



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

بنابراین، الیاف زیستی پروتئینی، خواص اصلی پروتئین را از دست می دهند. روش های بهبود یافته ای بواسطه مخلوط کردن محلول فیبروئین ابریشم با دیگر پلیمرهای طبیعی یا مصنوعی سابقاً گزارش شده بودند. با این وجود باز هم میکروساختار یا ریز ساختار 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.

ماتریس برون سلولی طبیعی، درون ساختار شبکه ای لیفی 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 مثانه 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 سلولها، متصل و سازمان یافته شوند. ساختار شبکه ای الیافی در مقیاس نانو، می تواند توسط الکتروریسی بدست آید، که یک تکنیک امیدوار کننده 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 اورتان (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

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 بافت های 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 فیبروبلاست 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 شکل های 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.



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 $1/54$ آنگسترم، تابش Cu K α) قرار داده شد. نمونه سپس در محدوده 5° تا 50° درجه با گام 5° درجه بر دقیقه تحت پوشش 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 یا اتوماتیک روی غشاهای الکترونیسی شده ریخته شد. برای تأیید ساختار یکنواخت غشاهای الکترونیسی شده، زاویه تماس 3° مرتبه در موقعیت های مختلف اندازه گیری شد و مقدار میانگین توسط روش آماری محاسبه شد.

تجزیه و تحلیل گرموزن سنجی روی دستگاه آزمایش METTLER TG50، که با نیتروژن محافظت شده بود، در نرخ حرارت دهی 10° سانتیگراد بر دقیقه انجام شد.

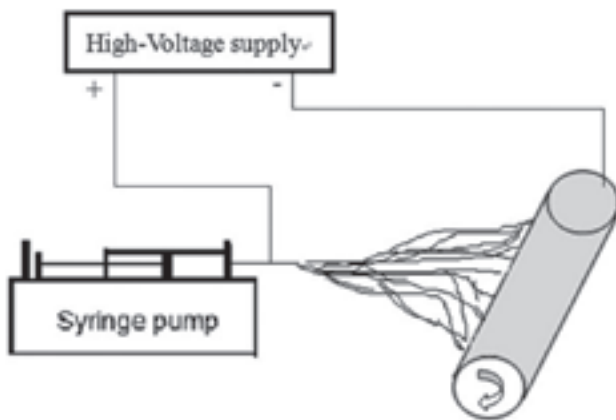
تجزیه و تحلیل حرارتی مکانیکی دینامیک یا پویا روی آنالیزور حرارتی مکانیکی دینامیک (DMAQ800, TA Instruments) در حالت کششی در فرکانس 1 هرتر انجام شد. نمونه یک نوار مستطیلی ($10 \times 5 \times 0.2$ میلی متر) بود و دمای آزمایش از 100° تا 100° درجه سانتیگراد با نرخ گرمایش 5° سانتیگراد بر دقیقه بود.

خواص مکانیکی روی ماشین آزمایش Instron 5566 Universal، در طول نمونه 20 میلی متر و نرخ کرنش 50 میلی متر بر دقیقه در دمای اتاق آزمایش شد و عرض نمونه ها 5 میلی متر بود. مقدار میانگین در حداقل 3 تکرار برای هر نمونه حساب شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی های مورفولوژیکی:

شکل ۲ عکس های SEM مربوط به غشاهای لیفی کامپوزیتی را با نسبت های جرمی مختلف فیبروئین ابریشم به پلی اورتان ($1:0$ ، $1:1$ ، $1:3$ ، $1:5$ ، $1:7$ ، $1:9$) تحت شرایط الکترونیسی یکسان نشان می دهد. نتایج اشاره بر این داشتند که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی اورتان، نقش مهمی را در تعیین خواص غشاء بازی می کرد. فیبروئین ابریشم



شکل ۱- طرح ترسیمی تجهیزات الکترونیسی.

و پودر فیبروئین ابریشم بطور گسترده ای بررسی شده بود، اما غشای لیافی مخلوط پلی اورتان و پودر فیبروئین ابریشم ساخته شده توسط الکترونیسی، که یک روش جالب برای ترکیب خصوصیات طبیعی فیبروئین ابریشم و خواص مکانیکی خوب پلی اورتان با ساختار شبکه ای لیافی در مقایسه نانو می باشد، تا کنون تحت بررسی قرار نگرفته بود. در این مطالعه، غشای لیافی مخلوط با نسبت جرمی مختلف پلی اورتان به فیبروئین ابریشم، بوسیله الکترونیسی 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 لیافی 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 فرماید (DMF)، نوعی حلال، توسط کمپانی مواد شیمیایی Tianjin Tianda تهیه شد. فیبروئین ابریشم بوسیله حرارت دهی ابریشم در محلول کربنات سدیم به مدت 3 ساعت و سپس رسوب دهی به شکل پودر فیبروئین بدست آمد.

