



کسب مستقیم لیف ابریشم با استحکام بالا از کرم ابریشم توسط تغذیه نانولوله های کربن

مترجم: مسعود هاشمی

چکیده

توسط تغذیه کرم ابریشم با نانولوله کربن، CNT، ما لیف ابریشم (SF) با استحکام بالا را بطور مستقیم از کرم ابریشم بدست آوردیم. لیف ابریشم بر پایه نانولوله کربن (SF/CNT)، دارای تنش ۱/۶۹ گیگاپاسکال و کرنش حدود ۲۴ درصد می باشد، که هر دو در مقایسه با الیاف ابریشم بالاتر است و قابل مقایسه با ابر الیاف ابریشم و حتی الیاف تار عنکبوت می باشد. مقایسه مورفولوژی نشان داد که حضور نانولوله کربن در الیاف ابریشم باعث تغییر سطح مقطع از سه گوش به بیضی شد. آنالیز تفرق بر توی ایکس و مادون قرمز نشان دادند که نانولوله کربن کد افزایش یافت. آنالیز گرماوزن سنجی نشان داد که حضور نانولوله کربن در لیف ابریشم پایداری حرارتی را بهبود بخشید. علاوه بر این، حضور نانولوله کربن در لیف ابریشم، همچنین خواص الکتریکی را بهبود بخشید.

مقدمه

لیف ابریشم بامبیکس موری، یک زیست پلیمر نیمه کریستالی با ۸۰-۸۵ گلاسیسین، آلانین و سرین می باشد. لیف ابریشم به مدت مدیدی در زمینه های نساجی، زیست تکنولوژی و زیست درماتی به دلیل مقاومت، ازدیاد طول تا حد پارگی، پایداری زیست محیطی و خواص زیست سازگارپذیری بالا بکار گرفته شده است. به منظور کسب لیف ابریشم با خواص عاملی یا مکانیکی بهبود یافته، تلاش های زیادی صورت گرفته بود، که شامل اصلاحات شیمیایی، تنظیم پارامترهای برداشت و بازسازی لیف ابریشم از طریق ریسندگی مصنوعی توسط افزودن مواد کاربردی یا نانو جهت مخلوط کردن با پروتئین ابریشم بود.

استفاده از نانولوله کربن (CNT) برای تقویت لیف ابریشم در فرایند ریسندگی مصنوعی مورد آزمایش قرار گرفته بود و لیف ابریشم باز یافته ارائه شده دارای خواص مکانیکی و الکتریکی بهبود یافته بود.

علاوه بر این، شاتو و وولارت حالت خاصی را برای کسب لیف ابریشم تقویت شده توسط ثابت نگاه داشتن سر کرم ابریشم به منظور جلوگیری از حرکت تصادفی در طول فرایند ریسندگی لیف و ضمناً برای افزایش سرعت ریسندگی توسط یک نخ بیچ اضافی، ارائه کردند.

طبق مقادیر گزارش شده این محققان، به دلیل اینکه افزایش تنش با کاهش کرنش همراه است یا برعکس، بهبود مقاومت برای لیف ابریشم محدود می باشد. در این مطالعه ما یک روش ساده برای کسب لیف ابریشم تقویت شده بطور مستقیم از کرم ابریشم را گزارش کردیم. بطور تجربی ما ۱۲ کرم ابریشم را در آزمایشگاه پرورش دادیم و آنها را با دو نوع برگ توت تغذیه کردیم. یکی از آنها برگ معمولی بود که از درخت بدست آمده بود و دیگری برگ توت از پیش عمل شده توسط انتشار لیگنوسولفونات، جهت اصلاح نانولوله کربن روی سطح برگ به منظور تشکیل برگ توت/نانولوله کربن بود. نتایج ما نشان داد که این روش می تواند منجر به لیف ابریشم با خواص مکانیکی و الکتریکی بهبود یافته شود و این داده ها قابل مقایسه با موارد گزارش شده مقالات روی الیاف ابریشم بهبود یافته هستند.

