولکولی آن ایجاد نکند. ابریشم در حلالهای آلی نامحلول

*مسؤول مکاتبات، پیام‌نگار:sh_valizadeh@yahoo.com

است. مهمترین حلالهای ابریشم محلولهای غلیظ نمکهای معدنی نظیر تیوسیاناتهای لیتیم، سدیم، کلسیم و منیزیم ، کلریدهای کلسیم، منیزیم و روی، برمید لیتیم و نمکهای مس می‌باشد. باید توجه داشت که اکثر این نمکها در مخلوط با حلالهای آلی جهت انحلال ابریشم موثر واقع می‌شوند.

لازم به‌ذکر است که تمامی حلالهای ذکر شده جهت بازیافت ابریشم به‌گونه‌ای که جهت ریسندگی مجدد مناسب باشد کارآمد نیستند. تلاشهای محققین در این زمینه منجر به معرفی حلالهایی نظیر محلول کلرید کلسیم/ اتانل[۱]، N–متیل‌مورفولین N–اکسید (یک آمین حلقوی آلی) [۲]، پلی‌اتیلن اکسید که به‌همراه روش الکترواسپینینگ مورد استفاده قرار گرفته است[۳]، فرمیک اسید–متانل [۴]، گوانیدین هیدروکلراید یا هگزا فلوئورو ایزو پروپانل – متانل [۵و۶] ، کلسیم نیتریت تترا هیدرات – متانل[۷] ، محلول آبی کلرید لیتیم[۸و۹]و محلول کلرید کلسیم/ N,N– دی‌متیل فرمامید [۱۰] گردیده‌است.

در تحقیق حاضر از سیستم محلول کلریدکلسیم– اتانل استفاده شده است. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر نسبتهای مولی اجزای حلال و دما روی خصوصیات فیلم ابریشم بازیافتی است. در عین حال ساختار شیمیایی فیبروئین بازیافتی و ابریشم اولیه با استفاده از طیف‌سنجی IR مورد ارزیابی و مقایسه قرار گرفته‌اند. مطالعه مذبور روی ابریشم صمغ‌گیری شده که در واقع همان پروتئین فیبروئین است انجام گرفته‌است. لازم به ذکر است که صمغ یا پروتئین سریسین ماده چسبناک محافظ لیف ابریشم است که فاقد ثبات و استحکام مناسب جهت تولید منسوجات بوده و در آب گرم و به‌خصوص در حضور دترجنت حل می‌شود. اما پروتئین فیبروئین در آب محلول نیست.

تجربی

مواد

آزمایشات روی الیاف ابریشم صمغ‌گیری شده انجام گرفتند. مواد مورد استفاده جهت تهیه حلال عبارتند از اتانول ۹۶ درجه و ۸۶ درجه طبی و کلرید کلسیم بدون آب مرک.

روشها

به‌منظور تهیه حلال ابریشم ابتدا با توجه به محاسبات مربوط به نسبت مولی اجزای حلال، کریستال کلریدکلسیم در آب حل شده و سپس الکل اتانل به آن افزوده شد. نسبت مولی اجزای حلال برای هر نمونه در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جهت بازیابی الیاف ابریشم به صورت فیلم از الیاف ابریشم صمغ‌گیری شده استفاده شد. به منظور جذب کامل حلال توسط الیاف عملیات خیس‌پذیری به این ترتیب اجرا می‌گردد که هر بار مقدار کمی از ابریشم (حدود ۰/۵ گرم) به حلال اضافه شده و به‌کمک یک میله شیشه‌ای درون حلال فشرده می‌شود تا کاملا حلال را جذب نماید. نمونه به مدت ۲۰دقیقه در دمای محیط درون حلال باقی‌می‌ماند. پس از طی این مدت دمای آن افزایش می‌یابد. دمای انحلال ابریشم بر اساس درجه خلوص اتانل مصرفی، ۵۵°C یا ۶۵°C ، به‌ترتیبی که در جدول ۱ آمده است انتخاب گردید. پس از انحلال کامل ابریشم درون حلال، ژل بدست آمده درون ظرف مسطحی به صورت لایه‌ای نازک گسترده شده و از آنجایی که بدلیل حضور کلرید کلسیم بسیار جاذب‌الرطوبه است، تحت عملیات دیالیز قرار می‌گیرد. بدین ترتیب که ابتدا به مدت ۴ روز درون آب دیونیزه قرار می‌گیرد در این مدت به صورت یک فیلم از کف ظرف جداشده و درون محلول غوطه‌ور می‌شود. سپس فیلم تشکیل شده به مدت دو روز در هوای آزاد خشک شده و در نهایت با دو ساعت غوطه‌وری در اتانل به صورت فیلم غیرمحلول در آب بازیافت می‌شود.

