



## بررسی تاثیر نوع انعقادگر در فرآیند تریسی فیبروئین ابریشم بازیافتی

سیده آمنه سیادت، جواد مختاری\*

دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

### تاریخچه داوری:

دریافت: ۲۶ اردیبهشت ۱۳۹۳  
بازنگری: ۱ آذر ۱۳۹۶  
پذیرش: ۲۶ فروردین ۱۳۹۴  
ارائه آنلاین: ۵ اردیبهشت ۱۳۹۴

### کلمات کلیدی:

فیبروئین ابریشم بازیافتی  
N-متیل مورفولین N-اکساید  
انعقادگر  
تریسی  
استحکام

**چکیده:** فیبروئین ابریشم بازیافتی با غلظت‌های مختلف ۸، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۳ درصد وزنی در حلال N-متیل مورفولین N-اکساید حل شد و محلول‌های ریسندگی با غلظت‌های مختلف به دست آمد. تاثیر انواع انعقادگرها شامل: متانول، اتانول و ۱-پروپانول و همچنین دماهای ریسندگی ۹۵، ۱۱۰ و ۱۲۰ C° در فرآیند تریسی محلول فیبروئین ابریشم مورد بررسی قرار گرفت. استحکام در پارگی الیاف بدست آمده در غلظت‌ها و حمام‌های انعقاد مختلف (بدون اعمال هیچ گونه فرآیند کشش) اندازه گیری و محاسبه شد. الیاف ممتد بدون ریزدانه در طول آن همراه با استحکام و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی بالا (به ترتیب cN/dtex ۱/۶ و ۳۴/۲۵ درصد) در غلظت ۰/۸٪ و دمای ریسندگی ۹۵ C° و با استفاده از حمام انعقاد متانول به دست آمد و همچنین مشاهده شد که با افزایش غلظت از ۸ به ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۳ درصد وزنی، استحکام کاهش یافته و به ترتیب برابر با ۰/۸۱، ۰/۷۰ و ۰/۲۰ cN/dtex گردیده است. استحکام الیاف به دست آمده از حمام انعقاد ۱-پروپانول نیز برابر با ۰/۶ cN/dtex بوده که کمتر از حمام‌های انعقاد اتانول (۰/۸ cN/dtex) و متانول (۱/۶ cN/dtex) می‌باشد و این نتایج حاکی از آن است که نوع ساختار شیمیایی انعقادگر بر توانایی تریسی الیاف ابریشم بازیافتی کشیده نشده تاثیر گذار می‌باشد.

### ۱- مقدمه

پیلای کرم ابریشم از دو نوع پروتئین تشکیل شده است: (۱) سرسین که غشاء پیل را تشکیل می‌دهد و عموماً بوسیله‌ی فرآیندهای صمغ‌گیری و سپس شستشو حذف خواهد گردید (۲) فیبروئین که قسمت داخلی پروتئین را شامل می‌شود [۱]. فیبروئین ابریشم بومبیکس موری<sup>۱</sup> نوعی پروتئین بوده که شامل ۱۸ نوع آمینواسید می‌باشد و ۳ نوع گلايسين، آلانين و سرين، در حدود ۷۲٪ وزن کلی پیلای کرم ابریشم را تشکیل می‌دهند. فیبروئین ابریشم از زنجیره‌های سبک با متوسط وزن مولکولی ۲۶ کیلو دالتون و زنجیره‌های سنگین با متوسط وزن مولکولی ۳۹۰ کیلو دالتون تشکیل شده و به وسیله پیوندهای دی سولفیدی به یکدیگر متصل شده‌اند [۲]. ساختار مولکولی و فوق مولکولی فیبروئین، ویژگی‌های برجسته‌ی زیادی را برای ابریشم فراهم نموده که عبارتند از: ویژگی‌های مکانیکی عالی، مقاومت در برابر محدوده وسیعی از حلال‌ها و خاصیت زیست سازگاری بالا با ارگانسیم‌های زنده [۳، ۴]. تبدیل فیبروئین ابریشم بازیافتی به فرم‌های غشاء، پودر، لیف و ژل اغلب زمانی که کاربردهای غیر نساجی و زیست پزشکی از جمله تولید

رگ‌های خونی مصنوعی<sup>۲</sup> [۵]، نخ‌های جراحی<sup>۳</sup> [۳]، پانسمان در بهبودی زخم و داربست برای مهندسی بافت پیوندی<sup>۴</sup> مطرح است، مورد توجه قرار می‌گیرد [۵، ۷].

روش‌های گوناگونی برای تولید الیاف ابریشم بازیافتی وجود دارد و محققان زیادی نیز سعی در یافتن حلالی مناسب برای فیبروئین ابریشم داشتند تا بتوانند از آن‌ها در تهیه‌ی محلول ریسندگی استفاده نمایند. ایشیزاکا<sup>۵</sup> و همکارانش الیاف ابریشم را از محلول فسفریک اسید بدست آوردند [۸]. فوروهاتا<sup>۶</sup> و همکارانش نیز مخلوط لیتیم کلراید/N، N-دی متیل استامید<sup>۷</sup> را به‌عنوان یکی از موثرترین حلال‌ها برای فیبروئین معرفی نمودند که این حلال می‌توانست حجم وسیعی از فیبروئین ابریشم را در دمای پایین و ظرف مدت ۱ تا ۲ ساعت حل نماید [۹]. لاک<sup>۸</sup> نیز فیبروئین بازیافتی را در هگزا فلئوئورو ۲-پروپانول<sup>۹</sup>

<sup>2</sup> Man- made blood- vessels

<sup>3</sup> Surgical sutures

<sup>4</sup> Scaffolds for connective tissue engineering

<sup>5</sup> Ishizaka

<sup>6</sup> Furuhashi

<sup>7</sup> LiCl/N, N-dimethylacetamide

<sup>8</sup> Lock

<sup>9</sup> Hexafluoro-2-propanol (HFIP)

\* نویسنده عهده‌دار مکاتبات: j.mokhtari@guilan.ac.ir

<sup>1</sup> Bombyx mori

همچنین تاثیر نوع حمام انعقاد بر ساختارشناسی و استحکام الیاف بازیافتی بدون اعمال فرآیند کشش می‌باشد.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد

پایله‌های ابریشم ضایعاتی از شرکت ابریشم گیلان تهیه شدند. مواد شیمیایی مورد استفاده جهت تهیه فیبروئین ابریشم بازیافتی عبارتند از: کلرید کلسیم، کربنات سدیم، متانول با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد، اتانول با خلوص بیش از ۹۹/۹ درصد، ۱-پروپانول با میزان خلوص ۹۹ درصد و حلال تجاری N-متیل مورفولین N-اکساید/آب (با نسبت وزنی ۵۰/۵۰) که همگی از شرکت مرک<sup>۹</sup> آلمان تهیه شدند و نیز کیسه دیالیز به شماره D۹۶۵۲ که از شرکت سیگما-آلدریج (آلمان) خریداری شد.

### ۲-۲- دستگاه‌ها

برای جداسازی مواد از محلول‌ها و تعیین وزن مولکولی آن‌ها از دستگاه الکتروفورز<sup>۱۰</sup> مدل Eps-۶۰۰-Z شرکت پایا پژوهش پارس استفاده شد و برای تهیه نمونه جهت انجام آزمایش، فیبروئین ابریشم در ۱۲/۵ درصد ژل آکریلامید و ۵ درصد ژل متراکم کننده (چگالنده) تفکیک و جداسازی گردید. به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار اسفنجی فیبروئین به دست آمده از ضایعات ابریشم، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه<sup>۱۱</sup> Nicolet Magna-IR مدل ۵۶۰ آمریکا که قادر به پوشش محدوده ۴۰۰-۱۴۰۰۰- $\text{cm}^{-1}$  می‌باشد، استفاده شد. جهت مطالعه ویژگی‌های روانه‌شناسی<sup>۱۲</sup> محلول فیبروئین ابریشم در N-متیل مورفولین N-اکساید، گرانروی سنج Brookfield مدل DV-II + LV آمریکا در محدوده دمائی ۷۰ تا ۱۱۰°C استفاده شد. گرماسنج پویشی تفاضلی<sup>۱۳</sup> مدل DSC-bahr thermo analyzer ۳۰۲ برای بررسی خواص گرمایی به کار گرفته شد و اندازه‌گیری با ۳ الی ۵ میلی‌گرم نمونه خشک و در محدوده دمایی ۲۵ تا ۳۵۰°C و با نرخ حرارتی ۱۰°C/min انجام شد. برای مشاهده و بررسی خواص ساختاری و شکل الیاف از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی<sup>۱۴</sup> مدل S-۴۱۶۰ ساخت شرکت Hitachi ژاپن استفاده شد و در نهایت برای بررسی استحکام الیاف، استحکام سنج Shirley انگلستان مدل Micro ۵۰ استفاده شد و الیاف با طول فک ۷ میلی‌متر و سرعت ۱۰ mm/min کشیده شدند و با ۸ بار آزمون، توسط توزیع t استیودنت در سطح اطمینان ۹۵٪ [۱۷]، تحت بررسی مکانیکی قرار گرفتند.