۲- تجربیات

۲-۱- مواد

در این پژوهش، ۱۲ کرم ابریشم بامبیکس موری توسط رژیم غذایی مصنوعی در آزمایشگاه پرورش داده شدند. برگ های توت معمولی از بازار محلی تهیه شدند و توسط آب شسته شدند و سپس به منظور نگاه داشتن رطوبت آن در حدود ۱۰ درصد، در شرایط مرطوب نگهداری شدند. برگ های حاوی نانولوله های کربن (ML/CNT) بصورتی که در زیر شرح داده شده، آماده شدند.

۲-۲- عمل آوری برگ های توت توسط انتشار نانولوله های کربن

در این مورد، نانولوله های کربن مورد استفاده، از نوع چند دیواره با خلوص حدود ۹۰ درصد بودند، که از مرکز تحقیقاتی شیمی آلی آکادمی علوم چین Chengdu تهیه شدند. همانطور که مشهور است، این نانولوله های کربن توسط رسوب از طریق بخار شیمیایی تشکیل می شوند و طول آنها از چند صد نانومتر تا چند میکرومتر با قطر بیرونی حدود ۱۰ تا ۳۰ نانومتر می باشد. لیگنوسولفونات مورد استفاده، یک نمونه بر پایه کلسیم با وزن مولکولی متوسط ۱۰۰۰۰۰ می باشد که توسط کارخانه شیمیایی نیشکر Jiangnan در چین تهیه شد. طبق گزارش تولید کننده، این لیگنوسولفونات از قسمت های فنیل پروپان و گروه های اسید سولفوریک تشکیل شده و جزء لیگنین آن بیشتر از ۵۵ درصد، شکر احیاء شده آن کمتر از ۱۲ درصد، اجزای نامحلول در آب آن کوچکتر از ۱/۵ درصد هستند، و رطوبت آن حدود ۹ درصد می باشد. این لیگنوسولفونات در محدوده ۵ تا ۶ می باشد. این لیگنوسولفونات، مستقیماً همانطور که دریافت شد بدون هیچگونه خالص سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

اصلاح نانولوله های کربنی بوسیله لیگنوسولفونات، توسط مخلوط کردن ۰/۵ گرم نانولوله های کربنی با ۵ گرم لیگنوسولفونات در یک هاون به مدت ۳ ساعت توسط دست، آغاز شد. در طول این فرایند، مقدار کمی آب به منظور جلوگیری از تجمع یا انباشتگی اضافه شد. خمیر قهوه ای بدست آمده به ۲۰۰ میلی لیتر بافر اضافه شد و سپس به منظور تحریک کردن تشکیل میسل، تحت مافوق صوت قرار گرفت. بعد



۱، YG086 و YG001A، که قبلاً معرفی شده بودند، اندازه‌گیری شدند. در حین اندازه‌گیری، طول نمونه و سرعت میل‌لنگ به ترتیب در ۵۰۰ میلی‌متر و ۷/۵ میلی‌متر بر دقیقه، طبق استاندارد ASTM D3822-90، انتخاب شدند. همه مقادیر گزارش شده میانگین ۱۰ تا ۳۰ آزمایش مستقل با استفاده از نمونه‌های مختلف، مطابق معادله (۱) و (۲) هستند.

$$\text{Stress (g/tex)} = \text{Force (g)} / \text{Specimen Width (mm)} / \text{Areal density (g/m}^2\text{)}$$

$$\text{Stress (MPa)} = 0.81633 \times \text{Stress (g/tex)}$$

رابطه (۲)

۲-۴-۶- اندازه‌گیری خواص الکتریکی

خاصیت الکتریکی این الیاف ابریشم توسط اندازه‌گیری مقاومت با استفاده از مولتی‌متر دیجیتال، بررسی شد. برای این اندازه‌گیری، همه الیاف ابریشم به طول ۲ سانتی‌متر بریده شدند و بصورت دسته‌ای با ۲۱ قطعه، بسته‌بندی شدند. از آنجایی که هر لیف یک مقاومت بود، مقاومت هر لیف، می‌تواند طبق معادله (۳) محاسبه شود:

$$R/R = 21 (1/g)$$

رابطه (۳)