جهت بررسی امکان تبدیل فیبروئین بازیافتی به رشته الیاف، ژل بدست آمده از انحلال ابریشم در حلال با استفاده از غشاء نیمه‌تراوا در مجاورت آب خالص دیالیز شده و سپس با استفاده از سرنگ درون ظرفی حاوی اتانل یا متانل به شکل رشته لیف منعقد می‌گردد.

نتایج و بحث

بررسی نسبت مناسب اجزای حلال جهت تهیه فیلم فیبروین

نسبت مولی اجزای حلال، زمان و دمای انحلال، نوع الکل مصرفی، درصد محلول فیبروین و خصوصییات فیبروین بازیافتی در هر مورد در جدول ۱ ذکر شده است.

چنانکه مشاهده می‌شود در صورت استفاده از الکل ۸۶ درجه، ابریشم در دمای ۶۵°C حل می‌شود. اما با افزایش خلوص آن به ۹۶ درجه این دما به ۵۵°C کاهش می‌یابد. در عین حال باید توجه داشت که دمای بین ۶۰-۷۰°C سبب کاهش واضح ویسکوزیته ژل فیبروین می‌گردد. حد بهینه حضور آب، اتانل و کلریدکلسیم در حلال به ترتیب ۸ :۲ :۱ مول است. مصرف مقادیر کمتر یا بیشتر اتانل جهت تهیه حلال ، انحلال ابریشم را با مشکل مواجه می‌سازد ضمن اینکه ژل بدست آمده قابلیت تبدیل به فیلم را نیز ندارد و تغییر رنگ متمایل به قهوه‌ای نیز در محصول بازیافتی مشاهده می‌گردد.

افزایش مقدار آب منجر به تشکیل ژلی رقیق می‌شود که کار کردن با آن مشکل است و کاهش میزان آب نیز سبب می‌شود که در مراحل پس از انحلال و در زمان تشکیل فیلم، جذب رطوبت و چسبندگی لایه فیبروین بازیافتی بیشتر از حد معمول باشد.

کلرید کلسیم ماده‌ای جاذب‌الرطوبه است. کاهش میزان کلرید کلسیم در حلال مانع انحلال ابریشم در حلال می‌شود. افزایش میزان کلرید کلسیم زمان انحلال را کاهش می‌دهد در عین حال مشخصات فیلم تشکیل شده در نسبت مولی ۱،۵/۲/۸=آب/الکل/کلریدکلسیم تفاوت محسوسی نسبت به زمانی که از نسبت مولی ۱/۲/۸=آب/الکل/کلریدکلسیم استفاده می‌شود ندارد.

بررسی اثر شرایط انعقاد در بازیابی فیبروین به‌صورت رشته لیف

جهت کسب شرایط مناسب بازیابی فیبروین به شکل لیف، اثر تغییر غلظت ژل و مقدار اتانل در مرحله انعقاد ژل فیبروین مورد بررسی قرار گرفت. ژل اصلی مورد استفاده با غلظت ۱۳/۶درصد و مشابه نمونه شماره ۱۰ جدول ۱ تهیه شده. سپس با استفاده از آب دیونیزه به اندازه مقادیری که در جدول ۲ ذکر شده رقیق گردیده است.