حل نمود تا محلول مناسبی جهت ریسندگی الیاف تهیه گردد [۱۰]. یاو<sup>۱</sup> و گروهش توانستند الیاف بازیافتی را به کمک حلال هگزا فلئوئورو استون هیدراته<sup>۲</sup> و انعقادگر متانول تولید نمایند [۱۱].

پارک<sup>۳</sup> و همکارانش نیز فیبروئین ابریشم را در حلال فرمیک اسید<sup>۴</sup> جهت تهیه محلول ریسندگی حل نمودند [۱۲]. هادسون<sup>۵</sup> و گروهش نیز کسانی بودند که بطور ویژه در نقش فرآیندها در ویژگی الیاف تمرکز داشتند، به طوری که آن‌ها به الیاف کشیده نشده در محیط مرطوب کشش وارد نموده و سپس این الیاف را ۴ ساعت در حمام انعقاد قرار دادند تا اینکه موفق به تولید الیاف با ویژگی‌های مورد توجه شدند [۱۳]. اگر چه تحت تمامی شرایط فوق الیاف بازیافتی تولید شده است اما این حلال‌ها خطرناک بوده و بازیافت‌شان به سختی حاصل می‌گردد و از نظر زیست محیطی نیز چندان مورد توجه نمی‌باشند. در میان حلال‌های موجود، N-متیل مورفولین N-اکساید<sup>۱۵</sup> بعنوان یک حلال کامل با پتانسیل بالا برای سلولز شناخته شده است. این حلال دوستدار محیط بوده و به راحتی بازیافت خواهد شد [۱۴]. برای اولین بار در سال ۱۹۹۹ فردی<sup>۶</sup> N-متیل مورفولین N-اکساید مونوهیدراته را به عنوان یک حلال مناسب برای فیبروئین ابریشم کشف نمود، زیرا نقطه ذوب نسبتاً پایین آن به افراد اجازه می‌دهد تا انحلال و ریسندگی را در محدوده دمایی ایمن و قابل قبول (۹۰-۱۱۰°C) بدون تجزیه حرارتی بیش از حد ادامه دهند. اما او هرگز نتوانست محلول مناسبی را برای ریسندگی الیاف بدست آورد [۱۵]. با این حال، محققان زیادی سیستم‌های مختلف حلال / انعقادگر را برای تولید فیلامنت بازیافتی با ویژگی‌های مکانیکی نزدیک به الیاف ابریشم طبیعی ارائه نمودند [۱۶]. با وجود آنکه نوع انعقادگر نقش مهمی را در ساختارشناسی<sup>۸</sup> الیاف دارد اما این باید همواره در نظر گرفته شود که انعقادگرها ممکن است توانایی ترریسی را نیز تحت تاثیر قرار دهند.

توانایی ترریسی فیبروئین بازیافتی به دلیل تحت تاثیر قرار دادن ویژگی‌های مکانیکی فیلامنت از اهمیت زیادی برخوردار است، همچنین با کنترل حلال و زمان انحلال، فیلامنت بازیافتی با ویژگی‌های متفاوتی را نیز می‌توان تهیه نمود [۱۶]. در این مطالعه N-متیل مورفولین N-اکساید به عنوان حلال برای فیبروئین ابریشم بازیافتی استفاده شد و محلول ریسندگی به دست آمده به وسیله خط ترریسی در مقیاس آزمایشگاهی جهت تولید الیاف استفاده شد. هدف پژوهش حاضر بررسی تاثیر غلظت محلول ریسندگی و دمای آن و

<sup>1</sup> Yao

<sup>2</sup> Hexafluoroacetone hydrate (HFA)

<sup>3</sup> Park

<sup>4</sup> Formic acid

<sup>5</sup> Hudson

<sup>6</sup> N-methyl morpholine N-oxide (NMMO)

<sup>7</sup> Freddi

<sup>8</sup> Morphology

<sup>9</sup> Merck

<sup>10</sup> sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis (SDS-PAGE)

<sup>11</sup> Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

<sup>12</sup> Rheology

<sup>13</sup> Differential scanning calorimetry (DSC)

<sup>14</sup> Field Emission-Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

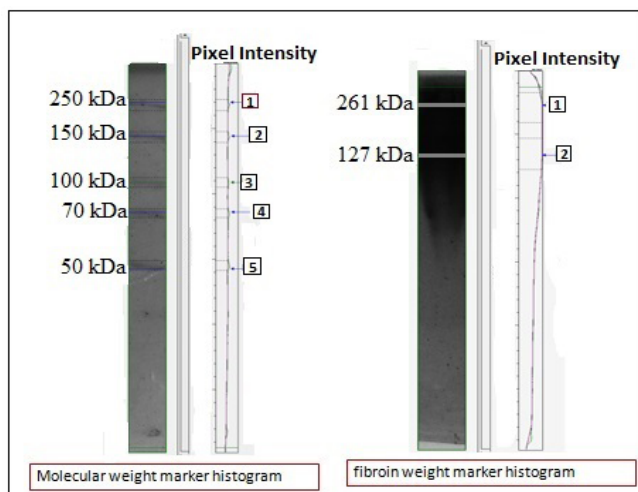
## ۲-۳- روش‌ها

وارد حمام انعقاد شده و ابتدا ۲۴ ساعت در این حمام و سپس ۴۸ ساعت در حمام حاوی آب قرار گرفتند تا حلال کاملاً از سیستم خارج شده و لیف مستحکم‌تری حاصل شود [۱۶].

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تعیین وزن مولکولی فیبروئین ابریشم

وزن مولکولی فیبروئین ابریشم به‌دست آمده از سیستم سه‌گانه کلریدکلسیم/ اتانول/ آب بوسیله‌ی روش الکتروفورز اندازه‌گیری شد. همانگونه که در شکل ۱ مشخص است، فیبروئین ابریشم عمل شده با سیستم سه‌گانه کلریدکلسیم/ اتانول/ آب، محدوده‌ای را برای وزن مولکولی از ۱۲۷ تا نزدیکی ۲۶۱ کیلو دالتون نشان می‌دهد که ناشی از وجود مخلوط پلی‌پپتیدها با وزن مولکولی‌های مختلف در ساختار فیبروئین ابریشم می‌باشد [۲۰]. نوار تیره رنگ مشخص شده از ۱۲۷ تا ۲۶۱ کیلو دالتون ممکن است ناشی از تجزیه‌ی زنجیره‌های سنگین بوده و یا ممکن است به‌علت شکافتن پیوندهای آمید در ساختار فیبروئین ابریشم در طی مراحل صمغ‌گیری و انحلال به‌دست آمده باشد. در حالیکه وجود نوارهای تیره در کمتر از ۱۲۷ کیلو دالتون ممکن است به‌علت تجزیه‌ی زنجیره‌های سبک فیبروئین بوده باشد. استفاده از سیستم سه‌گانه کلریدکلسیم/ اتانول/ آب می‌تواند نسبت به سایر سیستم‌های موجود برای انجام فرآیند انحلال فیبروئین ابریشم برتری و ارجحیت داشته باشد [۱]. زیرا با ایجاد محدوده وسیع و بالایی از وزن مولکولی (از ۱۲۷ تا حتی بالاتر از ۲۶۱ کیلو دالتون) می‌تواند موجب محافظت کامل و بی‌عیب و نقص از ساختار ثانویه فیبروئین شود.