بطوریکه R، مقاومت دسته الیاف می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی لیف ابریشم با و بدون نانولوله‌های کربن

عکس SEM امکان مقایسه مورفولوژی هر دو لیف ابریشم و لیف ابریشم/نانولوله کربنی را فراهم کرد (شکل ۱). طبق شکل ۱، سطح مقطع لیف ابریشم معمولی مثلثی است (شکل ۲ بالایی) که با مقالات در توافق می‌باشد و برای لیف ابریشم/نانولوله کربن بیضوی شکل می‌باشد (شکل ۲ پایینی). این اختلافات نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربن در لیف ابریشم بدرستی قرار گرفته‌اند و قرارگیری نانولوله کربن سبب بازسازی پروتئین ابریشم شده است.

مطابق شکل ۱، به دلیل اینکه هر دو لیف ابریشم ضخامت یکسانی در حدود ۱۰-۲۰ میکرومتر نشان دادند، به نظر می‌رسد که جاگذاری نانولوله کربن بر ضخامت لیف بی تأثیر بوده است. از آنجایی که یک سوزن ظریف با قطر حدود ۱۰۰ نانومتر به صورت آشکاری در سطح مقطع لیف ابریشم/نانولوله کربن وارد شده بود (شکل ۱ پایینی)، این مستقیماً اشاره بر این دارد که نانولوله کربن در لیف ابریشم قرار گرفته است. در حقیقت، با دانستن قطر اصلی نانولوله کربن، مثلاً حدود ۳۰ نانومتر، این امر آشکار است که روکش لیگنوسولفونات و پوشش پروتئین ابریشم سبب شده است که ضخامت سطح کلی نانولوله کربن تا حدود ۳۵ نانومتر افزایش یابد. این امر به دلیل اینکه لیگنوسولفونات مورد استفاده محلول در آب است و قادر به روکش کردن سطح نانولوله کربن می‌باشد، معقول می‌باشد.

بر طبق شکل ۱، لیف ابریشم در حقیقت مخلوطی از دو لیف منفرد با روکش

از آن، محلول مخلوط‌شده دوباره تحت مافوق صوت به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفت و به منظور حذف جرم جامد باقی‌مانده، در ۱۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد. نانولوله‌های کربنی عمل شده با لیگنوسولفونات بدست آمده، جهت حذف لیگنوسولفونات اضافی، ۳ مرتبه با ۳۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر شسته شدند. نانولوله‌های کربنی عمل شده با لیگنوسولفونات تهیه شده، در نهایت با رطوبت در حدود ۱۰ درصد در آن خشک شدند و سپس برای انتشار روی سطح برگ توت جهت تغذیه کرم‌های ابریشم بکار گرفته شدند. استفاده از لیگنوسولفونات به منظور اصلاح نانولوله کربن بر اساس دو دلیل است، اول اینکه لیگنوسولفونات نیز یک زیست‌ماده طبیعی بدست آمده از گیاهی نزدیک به برگ توت می‌باشد که می‌تواند مناسب کرم‌ها باشد و دوم اینکه لیگنوسولفونات معمولاً با یون‌های فلزی پیوند می‌دهد و بنابراین به مخلوط شدن نانولوله کربن با پروتئین ابریشم کمک می‌کند.

۲-۳- تهیه لیف ابریشم

پایله‌های کرم ابریشم بدست آمده در آب گرم (حدود ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتیگراد) با pH حدود ۹-۱۰ برای حدود ۱-۳ ساعت غوطه‌ور شدند و سپس لیف ابریشم توسط دست روی سطح لوله شیشه‌ای پیچیده شد. لیف ابریشم جمع‌آوری شده در طول حدود ۲-۳ متر آماده شد و سپس در ۹۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت برای نگاهداری ثابت رطوبت در محدوده ۳-۵ درصد، در آن خشک شد.

۲-۴- اندازه‌گیری‌ها و بررسی‌ها

۲-۴-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی

مورفولوژی لیف ابریشم توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (JSM-6500LV) با ولتاژ شتاب‌دهنده حدود ۱۰ کیلوولت و بزرگنمایی ۵۰۰-۱۶۰۰۰× آنالیز شد.