جدول۱: مشخصات حلال، دما، زمان و ویژگی‌های محصول بازیافتی ابریشم

مشاهدات	دمای انحلال	زمان انحلال	درجه‌خلوص اتانل	درصد ابریشم حل‌شده در محلول	نسبت مولی $CaCl_2$:EtOH: H_2O	شماره نمونه
ژل سفید رنگ رقیقی بدست می‌اید که پس از دیالیز قابلیت تبدیل به رشته الیاف بازیافتی را دارد.	۶۵°C	۱:٤٥'	۸٦	۱۰/٤	۱:۲:۱۰	۱
ژل سفید رنگی بدست می‌اید که پس از دیالیز قابلیت تبدیل به رشته الیاف بازیافتی را دارد.	۶۵°C	۱:٤٥'	۸٦	۱٤/۲	۱:۲:۱۰	۲
ژل سفید رنگی بدست می‌اید که پس از دیالیز قابلیت تبدیل به رشته الیاف بازیافتی را دارد.	۶۵°C	۱:٤٥'	۸٦	۱۳/٦	۱:۲:۸	۳
ژل سفید رنگ غلیظی بدست می‌اید که پس از دیالیز قابلیت تبدیل به رشته الیاف بازیافتی را دارد.	۶۵°C	۱:٤٥'	۸٦	۱۵/۳	۱:۲:۸	٤
ابریشم در ابتدای حل شدن قهوه‌ای شده و پس از حل شدن کامل به ژل سفیدرنگی تبدیل شد که قابلیت تبدیل به فیلم را ندارد	۶۵°C	٦۰'	۸٦	۱۱/٦	۱:۳:۸	۵
ابریشم در حلال حل نمی‌شود	۶۵°C	-	۸۶	-	۰/۷۵: ۲:۸	٦
استحکام و چسبندگی بین لایه‌های فیلم خوب است	۵۵°C	۸'	۹٦	۱۳	۱/۵: ۲:۸	۷

ژل شیری‌رنگ، فیلم بدست آمده فاقد استحکام بوده، بسیار ترد و شکننده است	۵۵°C	۱:۲۰'	۹۶	۱۳	۱ :۱/۸:۸	۸
ژل سفیدرنگی که درون آب دیونیزه تکه تکه شد. قابلیت تبدیل به فیلم را ندارد	۵۵°C	۳۰'	۹۶	۱۳	۱ :۲/۵:۸	۹
ژل سفیدرنگ، فیلم تهیه شده در این شرایط شکننده نیست و از مقاوت خوبی برخوردار است.	۵۵°C	۱:۱۰'	۹۶	۱۳	۱:۲:۸	۱۰
ژل سفیدرنگ، فیلم تهیه شده در این شرایط شکننده نیست و از مقاوت خوبی برخوردار است.	۵۵°C	۱:۱۰'	۹۶	۱٤	۱:۲:۸	۱۱
ژل سفیدرنگی که درون آب دیونیزه تنها رقیق شده و قابلیت تبدیل به فیلم را ندارد	۵۵°C	۱۲۰'	۹۶	۱۳	۱:۲:۹	۱۲
ژل بدست آمده نسبت به سایر نمونه‌ها سفیدتر است. تمایل آن به جذب رطوبت حتی پس از دیالیز زیاد بوده، چسبنده است و قابلیت تبدیل به فیلم را ندارد	۵۵°C	۵۰'	۹۶	۱۳	۱:۲:۷	۱۳
ادامه جدول ۱						