شکل ۱: روش الکتروفورز در تعیین وزن مولکولی محلول فیبروئین ابریشم باز‌یافتی به‌دست آمده از سیستم سه‌گانه کلریدکلسیم/ اتانول/ آب.

Fig.1. Characterization of electrophoresis gel to determine molecular weight of regenerated silk solution obtained by Calcium chloride/ Ethanol/ Water system.

### ۲-۳-۱- صمغ‌گیری و تهیه محلول فیبروئین ابریشم

پيله‌های ضایعاتی کرم ابریشم بومی‌کس موری ابتدا پاک و شفیبه آن‌ها جدا شده و سپس پيله‌های پاک شده در بشر حاوی محلول سدیم‌کربنات (( $0.5\% (w/v)$ ) در دمای جوش، برای ۳ مرتبه (به‌منظور حذف کامل سربسین از پيله‌ها) و به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند و در انتهای هر مرحله، پيله‌ها با آب مقطر شستشو گردیده و در پایان عملیات نیز در آن خشک شدند. در ادامه برای تهیه‌ی محلول فیبروئین ابریشم، پيله‌ها در سیستم سه‌گانه کلریدکلسیم/ آب/ اتانول با نسبت مولی ۲/۸/۱ در دمای  $75^{\circ}C$  و به مدت ۲۵ دقیقه هم‌زده شدند تا محلول زرد رنگ و چسبناکی به سیالیت عسل که در واقع همان فیبروئین ابریشم باز‌یافتی می‌باشد استخراج گردد و سپس محلول به‌دست آمده در کیسه دیالیز (با وزن مولکولی ۱۴۰۰۰ دالتون) به‌مدت ۳ روز و در دمای اتاق جهت حذف نمک‌های اضافی قرار گرفت. در پایان روز سوم محلول فیبروئین در دمای  $10^{\circ}C$  و سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه، به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شد تا ناخالصی‌ها در انتهای ظرف رسوب نمایند. نهایتاً بعد از انجام این مراحل و به‌منظور تهیه اسفنج، محلول فیبروئین به‌دست آمده، منجمد و خشک گردید.

### ۲-۳-۲- تهیه محلول ریسندگی

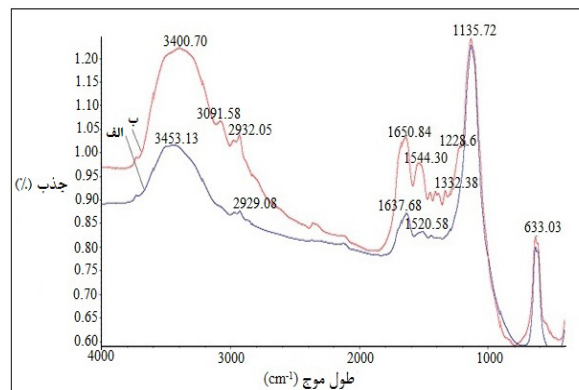
فیبروئین ابریشم باز‌یافتی به‌دست آمده از مرحله قبل در محلول تجاری N-متیل مورفولین N-اکساید/ آب (با نسبت وزنی ۵۰/۵۰) حل شد تا به‌شکل دوغاب درآید و سپس محلول در شرایط خلاء و دمای  $55^{\circ}C$  قرار گرفت تا N-متیل مورفولین N-اکساید مونو هیدراته با میزان آب مطلوب به‌دست آید. اما باید توجه گردد که حل کامل فیبروئین در حلال به‌وسیله‌ی حرارت حاصل خواهد شد و برای کسب دمای مناسب از انحلال، محدوده‌های دمایی ۹۵، ۱۱۰ و  $120^{\circ}C$  در مدت زمانی به ترتیب ۱ ساعت، ۳۰ دقیقه و ۱۵ دقیقه بررسی شدند. محلول ریسندگی نیز در دمای ثابت، محیط نیتروژنی و سرعت ۵۶۰ دور بر دقیقه به‌دست آمد. اما وجود اتمسفر نیتروژن و سرعت بالا ممکن است برخی مواقع موجب ایجاد حباب‌های هوا درون محلول شود که جهت حذف آن بهتر است مخلوط N-متیل مورفولین N-اکساید/ فیبروئین ابریشم را بعد از حل کامل تحت سانتریفیوژ با دمای بالا قرار داد تا این حباب‌های هوا از بین روند [۱۴، ۱۸، ۱۹].

### ۲-۳-۳- فرآیند ترریسی فیبروئین ابریشم

در تهیه‌ی لیف ابریشمی باز‌یافتی از سوزن شماره ۱۸ و سرنگ در دستگاه ترریسی استفاده شد و جهت تهیه‌ی محلول ریسندگی نیز، غلظت‌های مختلف فیبروئین (۸، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۳ درصد وزنی) در حلال N-متیل مورفولین N-اکساید حل شدند و همچنین به‌منظور انعقاد از متانول، اتانول و ۱-پروپانول استفاده شد. شرح عملیات بدین صورت می‌باشد که لیاف تولیدی با دبی خروجی ۵/۱۴ ml/min

### ۳-۲- بررسی طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه

طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه برای بررسی گروه‌های عاملی ابریشم صمغ‌گیری شده و همچنین فیبروئین ابریشم بازیافتی استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۲، حضور گروه‌های آمیدی در فیبروئین بازیافتی، با نوارهای ارتعاشی در  $1228$ ،  $1544$ ،  $1650$  و  $1637$   $\text{cm}^{-1}$  تایید می‌شود. قله جذب  $1228$   $\text{cm}^{-1}$  ناشی از آمید نوع سوم (گروه‌های کششی C-N) می‌باشد، قله جذب  $1544$   $\text{cm}^{-1}$  نیز ناشی از آمید نوع دوم (گروه‌های خمشی N-H) بوده و قله  $1650$   $\text{cm}^{-1}$  حاکی از قله جذب محکم‌ترین بخش پپتید یعنی آمید نوع اول (گروه‌های کششی C=O) می‌باشد. تمامی این قله‌های جذب حضور گروه‌های NH پیوند هیدروژن یافته را در ساختار فیبروئین ابریشم بازیافتی نشان می‌دهند [۵، ۱۰]. نوارهای جذبی ابریشم صمغ‌گیری شده در  $1135$ ،  $1520$  و  $1637$   $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مطابق با آمید نوع سوم، دوم و اول بوده و نشان می‌دهند که ابریشم صمغ‌گیری شده دارای ساختار صفحه‌های بتا مشابه با الیاف ابریشم طبیعی می‌باشد [۴]. در مجموع ساختار کریستالی مشخص شده از فیبروئین ابریشم بازیافتی نشان دهنده‌ی آن است که این فیبروئین بازیافتی از ابریشم نوع اول بوده، درحالی‌که ابریشم صمغ‌گیری شده، همواره ساختار ابریشم نوع دوم را دارا می‌باشد [۲۰].

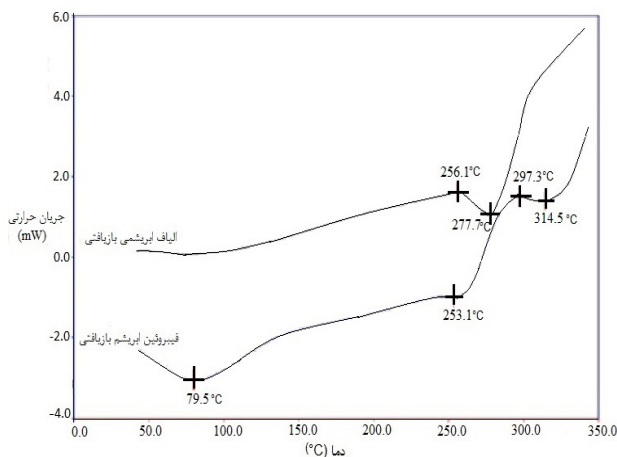


شکل ۲: طیف زیرقرمز تبدیل فوریه (الف) ابریشم صمغ‌گیری شده و (ب) فیبروئین ابریشم بازیافتی.