۲-۴-۲- آنالیز گرموزن‌سنجی TGA

آنالیز گرموزن‌سنجی (TGA) روی دستگاه NETZSCH TG 209 در نرخ حرارت‌دهی ۱۰ سانتیگراد بر دقیقه و نرخ جریان نیتروژن ۲۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد.

۲-۴-۳- طیف‌سنجی FTIR

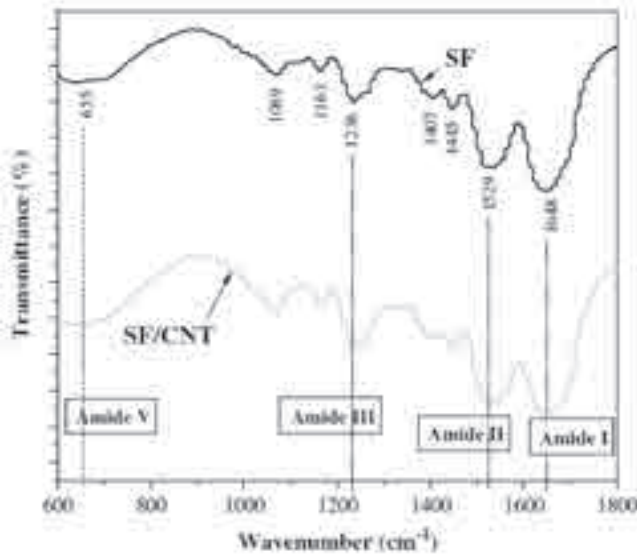
الیاف ابریشم با یا بدون نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف‌سنج NEXUS-670 FT-IR (Nicolet)، بررسی شدند. برای هر طیف، ۵۰ پوشش تداخلی با استفاده از قرص‌های برمید پتاسیم (حدود ۵٪ w/w) طبق حالت تک پرتوی با قدرت تفکیک 4 cm^{-1} جمع‌آوری شد.

۲-۴-۴- تفرق پرتوی ایکس

تبلور لیف ابریشم به وسیله تفرق پرتوی ایکس (XRD) با استفاده از دستگاه Rigaku D/MAX-2550 در ۴۰ کیلوولت، ۳۰ میلی‌آمپر، تحت تابش تک‌رنگ Cu-Ka بررسی شد. همه الیاف ابریشم در محدوده ۲θ از ۳ تا ۶۰ درجه در بازه ۰/۰۲ با طول موج ۰/۵۴۰۶ آنگسترم با بکارگیری آشکارساز حساس به موقعیت منحنی مرتبط با حالت عبوری، پوشش شدند.

۲-۴-۵- اندازه‌گیری خواص مکانیکی

خواص مکانیکی الیاف ابریشم با استفاده از چند دستگاه آنالیز لیف، مثلاً XQ



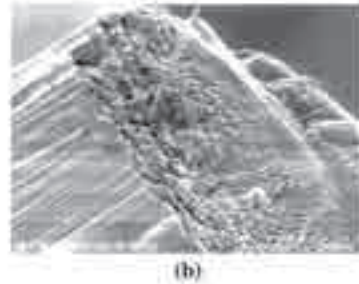
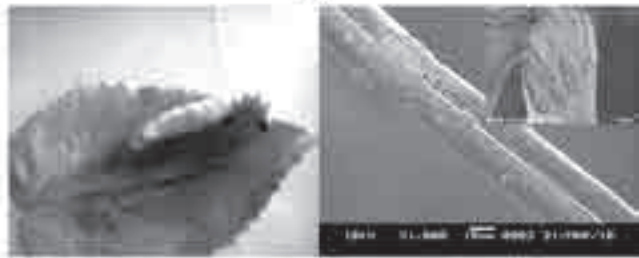
شکل ۳- مقایسه طیفهای FTIR لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم دارای نانولوله کربن (SF/CNT).