نتایج این بخش از آزمایشها در جدول ۲ آورده شده است. چنانکه از اطلاعات این جدول بر می‌آید افزایش غلظت ژل فیبروبین و مقدار اتانل منجر به بهبود وضعیت بازیابی می‌گردد. اما افزایش بیش از حد این دو پارامتر سبب می‌شود که فیبروبین بازیافتی مجددا حالتی ژل مانند و پلاستیکی پیدا کند. بدین ترتیب می‌توان عنوان داشت که مناسبترین غلظت فیبروبین برای کسب رشته لیف ٪۵۵ بوده و مقدار بهینه اتانل نیز ۱/۷ برابر وزن ژل است. اتانل سبب هیدرولیز کامل فیبروبین شده و آنرا به صورت نامحلول در آب در می‌آورد. عدم انعقاد فیبروبین در اتانل سبب می‌شود که محصول بازیافتی در آب حل شود. در عین حال استفاده از متانل به جای اتانل منجر به انعقاد بسیار سریع فیبروبین شده و بازیافتها به شکل توده‌هایی بی‌شکل خواهند بود. بدین معنی که متانل ماده مناسبی جهت منعقد ساختن فیبروبین نمی‌باشد. این نتایج با یافته‌های Ajisawa مطابقت دارد[۱].

جدول ۲: اثر غلظت ژل فیبروبین و میزان اتانل در مرحله انعقاد به شکل رشته لیف

وضعیت بازیافت	وزن اتانل	وزن محلول	غلظت فیبروبین
۲ گرم توده پودری	۹ gr	۳ gr	٪۲۰
۱ گرم ذرات ریز	۶gr	۳ gr	٪۲۰
۱ گرم ذرات ریز	۸ gr	۳ gr	٪۲۵
۱ گرم توده پودری	۱۰ gr	۳ gr	٪۳۰
۲ گرم توده پودری	۹ gr	۳ gr	٪۴۰
۱ گرم ذرات ریز و ۱ گرم رشته	۹ gr	۳ gr	٪۵۰
۲ گرم رشته	۱۱ gr	۳ gr	٪۵۵
۲ گرم رشته پلاستیکی و ژل مانند	۱۱ gr	۳ gr	٪۶۰

بررسی طیف IR فیبروبین بازیابی

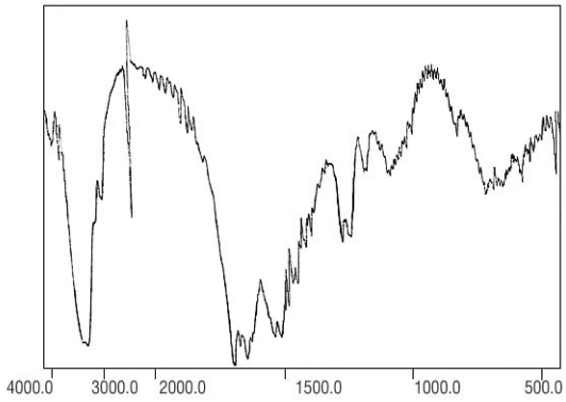
جهت مقایسه ساختار شیمیایی فیبروبین بازیافتی با ابریشم اولیه طیف IR ابریشم و فیبروبین بازیافتی مورد بررسی قرار گرفتند.

شکلهای ۱ تا ۵ به ترتیب طیفهای IR مربوط به ابریشم طبیعی اولیه، نمونه شماره ۱۱ (به عنوان مناسبترین نمونه بازیافتی) و نمونه‌های شماره ۷، ۱۳ و ۴ را نشان می‌دهند. با توجه به شکل‌های ۱و۲ می‌توان اظهار داشت که همه نمونه‌های انتخابی در محدوده‌های

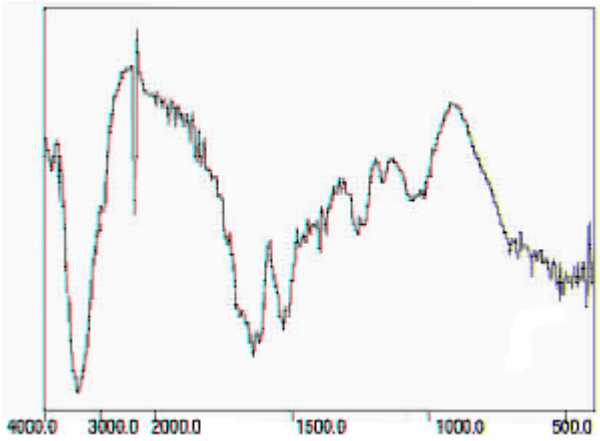
$1250 cm^{-1}$ (پیوند N-C)، $1620-1700 cm^{-1}$ (پیوندهای C=O، C=Cو حلقه بنزن) و $2500-4000 cm^{-1}$ (پیوندهای N-H، O-H و C-H) که مربوط به اسید آمینه‌های مختلف تشکیل‌دهنده ابریشم هستند، جذب نشان داده‌اند.