Fig.2. FT-IR spectra of (a) degummed silk fibers and (b) regenerated silk fibroin.

۳-۳- ویژگی‌های حرارتی فیبروئین ابریشم بازیافتی و الیاف تهیه شده از آن بررسی خواص حرارتی فیبروئین ابریشم بازیافتی و الیاف آن توسط دستگاه گرماسنج پویسی تفاضلی انجام شد که نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. منحنی حرارتی فیبروئین ابریشم بازیافتی، قله گرماگیری را در نزدیکی  $79/5$   $^{\circ}\text{C}$  بدون هیچ‌گونه نشانی از انتقالات گرمازا نشان می‌دهد که این ناشی از شکستن پیوندهای هیدروژنی درون و برون مولکولی آن و حذف آب از ساختار می‌باشد [۲۱]. این در حالی است که منحنی حرارتی الیاف ابریشم بازیافتی تفاوت زیادی با فیبروئین بازیافتی دارد. در این حالت نمودار

از  $26$   $^{\circ}\text{C}$  شروع شده و بیشینه‌ی قله گرماگیر آن در  $277/7$   $^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. این تفاوت در نتایج به علت تغییر در ساختار فضایی و ایجاد ساختار آلفا-فرم می‌باشد. تغییر در صورت‌بندی فضایی در الیاف ابریشم بازیافتی به دلیل ایجاد تبلور در الیاف و تغییر ساختار آن‌ها از حالت مارپیچی تصادفی به ساختار آلفا-فرم می‌باشد که موجب ایجاد قله گرمازا در  $256/1$   $^{\circ}\text{C}$  شده است. در منحنی حرارتی مربوط به فیبروئین ابریشم بازیافتی قله گرمازا در دمای  $297/3$   $^{\circ}\text{C}$  ظاهر شده که مربوط به ایجاد تبلور در ساختار فیبروئین و تغییر آن‌ها از حالت مارپیچی تصادفی به کریستال‌های آلفا-فرم می‌باشد، درحالی‌که دو قله گرماگیر نیز در دماهای نزدیک به  $253/1$   $^{\circ}\text{C}$  و  $314/5$   $^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده است که این دو تغییر مربوط به تغییرات فضایی از حالت بتا-فرم به مارپیچی تصادفی هستند. قله‌های مربوط به تجزیه حرارتی در فیبروئین ابریشم بازیافتی و الیاف آن به ترتیب در حدود  $253/1$   $^{\circ}\text{C}$  و  $277/7$   $^{\circ}\text{C}$  بوده که در مقایسه با الیاف ابریشم طبیعی ( $323$   $^{\circ}\text{C}$ ) به دماهای پایین تری سوق یافته‌اند [۲۲، ۱۸]. این تغییر در قله حاکی از کاهش در پایداری حرارتی نمونه‌های بازیافتی می‌باشد که ممکن است به علت ایجاد تبلور کمتر در ساختار و یا همچنین به علت کاهش در وزن مولکولی مواد فیبروئینی بازیافت شده در طول فرآیندهای صمغ‌گیری و بازیافت به دست آمده باشد [۲۲]. کاهش دمای ذوب الیاف ابریشم بازیافتی می‌تواند به این حقیقت نسبت داده شود که ایجاد تبلور تا حدودی به وسیله‌ی فعل و انفعالات بین N-متیل مورفولین N-اکساید و فیبروئین ابریشم کاهش خواهد یافت. مشابه‌ی این رفتار در برهم کنش بین سلولز و N-متیل مورفولین N-اکساید نیز گزارش شده، به طوری‌که افت شدیدی در دمای ذوب این سلولز بازیافتی به دست آمده، مشاهده شده است [۱۸].



شکل ۳: منحنی گرماسنج پویسی تفاضلی فیبروئین ابریشم بازیافتی و الیاف ابریشم بازیافتی.

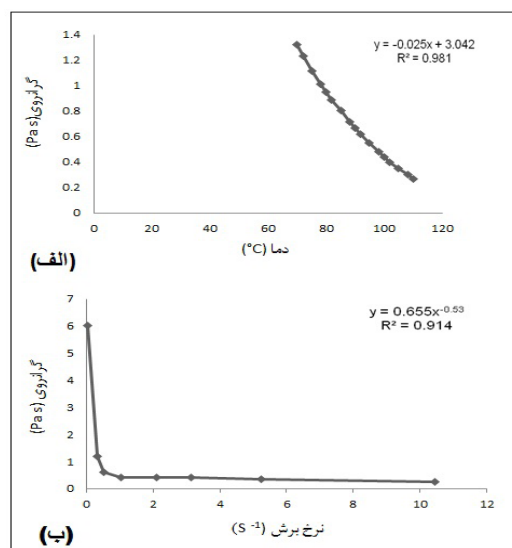
Fig.3. DSC curves of regenerated silk fibroin and fibers.

### ۳-۴- گرانروی محلول ریسندگی

شکل ۴ قسمت الف، وابستگی دمائی محلول ریسندگی گرانو را نشان می‌دهد. افزایش دمای محلول از  $70$  تا  $110$   $^{\circ}\text{C}$  موجب کاهش

حل شده و محلول‌های به‌دست آمده نیز به رنگ قهوه ای تیره در آمدند. اما وجود دماهای مذکور موجب شد تا زنجیره‌های مولکولی در فیبروئین شکسته و تخریب شوند و تجزیه‌ی وسیع فیبروئین به‌وقوع پیوندد. الیاف به‌دست آمده در طی مرحله‌ی ترریسی نیز چندان جالب توجه نبوده و دارای ویژگی شکنندگی خیلی بالا بوده‌اند. اما زمانی که دمای  $95^{\circ}\text{C}$  برای تهیه محلول ریسندهی انتخاب شد، رنگ محلول ریسندهی روشن‌تر و تقریباً متمایل به زرد درآمد و حل کامل فیبروئین در حلال ظرف مدت ۱ ساعت به‌وقوع پیوست. اگرچه این زمان نسبت به زمان‌های ذکر شده طولانی‌تر می‌باشد، اما به فیبروئین اجازه داده تا به آرامی حل شود. اما باید توجه داشت که نوع ساختار شیمیائی انعقادگر نیز توانایی ترریسی را تحت تاثیر قرار خواهد داد، به‌طوری‌که مشاهده‌ی میزان پیوستگی الیاف و تعداد قطره‌های تشکیل شده در فیبروئین باز یافتی منعقد شده در انعقادگرهای مختلف می‌تواند به‌عنوان بهترین راه جهت تعیین توانایی ترریسی محسوب گردد [۱۶]. از این‌رو در ادامه‌ی آزمایش، غلظت‌های ریسندهی ۵ تا ۱۳ درصد وزنی و انعقادگرهای متانول، اتانول و ۱-پروپانول انتخاب و مورد بررسی قرار گرفتند. از نقطه نظر عملی، لیف باز یافتی در غلظت‌های بین ۵ تا ۷ درصد وزنی و در حضور هر نوع انعقادگر نتوانست تولید شود. زیرا حضور مقدار کم پلیمر و حجم بالای حلال در محلول ریسندهی موجب شد تا در هنگام ورود به حمام، حلال سریعاً توسط انعقادگرها خارج شده و مقدار کم پلیمر توانایی تشکیل لیف را نداشته باشد و در نتیجه تنها به‌صورت قطره در حمام انعقاد ظاهر گردید. با آزمایش غلظت‌های ۸ تا ۱۳ درصد وزنی مشاهده شد که الیاف با افزایش غلظت، توان تشکیل را خواهند داشت، اما هرچه قدر که غلظت پلیمر در حلال بالا می‌رود، موجب شده که محلول هنگام خروج از روزنه‌ی اسپینرت و ورود به حمام انعقاد حالت ماریچی و فنی به خود بگیرد و نتواند الیاف مستقیمی را در این غلظت‌ها بدست آورد. به همین دلیل در غلظت ریسندهی ۱۳ درصد وزنی و در حضور انعقادگر متانول و همچنین بدون اعمال هیچ گونه فرآیند کشش در حین و پس از فرآیند ریسندهی، میانگین میزان استحکام و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی به‌ترتیب برابر با  $0.20$  و  $9/52$  درصد شده و در غلظت‌های  $12/5$ ،  $10$  و  $8$  درصد این میزان استحکام به‌ترتیب برابر با  $0.70$ ،  $0.81$ ،  $0.16$  و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی به‌ترتیب  $19/6$ ،  $26/64$ ،  $34/25$  درصد گردیده که در جدول ۱ و با سطح اطمینان  $95$  درصد مشخص شده است. اما در رابطه با الیاف ابریشمی طبیعی با میانگین ظرفیت بین  $1$  تا  $2/8$  dtex این میزان استحکام برابر با  $3/80$  تا  $3/80$  cN/dtex ظرفیت بین  $4/00$  و ازدیاد طول نسبی نیز در حدود  $11/00$  تا  $16/00$  درصد گزارش شده است [۲۳، ۱۱].