می‌شود. این امر می‌تواند همچنین به دلیل این باشد که نانولوله‌های کربن می‌توانند تا اندازه‌های آزادانه حرکت کنند و بنابراین در طی فرایند ریسندگی، به دلیل حرکت تصادفی سر کرم ابریشم، جدا شوند.

۳-۲- ساختار لیف ابریشم با و بدون نانولوله‌های کربن

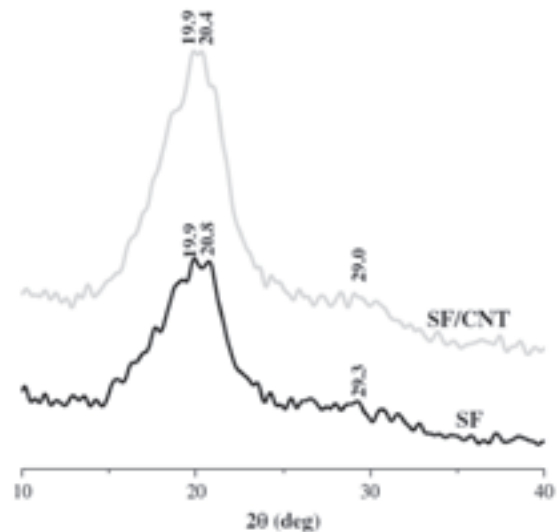
الگوهای XRD لیف ابریشم و لیف ابریشم/نانولوله کربن در شکل ۲ ارائه شده و مقایسه شده‌اند. اگرچه این دو لیف ابریشم، ۳ پیک اصلی مربوط به ساختارهای ابریشم-۱ و ابریشم-۲ به ترتیب از خود نشان دادند، اختلافاتی در پیک دوم که در ۲۰/۸ درجه برای لیف ابریشم و در ۲۰/۴ برای لیف ابریشم/نانولوله کربن قرار دارد، و پیک سوم که در ۲۹/۳ برای لیف ابریشم و در ۲۹ درجه برای لیف ابریشم/نانولوله کربن قرار دارد، وجود دارد. به دلیل حضور نانولوله کربن در پروتئین ابریشم که سبب تغییراتی در ساختار ابریشم-۱ می‌شوند، این پیکها بطور آشکاری به ترتیب به سمت بیشتر و کمتر شیفت پیدا کرده‌اند.

طیفهای FTIR لیف ابریشم و لیف ابریشم/نانولوله کربن در شکل ۳ ارائه شده‌اند. بر طبق مقالات، باند جذبی در 1648 cm^{-1} مربوط به ساختار آمید-۱ به دلیل کشش $\text{C}=\text{O}$ در طول زنجیر اصلی لیف ابریشم، در 1529 cm^{-1} مربوط به ساختار آمید به دلیل تغییر شکل $\text{N}-\text{H}$ در لیف ابریشم مرتبط با ورقه- β ، در 1334 cm^{-1} مخصوص به ساختار آمید-۳ به دلیل ارتعاشهای $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ و $\text{N}-\text{H}$ مرتبط با ورقه- β ، و در 655 cm^{-1} مربوط به ساختار آمید-۵ مرتبط با ورقه- β می‌باشند. دو لیف ابریشم مذکور هر دو یک پیک در حدود 1407 cm^{-1} مرتبط با ارتعاشهای گروههای CH نشان دادند که اشاره بر قرارگیری نانولوله‌های کربنی در لیف ابریشم دارد که به مقدار زیادی ساختار داخلی پروتئین ابریشم را تغییر نداده است. طبق مقالات با در نظر گرفتن شدت پیک آمید-۲/آمید-۱ و آمید-۳/آمید-۱ به عنوان دو پارامتر ساختاری، تغییر ساختار روی لیف ابریشم/نانولوله کربن به منظور مقایسه با لیف ابریشم معمولی، بطور کمی ارزیابی شد، که در جدول ۱ نشان داده شده است.