طیف مربوط به ابریشم و فیبرویین بازیافتی تشابه بسیار زیادی با یکدیگر دارند. بخصوص در ناحیه اثر انگشت (عدد موجی کمتر از $1500 cm^{-1}$) تطابق قابل قبولی بین این دو نمونه وجود دارد. بدین ترتیب می‌توان اظهار داشت که فیبرویین بازیافتی ساختاری مشابه ابریشم اولیه و اسیدهای آمینه ابریشم اولیه در اثر عملیات بازیابی تخریب نشده‌اند. شکلهای ۳، ۴ و ۵ نشان می‌دهند که کاهش میزان کلرید کلسیم یا آب یا افزایش دما تا $65^{\circ}C$ تغییر قابل ملاحظه‌ای در مشخصات فیبرویین بازیافتی ندارد. قابل ذکر است که پیک مشاهده شده در $2350 cm^{-1}$ مربوط به هوا می‌باشد.

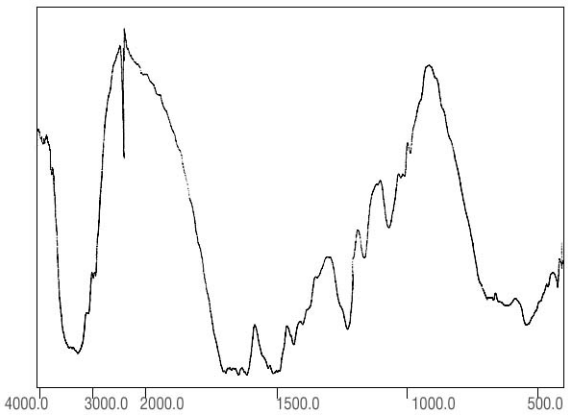
شکل۱: طیف مادون قرمز ابریشم صمغ‌گیری شده



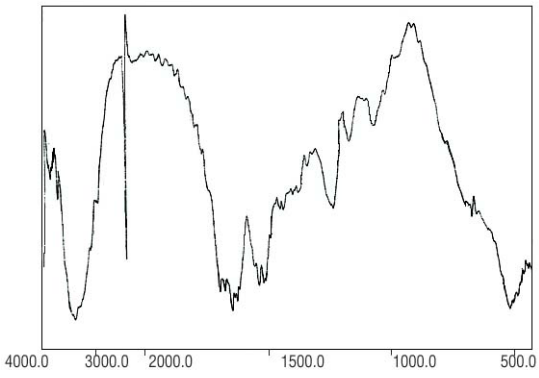
شکل۲: طیف مادون قرمز ابریشم بازیافتی، نمونه شماره ۱۱



شکل۳: طیف مادون قرمز ابریشم بازیافتی، نمونه شماره ۷



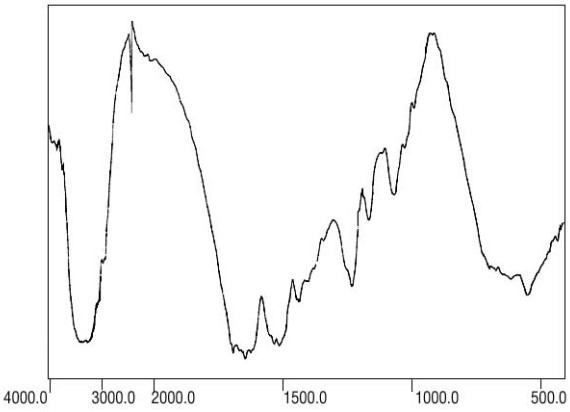
شکل۴: طیف مادون قرمز ابریشم بازیافتی، نمونه شماره ۱۳



نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که حلال متشکل از کلریدکلسیم، اتانل و آب با نسبت مولی ۸:۲:۱ ، در دمای $55^{\circ}C$ به خوبی ابریشم بدون صمغ را حل می‌نماید. افزایش غلظت ابریشم در حلال منجر به بازیافت فیبرویین به شکل رشته لیف یا فیلم با استحکام مناسب می‌شود. ماده مناسب جهت انعقاد فیبرویین بازیافتی، به‌گونه‌ای که محصول نهایی در آب غیر محلول باشد اتانل بوده که حد بهینه مصرف آن ۱/۷ برابر وزن ژل است. بر اساس نتایج این تحقیق می‌توان ابریشم ضایعاتی را به روش تراریسی، به صورت لیف بازیابی نمود. بررسیهای طیف‌سنجی مادون قرمز نشان می‌دهد که ابریشم بازیافتی ساختمانی مشابه ابریشم اولیه دارد.

شکل ۵: طیف مادون قرمز ابریشم بازیافتی، نمونه شماره ۴



مراجع

1- Ajisawa, A, "Dissolution of silk fibroin with calcum chloride/ ethanol equeous solotion", Omiya Res. Lab. (1997)

2- Freddi G, Pessina G, Tsukada M, "Swelling and dissolution of silk fibroin (Bombyx mori) in N-methyl morpholine N-oxide", Int J Biol Macromol, VOL 24 (2-3), PP 251-63(1999)

3- Jin HJ, Fridrikh SV, Rutledge GC, Kaplan DL," Electrospinning Bombyx mori silk with poly(ethylene oxide)", Biomacromolecules, VOL 3(6),PP 1233-1239 (2002)

4- Um IC, Kweon HY, Park YH, Hudson S," Structural characteristics and properties of the regenerated silk fibroin prepared from formic acid", Int J Biol Macromol, Aug 20;29(2),PP 91-97 (2001)

5- Lazaris, A, Arcidiacono, S, Huang, Y, Zhou, J.F, Duguay, F, Chretien, N, Welsh, E.A, Soares, J.W, Karatzas, C.N," Spider Silk Fibers Spun from Soluble Recombinant Silk Produced in Mammalian Cells", www.sciencemag.org, SCIENCE, VOL 295,PP 472-476 (2002)

6- Jelinski,L.W, Blye,A, L,Oskar, Michal, C, LaVerde, G, Seidel, A, Shah, N, Yang,Z," Orientation, structure, wet-spinning, and molecular basis forsupercontraction of spider dragline silk", International Journal of Biological acromolecules, VOL24, PP 197–201(1999)

7- Ha SW, Park YH, Hudson SM, "Dissolution of Bombyx mori Silk Fibroin in the Calcium Nitrate Tetrahydrate-Methanol System and Aspects of Wet Spinning of Fibroin Solution", Biomacromolecules, VOL 4(3), PP 488-496 (2003)

8- Yamaura, K, Okumura, Y, Ozaki, A, Matsuzawa, S, ”Flow – induced crystallization of bombyx mori L. silk fibroin from regenerated aqueous solution and spinnability of its solution”, Jou. App. Polymer Sci: App. Polymer Symp. 41, PP 205-220 (1985)

9- Lizuka, E, “Silk thread: mechanism of spinning and its mechanical properties”, Jou. App. Polymer Sci: App. Polymer Symp. 41, PP 173-185 (1985)

10- Furuhata, K, Okada, A, Chen, Y, Xu, Y, Sakamoto, M, “Dissolution of silk fibroin in Lithium halide/ organic amide solvent system”, J. Seric. Sci. Jpn., 63(4), PP 315-322 (1994)