گرانروی از  $1/32$  تا  $0/27$  پاسکال ثانیه شده به‌طوری‌که افزایش قابل توجهی دما موجب رقیق شدن محلول ریسندهی گردیده و در نتیجه قابلیت تبدیل شدن به لیف را از دست داده است. از طرفی دیگر کاهش شدید دما نیز با افت سیالیت همراه بوده و موجب شده تا محلول در حین خروج از روزنه‌ی رشته‌ساز دهانه‌ی آن را مسدود نماید. در نتیجه دمای محلول در خط ریسندهی باید در محدوده‌ای انتخاب شود که هیچ یک از حالت‌های بالا در حین تولید الیاف بوجود نیاید. در دمای  $95^{\circ}\text{C}$ ، گرانروی محلول تقریباً معادل با  $0/55$  پاسکال ثانیه بود که این مقدار گرانروی بدلیل آنکه نه خیلی بالا و یا خیلی پایین است برای ریسندهی مناسب می‌باشد. شکل ۴ قسمت ب، تاثیر نرخ برش را بر گرانروی محلول ریسندهی در دمای ثابت  $95^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. در این دما و در نرخ برش کم، گرانروی بالا بوده اما با افزایش نرخ برش، گرانروی به شدت کاهش می‌یابد. برای ریسندهی در خط ترریسی توصیه می‌گردد که نرخ برش همواره پایین انتخاب شده تا گرانروی محلول بالا رود.



شکل ۴: گرانروی محلول ریسندهی در غلظت  $8\%$  (w/w): (الف) به‌عنوان تابعی از دما و (ب) در دمای ثابت  $95^{\circ}\text{C}$  و به‌عنوان تابعی از نرخ برش.

Fig.4. Behavior of viscosity of spinning solution at  $8\%$  (w/w): (a) as a function of temperature and (b) at constant temperature ( $95^{\circ}\text{C}$ ) as a function of shear rate.

### ۳-۵- ترریسی فیبروئین ابریشم باز یافتی

در فرآیند انحلال فیبروئین ابریشم در N-متیل مورفولین N-اکساید جهت به‌دست آمدن محلول ریسندهی، یک سری آزمایش‌های هم‌دما ( $^{\circ}\text{C}$ )  $120$  و  $110$  و  $95$  انجام شد تا بهترین شرایط جهت انحلال فیبروئین در حلال فوق تعیین شود. شواهد آزمایش حاکی از آن است که فیبروئین ابریشم در دمای  $110$  و  $120^{\circ}\text{C}$  به‌سرعت و در مدت زمانی به‌ترتیب  $30$  و  $15$  دقیقه

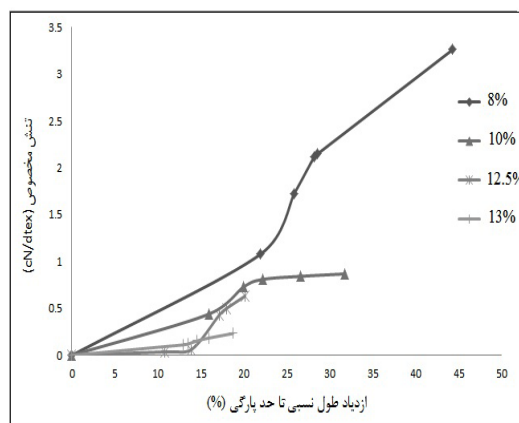
جدول ۱: خواص فیزیکی الیاف ابریشم بازیافتی کشیده نشده در حمام انعقاد متانول و غلظت‌های مختلف محلول ریسندگی. (مقادیر حاصل اندازه‌گیری ۸ بار آزمون بوده و حدود اطمینان در سطح ۹۵٪ می‌باشد)

Table 1. Physical properties of undrawn regenerated silk fibers in several spinning dope concentrations and methanol coagulation bath (Data were collected from 8 independent experiments and presented as mean  $\pm$  t-test for  $p < 0.05$ ).

غلظت ریسندگی (%)	استحکام تا حد پارگی cN/dtex	ضریب تغییرات استحکام الیاف (%)	ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی (%)	ضریب تغییرات ازدیاد طول نسبی الیاف (%)	نمره الیاف (dtex)
۸	۱/۶ $\pm$ ۰/۳۵	۷/۰۲	۳۴/۲۵ $\pm$ ۰/۵۰	۶/۹۵	۲۰/۰۰
۱۰	۰/۸۱ $\pm$ ۰/۱۶	۷/۸۱	۲۶/۶۴ $\pm$ ۰/۱۸	۱۰/۴۴	۳۱/۱۰
۱۲/۵	۰/۷۰ $\pm$ ۰/۰۶	۲۲/۸۵	۱۹/۶ $\pm$ ۰/۱۹	۳/۷۳	۴۰/۰۰
۱۳	۰/۲۰ $\pm$ ۰/۰۲	۲۳/۹۱	۹/۵۲ $\pm$ ۰/۱۶	۳/۰۳	۶۴/۴۰

در شکل ۶ نیز مشخص شده که با افزایش غلظت میزان استحکام و تنش مخصوص در پارگی کاهش یافته است، زیرا در مقادیر بالا از غلظت فیبروئین، حجم حلال نسبتاً کم بوده و زنجیره‌ها فرصت کافی برای قرارگیری در کنار هم را نداشته‌اند و این نبود فرصت کافی باعث شده تا در ساختار میزان مناطق آمورف بیشتر و آرایش یافتگی کاهش یابد. وجود این عوامل موجب کاهش ازدیاد طول و ظرافت نیز گردیده که در جدول ۱ به آن اشاره شده است. در رابطه با ظرافت باید بیان نمود که سوزن استفاده شده در تولید الیاف بازیافتی موجب گردیده تا الیاف دایره‌ای تولید شوند، اما در طی فرآیند انعقاد شکل الیاف از حالت دایره‌ای کمی خارج شده و در اطراف آن‌ها مقداری خوردگی مشاهده گردیده است و حتی می‌توان گفت که تقریباً بصورت بیضی درآمده‌اند. بنابراین با توجه به این نکات برای تعیین ظرافت و یا ضخامت الیاف در این پژوهش از مقادیر نمره الیاف استفاده شده است چراکه بیان عددی ظرافت الیاف در واقع همان نمره آن‌ها می‌باشد. مقدار بهینه‌ی غلظت پلیمر در این پژوهش ۸ درصد وزنی می‌باشد. چرا که در این غلظت، محلول ریسندگی در طی مرحله ترریسی و خروج از رشته‌ساز الیاف ممتد و مستقیم همراه با ویژگی‌های مکانیکی بهتری (استحکام ۱/۶ cN/dtex، ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی ۳۴/۲۵ درصد و نمره ۲۰ dtex) را تولید کرده و از نظر ظرافت نیز از سایر الیاف ظریف‌تر بوده است. در این غلظت حجم حلال تقریباً مناسب بوده و زنجیره‌ها فرصت کافی برای قرارگیری در کنار یکدیگر را داشته‌اند و در نهایت از میزان مناطق آمورف کاسته شده و آرایش یافتگی نیز بهبود یافته است اما همواره باید توجه شود که به‌دست آمدن آرایش یافتگی کامل در جهت محور لیف همواره توسط فرآیند کشش حاصل می‌شود به طوری که کشش موجب شده تا الیاف کشیده شده، آرایش یافتگی و استحکام بالا و قابل توجهی در مقایسه با الیاف کشیده نشده داشته باشند و این امر به‌صورت شماتیک نیز در شکل ۷ نشان داده شده است [۲۵].