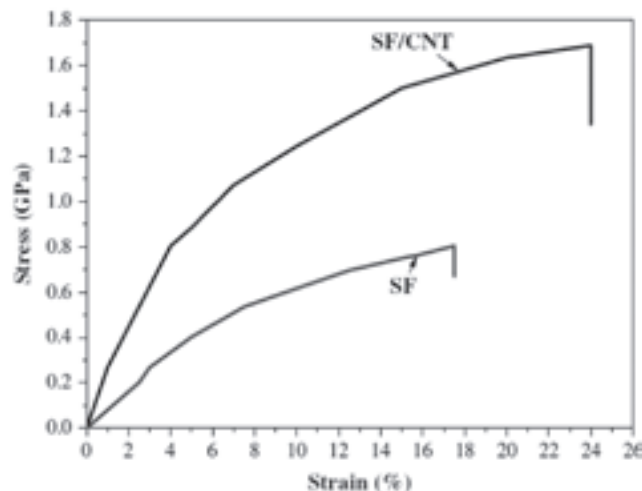


شکل ۱- مقایسه مورفولوژی لیف ابریشم (عکس بالا) و لیف ابریشم با نانولوله کربنی (عکس پایین).

ابریشم (سریسین) و هسته داخلی (فیبروئین) مخصوص به خود می‌باشد و توسط هزاران فیبریل موازی (۱۰۰-۴۰۰ نانومتر) آرایش یافته است. با مقایسه سطح لیف، فهمیده شد که لیف ابریشم طبیعی سطحی صاف دارد، درحالیکه لیف ابریشم/نانولوله کربن قطعه‌های ریز زیادی روی سطح نشان داد که دلالت بر حضور نانولوله کربن در پروتئین ابریشم دارد که سبب اثراتی روی ریسندگی کرم ابریشم



شکل ۲- مقایسه الگوهای تفرق پرتوی ایکس لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم/نانولوله کربن (SF/CNT).



شکل ۵- مقایسه تنش و کرنش لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم حاوی نانولوله کربن (SF/CNT).

جدول ۲- مقایسه خواص مکانیکی و الکتریکی لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم حاوی نانولوله کربن (SF/CNT).

Samples	Modules (GPa)	Stress at break (GPa)	Strain at break (%)	Electric resistance (Ω)
SF	0.14 ± 0.05	0.80 ± 0.3	17.5 ± 0.3	211 ± 10
SF/CNT	0.38 ± 0.05	1.69 ± 0.3	24.0 ± 0.3	171 ± 10

حدود ۲۰ درصد را دارد و ابر لیف ابریشم تهیه شده توسط شاو و ولرات تنشی حدود ۱ گیگاپاسکال و کرنشی حدود ۲۰ درصد نشان داده بود، این امر جالب توجه می باشد که مقادیر ارائه شده در جدول ۲ نشان داد که در این مورد ما لیف ابریشم/نانولوله کربن با مقاومت بالا را بدست آوردیم. در حقیقت، این لیف ابریشم/نانولوله کربن خواص مکانیکی ارائه کرد که با این الیاف ابریشم قابل مقایسه بود. مقاومت الکتریکی اندازه گیری شده این دو لیف ابریشم در جدول ۲ خلاصه و مقایسه شده اند. همانطور که از لیف ابریشم/نانولوله کربن انتظار می رفت، رسانایی بهبود یافته ای در مقایسه با الیاف ابریشم معمولی ارائه داد، که این امر دلالت بر این دارد که نانولوله های کربنی همراستا در لیف ابریشم قرار گرفته اند.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، یک فرایند ساده برای کسب لیف ابریشم با مقاوت بالا بطور مستقیم از کرم ابریشم ارائه شده است. بوسیله تغذیه کرمها با نانولوله کربن، تجربیات ثابت کرد که تنش، کرنش، رسانایی و پایداری حرارتی لیف ابریشم بطور آشکاری بهبود یافت و این لیف خواص مکانیکی قابل مقایسه ای با الیاف ابریشم گزارش شده در مقالات و حتی لیف عنکبوت داشت. نانولوله کربن توسط پروتئین ابریشم پوشش یافت و درون لیف ابریشم قرار گرفت، و این امر سطح مقطع لیف ابریشم را از مثلی به بیضوی تغییر داد. نانولوله کربن جاداده شده در لیف ابریشم، به دلیل کاهش در ساختار آمید-۲ و افزایش در ساختار آمید-۳، سبب تغییر در ساختار ابریشم-۱ شد.