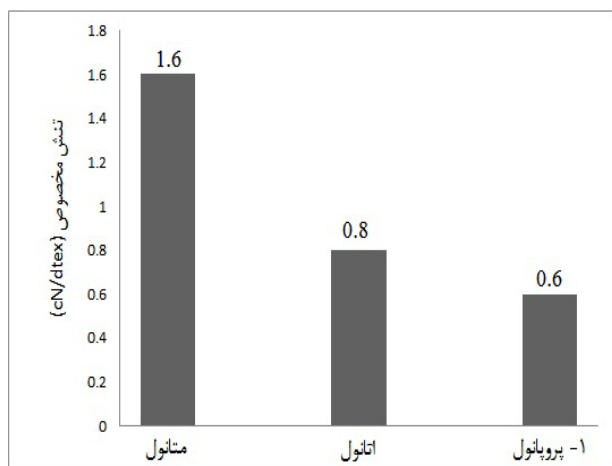
در سال ۱۹۹۸ لیواک و همکارانش بیان نمودند که بین لگاریتم بیشینه تنش نشان داده شده بوسیله الیاف و ظرافت لیف ارتباط خطی وجود دارد و مشخص کردند که الیاف بازیافتی کشیده شده با بهترین ظرافت به بیشینه تنش اندازه‌گیری شده برای الیاف ابریشمی طبیعی نزدیک هستند [۲۴]. در این پژوهش نیز اگرچه بیشینه تنش الیاف بازیافتی به‌دست آمده از غلظت ریسندگی ۸ درصد وزنی کمتر از الیاف ابریشمی طبیعی بوده (به‌علت ظرافت کمتر این الیاف بازیافتی و نیز اعمال نشدن فرآیند کشش) اما در عمل زمانی که با دیگر الیاف بازیافتی به‌دست آمده از سایر غلظت‌ها مقایسه می‌شوند مشخص است که از نقطه نظر ویژگی‌های مکانیکی، خواص‌شان بهبود یافته که در شکل ۵ نیز منحنی تنش مخصوص-ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی این غلظت‌های مختلف نشان داده شده است.



شکل ۵: تنش مخصوص-ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی الیاف بازیافتی به‌دست آمده از حمام انعقاد متانول و در غلظت‌های مختلف محلول ریسندگی.

Fig.5. Comparison of tenacity versus elongation at break of regenerated silk fibers in several spinning dope concentrations and methanol coagulation bath.

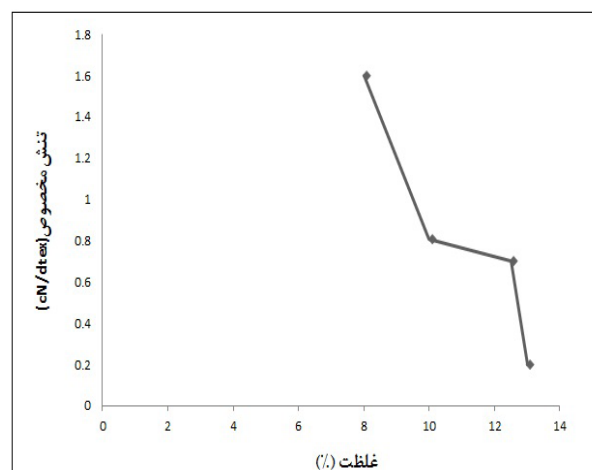
حمام‌های انعقاد گوناگون را نشان می‌دهد. در ابتدا ذکر این نکته حائز اهمیت است که الیاف ابریشم کشیده نشده همواره منحنی استحکام مربوط به مواد شکننده را از خود نشان می‌دهند، اما با تغییر شرایط ریسندگی می‌توان ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها را بهبود بخشید. نکته دیگر آنکه آسان‌ترین و ساده‌ترین روش ارزیابی، مشاهده فیلامنت‌ها در حمام انعقاد و بررسی آن‌ها از جهت تداوم در تولید و وجود ریزدانه در طولشان می‌باشد که همگی اینها اطلاعاتی را برای بررسی توانایی تریسی در اختیار قرار می‌دهد. در بین حمام‌های انعقاد موجود، متانول الیافی با مقاومت بالا و با حضور تعداد کمتری ریزدانه در طول را فراهم آورده و میزان تنش مخصوص در پارگی این دسته از الیاف تولیدی نیز برابر با  $1/6 \text{ cN/dtex}$  می‌باشد و بعد از آن اتانول در رتبه دوم قرار داشته و میزان تنش مخصوص در پارگی آن نیز در حدود  $\text{cN/dtex}$  می‌باشد. در بین حمام‌های موجود، ۱-پروپانول باعث تالیف نازکی همراه با تعداد زیادی ریزدانه در طول الیاف به دست آید که در نتیجه تنش مخصوص در پارگی آن نیز از دو انعقادگر دیگر کمتر و معادل با  $0/6 \text{ cN/dtex}$  گردیده است. تولید فیلامنت ضعیف و ضخیم از این حمام انعقاد ممکن است ناشی از نرخ انعقاد پایین آن باشد. به‌طورکلی می‌توان بیان نمود که هر چه تعداد ریزدانه‌های موجود در طول لیف کمتر باشد الیاف به‌سختی گسسته شده و نیروی بیشتری را تحمل خواهند نمود و با افزایش تعداد گروه های R در ساختار الکل (R-OH) نرخ انعقاد محلول ریسندگی نیز کاهش خواهد یافت.



شکل ۸: استحکام الیاف باز یافتی به دست آمده از غلظت ریسندگی ۸ درصد وزنی و انواع انعقادگرهای مختلف.

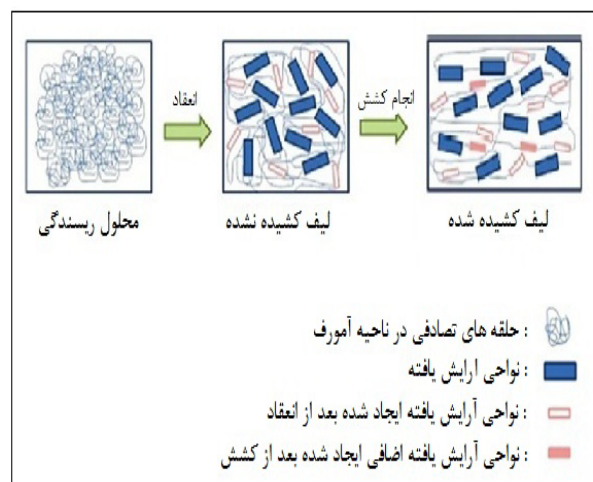
Fig.8. Tenacity of regenerated silk fibers in spinning dope concentration of 8% (w/w) and several coagulation baths.

این پژوهش سعی و تلاش بر آن است تا بتوان بدون انجام هیچ گونه فرآیند کشش لیفی تولید نمود که آرایش یافتگی، استحکام و ظرافت قابل توجهی داشته و در صورت اعمال کشش حتی بتواند با الیاف طبیعی رقابت نماید. از طرفی دیگر استحکام حاصل شده در این غلظت به منظور مقایسه با استحکام سایر غلظت‌های محلول ریسندگی بررسی شده است و همچنین باید توجه گردد که ظرافت الیاف باز یافتی به دست آمده در بررسی استحکام آن‌ها نسبت به الیاف طبیعی تاثیر گذار خواهد بود.



شکل ۶: استحکام الیاف باز یافتی به دست آمده از حمام انعقاد متانول و در غلظت‌های مختلف محلول ریسندگی.

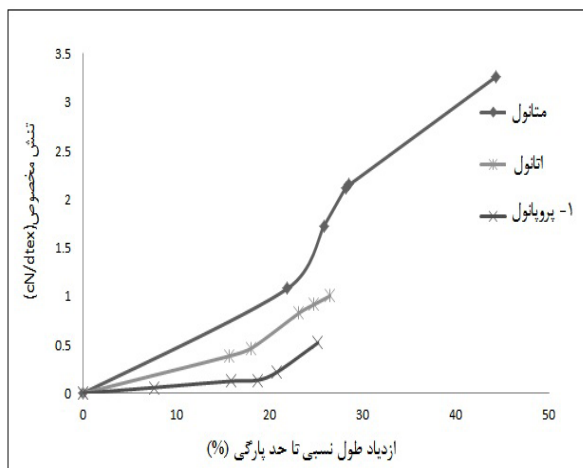
Fig.6. Comparison of tenacity versus spinning dope concentrations (in methanol coagulation bath).



شکل ۷: تغییر در نواحی آمورف و آرایش یافته‌ی ابریشم باز یافتی تریسی شده بعد از مرحله انعقاد و کشش.

Fig.7. Schematic diagram of the change in the amorphous and crystalline region of the wet spun regenerated silk after coagulation and post drawing.

شکل ۸، تنش مخصوص الیاف با غلظت ۸ درصد وزنی و در حضور



شکل ۹: تنش مخصوص-ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی الیاف بازیافتی به دست آمده از غلظت ریسندگی ۸ درصد وزنی و انعقادگرهای مختلف.

Fig.9. Comparison of tenacity versus elongation at break of regenerated silk fibers in spinning dope concentration of 8% (w/w) and several coagulation baths.

جدول ۲: خواص فیزیکی الیاف ابریشم بازیافتی کشیده نشده در غلظت ریسندگی ۸ درصد وزنی و انعقادگرهای مختلف. مقادیر حاصل اندازه گیری ۸ بار آزمون بوده و حدود اطمینان در سطح ۹۵٪ می باشد)

Table 2. Physical properties of undrawn regenerated silk fibers in spinning dope concentration of 8% (w/w) and several coagulation baths (Data were collected from 8 independent experiments and presented as mean  $\pm$  t-test for  $p < 0.05$ ).

نوع انعقادگر	استحکام تا حد پارگی (cN/dtex)	ضریب تغییرات استحکام (%)	ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی (%)	ضریب تغییرات ازدیاد طول (%)	نمره الیاف (dtex)
متانول	$1/6 \pm 0/35$	۷/۰۲	$34/25 \pm 0/50$	۶/۹۵	۲۰/۰۰
اتانول	$0/80 \pm 0/21$	۱۵/۶۰	$25/45 \pm 1/06$	۱۲/۸۷	۲۸/۸۰
۱-پروپانول	$0/60 \pm 0/11$	۲۴/۰۰	$21/70 \pm 1/42$	۱۰/۴۳	۳۷/۷۰

ساختار خود محافظت بعمل می آورد. قسمت ب لیف ابریشمی منعقد شده در حمام اتانول را نشان می دهد که وجود خطوط برشی در جهت عرض لیف موجب تداوم نداشتن در تولید شده و در ساختار آن نیز هیچ گونه پیوستگی مشاهده نمی شود. در این حالت نرخ انعقاد نسبت به حمام متانول پایین تر بوده و انعقادگر فرصت کافی برای نفوذ به ساختار لیف را دارد. لیف ابریشمی منعقد شده در حمام ۱-پروپانول در قسمت ج نشان داده شده است. سطح لیف تولیدی در این حالت دارای تعداد زیادی شکست و خوردگی بوده و ساختار حالت یکنواخت و همگنی ندارد. این فرض منطقی است که وجود خوردگی در امتداد محور طولی الیاف احتمالاً به دلیل نرخ انعقاد پایین حمام ۱-پروپانول در مقایسه با سایر منعقدکننده ها می باشد که موجب درهم آمیختگی الیاف نیز گردیده است.

شکل ۹ نشان دهنده آن است که استفاده از انعقادگر متانول خاصیت انعطاف پذیری و شکل پذیری الیاف ابریشم بازیافتی کشیده نشده را بهبود بخشیده و موجب شده تا گسستگی در تنش مخصوص در پارگی بالاتری به وقوع بپیوندد و با تغییر از حالت شکنندگی به شکل پذیری، میزان ازدیاد طول نسبی در پارگی آن نیز نسبت به انعقادگرهای دیگر افزایش یافته و برابر با ۳۴/۲۵ درصد گردد و از نظر ظرافت نیز بتواند الیاف ظریف تر نسبت به دو حمام انعقاد دیگر تولید کند. از طرفی دیگر، الیاف بدست آمده از حمام ۱-پروپانول کمترین ارزش تنش مخصوص در پارگی را نشان داده و در مقایسه با دیگر حمام های انعقاد از میزان شکنندگی بالاتری برخوردار می باشند به طوری که میزان ازدیاد طول نسبی آن ها از سایرین کمتر و برابر با ۲۱/۷۰ درصد می باشد این اطلاعات در جدول ۲ نیز آورده شده است.

### ۳-۶- بررسی خواص ساختاری و شکل لیف ابریشم بازیافتی

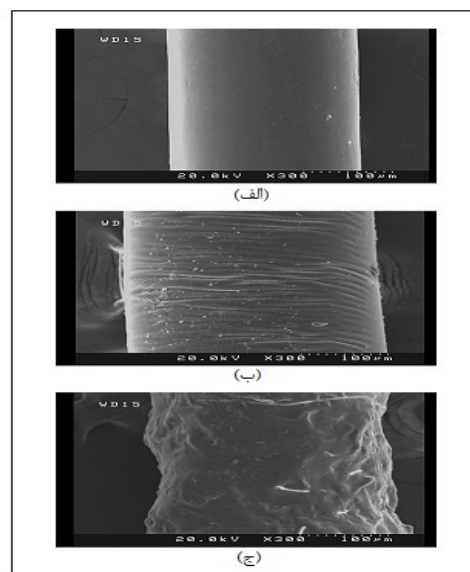
به منظور بررسی بیشتر خواص ساختاری و شکل الیاف ریسیده شده در غلظت ۸ درصد وزنی و با استفاده از انعقادگرهای مختلف، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نمونه ها تهیه و در شکل ۱۰ نشان داده شده است. مشاهده فیلامنت های منعقد شده در حمام های مختلف و بررسی آن ها از جهت یکنواختی در ساختار و تداوم در تولید، بدون هیچ گونه ناپیوستگی در طول آن ها اطلاعات تکمیلی را برای بررسی توانایی ترریسی در اختیار قرار خواهد داد. شکل ۱۰ قسمت الف، لیف ابریشمی بازیافتی منعقد شده در حمام انعقاد متانول را نشان می دهد. در این حالت ساختار لیف کاملاً صاف، یکنواخت و همگن بوده و در سطح آن نیز هیچ گونه برش و ناپیوستگی مشهود نمی باشد. زیرا زمانی که محلول ریسندگی وارد حمام انعقاد می شود لیف سریعاً تشکیل شده و از نفوذ انعقادگر به درون



ساختار الیاف دارای پیوستگی لازم نبوده و در عرض آن‌ها نیز مقاطع برشی زیادی مشهود است و همچنین استحکام و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی الیاف نیز در این حمام در حدود  $0.18$  و  $25/45$  cN/dtex و درصد می‌باشد و در نهایت به دلیل وجود خطوط شکستگی و خوردگی فراوان در ساختار الیاف به دست آمده از حمام ۱- پروپانول استحکام و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی آن‌ها از سایرین کمتر و به ترتیب تقریباً برابر با  $0.16$  و  $21/70$  cN/dtex درصد بوده است. برطبق نتایج به دست آمده، استفاده از انعقادگر متانول و غلظت فیبروئین ۸ درصد وزنی موجب تولید الیاف بازیافتی ظریف با ویژگی انعطاف پذیری بهتر گردیده بدون آنکه تحت هیچ گونه فرآیند کشش بعدی قرار گیرد. اما همواره باید توجه گردد که نتایج به دست آمده از این آزمایش توان رقابت با ویژگی مکانیکی الیاف طبیعی را نخواهند داشت [۱۴]. برای پیشرفت‌های بعدی پیشنهاد می‌شود تا در خط ریسندگی بعد از حمام انعقاد از یک مرحله کشش نیز استفاده گردد.