جدول ۱- مقایسه پارامترهای ساختاری لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم حاوی نانولوله های کربن (SF/CNT)

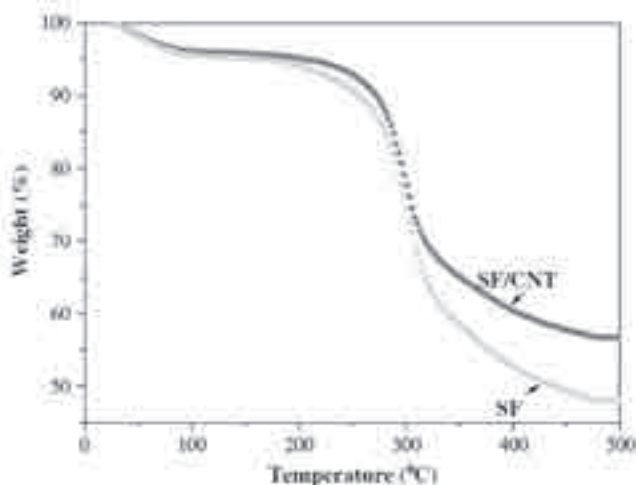
Samples	Amide-II/Amide-I	Amide-III/Amide-I
SF	0.75 ± 0.05	0.45 ± 0.05
SF/CNT	0.70 ± 0.05	0.60 ± 0.05

مقایسه دو نمونه اینگونه دریافت شد که در لیف ابریشم/نانولوله کربن نسبت به لیف ابریشم معمولی، ساختار آمید-۲ حدود ۵ درصد کاهش و ساختار آمید-۳ حدود ۱۰ درصد افزایش داشت، که این امر به روشنی دلالت بر این دارد که لیف ابریشم/نانولوله کربن به دلیل قرارگیری نانولوله کربن در آن بازسازی شده است.

۳- خواص لیف ابریشم با و یا بدون نانولوله های کربن

خواص حرارتی دو لیف ابریشم بوسیله آنالیز گرموزن سنجی TGA توسط افزایش حرارت از ۲۵ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد در اتمسفر نیتروژن مقایسه شدند. منحنی های گرموزن سنجی ثبت شده در شکل ۴ نشان داده شده اند، در حالیکه هر دو لیف ابریشم دارای رطوبت ۵ درصد بودند که به سرعت در حین مرحله اول افزایش درجه حرارت، از ۲۵ تا ۱۰۰ درجه سانتیگراد، حذف شد. طبق شکل ۴، لیف ابریشم معمولی دارای دمای تخریب در حدود ۱۷۰ درجه سانتیگراد بود و این دما برای لیف ابریشم/نانولوله کربن تا حدود ۲۱۷ درجه سانتیگراد افزایش یافت. این امر علاوه بر اینکه دوباره حضور نانولوله کربن را در لیف ابریشم اثبات می کند، همچنین به میزان زیادی دلالت بر قرارگیری نانولوله کربن در لیف ابریشم دارد که می تواند پایداری حرارتی لیف ابریشم را بهبود بخشد.

خواص مکانیکی این دو لیف ابریشم در شکل ۵ مقایسه شدند و مقادیر بیشینه نیز در جدول ۲ خلاصه شده اند. این امر جالب می باشد که لیف ابریشم/نانولوله کربن تنش بالاتری حدود ۱/۶۹ گیگاپاسکال و کرنش بالاتری حدود ۲۴ درصد نشان داد، که اولی حدود ۱۱۰ درصد بزرگتر و دومی حدود ۳۷ درصد بزرگتر از مقادیر مربوط به لیف ابریشم معمولی می باشد. از آنجایی که لیف ابریشم باز یافتی، کرنشی



شکل ۴- مقایسه منحنی های گرموزن سنجی لیف ابریشم (SF) و لیف ابریشم دارای نانولوله کربن (SF/CNT).