#### مراجع

- [1] H. Zhang, L.-l. Li, F.-y. Dai, H.-h. Zhang, B. Ni, W. Zhou, X. Yang, Y.-z. Wu, Preparation and characterization of silk fibroin as a biomaterial with potential for drug delivery, *Journal of Translational Medicine*, 10(1) (2012) 117.
- [2] C. Vepari, D.L. Kaplan, Silk as a biomaterial, *Progress in Polymer Science*, 32(8) (2007) 991-1007.
- [3] G.H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R.L. Horan, J. Chen, H. Lu, J. Richmond, D.L. Kaplan, Silk-based biomaterials, *Biomaterials*, 24(3) (2003) 401-416.
- [4] A. Gholami, H. Tavanai, A.R. Moradi, Production of fibroin nanopowder through electrospraying, *Journal of Nanoparticle Research*, 13(5) (2011) 2089-2098.
- [5] M. Lovett, G. Eng, J. Kluge, C. Cannizzaro, G. Vunjak-Novakovic, D.L. Kaplan, Tubular silk scaffolds for small diameter vascular grafts, *Organogenesis*, 6(4) (2010) 217-224.
- [6] G. Freddi, G. Pessina, M. Tsukada, Swelling and dissolution of silk fibroin (*Bombyx mori*) in N-methyl morpholine N-oxide, *Int J Biol Macromol*, 24(2-3) (1999) 251-263.
- [7] A. Leal-Egana, T. Scheibel, Silk-based materials for biomedical applications, *Biotechnol Appl Biochem*, 55(3) (2010) 155-167.
- [8] H. Ishizaka, Y. Watanabe, K. Ishida, O. Fukumoto, Regenerated silk prepared from ortho phosphoric acid solution of fibroin, *The Journal of Sericultural Science of Japan*, 58(2) (1989) 87-95.



شکل ۱۰: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی الیاف بازیافتی به دست آمده در غلظت ریسندگی ۸ درصد وزنی و انعقادگرهای (الف) متانول، (ب) اتانول و (ج) ۱- پروپانول.

Fig.10. FE-SEM images of RSF subjected to dope concentration of 8% (W/W) and in several coagulation baths: (a) Methanol, (b) Ethanol and (c) 1-Propanol.

#### ۴- نتیجه گیری

محلول ریسندگی حاوی فیبروئین ابریشم بازیافتی و حلال N - متیل مورفولین N - اکساید، به دلیل وابستگی دمای محلول ریسندگی به گرانی، باید در یک دمای ایمن و معقولی ریسیده شود، از این رو دمای  $95^{\circ}\text{C}$  با داشتن گرانی قابل قبول تقریباً معادل با  $0.55$  پاسکال ثانیه، برای خط ریسندگی مناسب بوده و استفاده شده است. نرخ بهینه ی غلظت پلیمر نیز در این آزمایش  $0.18$  (w/w) می‌باشد. زیرا در غلظت کمتر از این مقدار الیاف توان تولید نداشته و صرفاً بصورت قطره در حمام ظاهر شده‌اند و در غلظت‌های بالاتر نیز محلول ریسندگی هنگام خروج از روزنه‌ی رشته‌ساز و ورود به حمام انعقاد حالت مارپیچی و فنری به خود گرفته و نتوانست الیاف مستقیمی را تولید نماید. در این پژوهش وابستگی استحکام و ازدیاد طول نسبی در پارگی با غلظت به اثبات رسید به طوری که از نقطه نظر عملی با افزایش غلظت، رفتار کاهشی را از خود نشان داده‌اند و فقط در غلظت  $0.18$  (w/w) (و حمام انعقاد متانول) می‌باشد که الیاف ظریف و مقاومی با استحکام  $0.16$  cN/dtex و ازدیاد طول نسبی تا حد پارگی  $25/34$  بدست آمده است. در ارتباط با حمام‌های انعقاد مختلف (متانول، اتانول و ۱- پروپانول) متانول الیافی یکنواخت و همگن بدون هیچ گونه برشی در عرض و با حضور تعداد کمتری ریزدانه را فراهم آورد. اما به نسبت این حمام انعقاد، در حمام اتانول

- [17] E. Marsano, P. Corsini, C. Arosio, A. Boschi, M. Mormino, G. Freddi, Wet spinning of Bombyx mori silk fibroin dissolved in N-methyl morpholine N-oxide and properties of regenerated fibres, *International Journal of Biological Macromolecules*, 37(4) (2005) 179-188.
- [18] J. Pérez-Rigueiro, L. Biancotto, P. Corsini, E. Marsano, M. Elices, G.R. Plaza, G.V. Guinea, Supramolecular organization of regenerated silkworm silk fibers, *International Journal of Biological Macromolecules*, 44(2) (2009) 195-202.
- [19] K.P. MK Sah, Preparation, characterization and in vitro study of biocompatible fibroin hydrogel, *African Journal of Biotechnology*, 10(40) (2011) 7878-7892.
- [20] J. Magoshi, Y. Magoshi, S. Nakamura, N. Kasai, M. Kakudo, Physical properties and structure of silk. V. Thermal behavior of silk fibroin in the random-coil conformation, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(9) (1977) 1675-1683.
- [21] J. Warwicker, The crystal structure of silk fibroin, *Acta Crystallographica*, 7(8-9) (1954) 565-573.
- [22] [www.swicofil.com/products/212milk\\_fiber\\_casein.html](http://www.swicofil.com/products/212milk_fiber_casein.html), Available in 14 July 2014.
- [23] O. Liivak, A. Blye, N. Shah, L.W. Jelinski, A Microfabricated Wet-Spinning Apparatus To Spin Fibers of Silk Proteins. StructureProperty Correlations, *Macromolecules*, 31(9) (1998) 2947-2951.
- [24] H.J. Kim, I.C. Um, Effect of degumming ratio on wet spinning and post drawing performance of regenerated silk, *International Journal of Biological Macromolecules*, 67(Supplement C) (2014) 387-393.
- [9] K.-I. Furuhata, A. Okada, Y.U. Chen, Y.Y. Xu, M. Sakamoto, Dissolution of silk fibroin in lithium halide/organic amide solvent systems, *The Journal of Sericultural Science of Japan*, 63(4) (1994) 315-322.
- [10] R.L. Lock, Process for spinning polypeptide fibers, in, *Google Patents*, 1992.
- [11] J. Yao, H. Masuda, C. Zhao, T. Asakura, Artificial Spinning and Characterization of Silk Fiber from Bombyx mori Silk Fibroin in Hexafluoroacetone Hydrate, *Macromolecules*, 35(1) (2002) 6-9.
- [12] I.C. Um, C.S. Ki, H. Kweon, K.G. Lee, D.W. Ihm, Y.H. Park, Wet spinning of silk polymer: II. Effect of drawing on the structural characteristics and properties of filament, *International Journal of Biological Macromolecules*, 34(1) (2004) 107-119.
- [13] S.-W. Ha, A.E. Tonelli, S.M. Hudson, Structural Studies of Bombyx mori Silk Fibroin during Regeneration from Solutions and Wet Fiber Spinning, *Biomacromolecules*, 6(3) (2005) 1722-1731.
- [14] Y. Xu, Y. Zhang, H. Shao, X. Hu, Solubility and rheological behavior of silk fibroin (Bombyx mori) in N-methyl morpholine N-oxide, *International Journal of Biological Macromolecules*, 35(3) (2005) 155-161.
- [15] Y.-J.K. Yoo, Ung-Jin; Um, In-Chul, The Effect of Coagulant and Molecular Weight on the Wet Spinnability of Regenerated Silk Fibroin solution, *International Journal of Industrial Entomology*, 21(1) (2010) 145-150.
- [16] G. Zhou, Z. Shao, D.P. Knight, J. Yan, X. Chen, Silk Fibers Extruded Artificially from Aqueous Solutions of Regenerated Bombyx mori Silk Fibroin are Tougher than their Natural Counterparts, *Advanced Materials*, 21(3) (2009) 366-370.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

Please cite this article using:

S. A. Siadat, J. Mokhtari, "Investigation of Coagulant Type Effect on Wet-Spinning Process of Regenerated Silk Fibroin". *Amirkabir J. Civil Eng.*, 49 (2) (2017) 379-388.

DOI:10.22060/ceej.2015.371