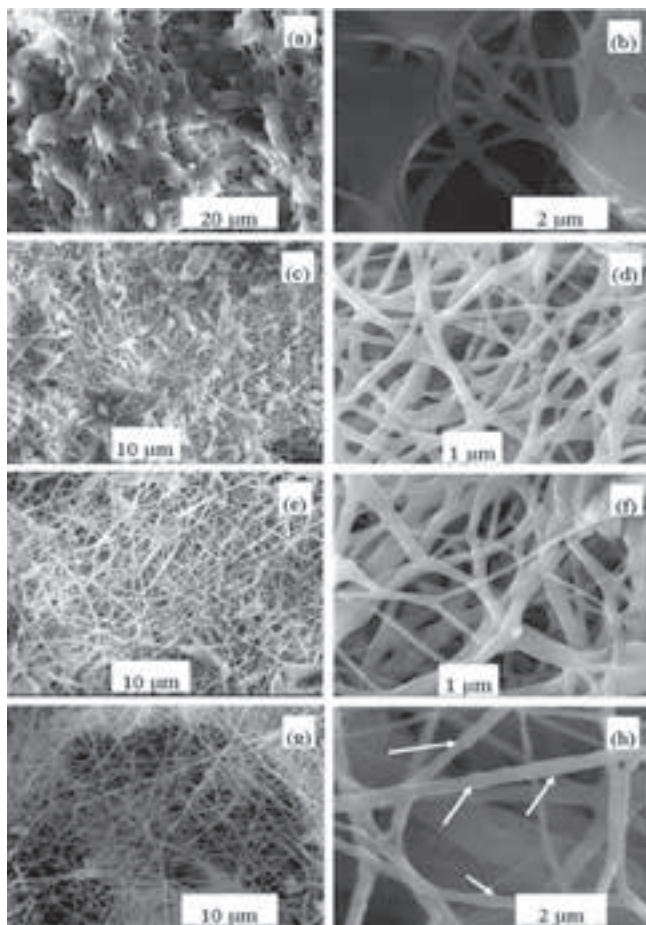
۲-۲- الکترونیسی:

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 10 درصد وزنی تثبیت شده بود. مجموعه محلول های SF/PU با عنوان PU، SF/PU1، SF/PU3، SF/PU5، به ترتیب مطابق با نسبت جرمی SF : PU برابر با $10:0$ ، $9:1$ ، $7:3$ ، $5:5$ کدگذاری شدند. سپس گاز دزایی در خلاء به منظور دستیابی به محلول الکترونیسی انجام شد. طرح ترسیمی فرایند الکترونیسی در شکل ۱ نشان داده شده است. تجهیزات الکترونیسی شامل یک سرنگ 5 میلی لیتری بود که به یک پمپ سرنگ 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 ضد زنگ دوار جهت کسب غشای لیافی SF/PU ریسیده شد. نرخ یا سرعت جریان محلول توسط پمپ سرنگ (0.2 میلی لیتر بر ساعت) کنترل شد. ولتاژ کاربردی 20 کیلوولت بود و فاصله ریسندگی یا نوک سوزن تا جمع کننده، 10 سانتی متر بود. همه الکترونیسی ها در دمای اتاق انجام شدند.

۲-۳- شناسایی مشخصات غشای لیفی SF/PU:

مورفولوژی های غشاهای توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) Sirion II تحت مشاهده قرار گرفتند.

طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) بوسیله طیف سنج مادون قرمز آلمانی VERTEX 70 ، با تکنولوژی طیف سنجی جذب انعکاس و محدوده پوشش از 4000 تا 650 cm^{-1}



شکل ۲- عکس‌های SEM غشاهای لیفی مخلوط SF/PU با نسبت فیبروئین به پلی‌اورتان (a) ۱۰۰۰، (c) ۳۰۰۰، (e) ۷۰۰۰، (g) ۵۰۰۰۰ که عکس‌های با بزرگنمایی بالا به ترتیب (b)، (d)، (f)، و (h) هستند.

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 تغییر شکل N—H)، 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 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند گلايسين-گلايسين و پیوند آلانین-آلانین هستند.

بطور یکنواختی در کامپوزیت لیفی، بدون هیچگونه تجمع یا انباشگی مشهودی، توزیع شده بود. غشاهای لیافی بدست آمده از محلول پلی‌اورتان بدون فیبروئین، مورفولوژی «بیده‌های 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 لیاف کاهش یافت. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان برابر ۱:۹ بود، مقدار زیادی بید در غشای لیفی وجود داشت. وقتی که نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان ۳:۷ شد، بید کمی در لیف مشاهده شد، و با نسبت جرمی فیبروئین ابریشم به پلی‌اورتان ۵:۵، لیاف 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 تجمع یافته پیزاشکل دارای اندازه متوسط حدود 500×500 نانومتر می‌باشند. سطح و فضای خالی (حفره) ذرات تجمع یافته 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 ۱:۳:۹:۷، ۵:۵ و به ترتیب برابر ۱۵/۴۹، ۱۶/۶۵، ۱۷/۴۸، و ۱۸/۲۸ بود. در محلول الکتروریسی به اندازه کافی در هم‌فترگی‌های زنجیر مولکولی وجود داشت تا از جدایی یا پارگی جت محلول بیرون آمده توسط الکتروسیسته جلوگیری کند و به تشش‌های الکترواستاتیک اجازه دهد که به جت بیشتر از دید طول دهند و آن را به شکل لیاف 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 لیاف 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 دید طول داده شود تا تعداد بیدها کاهش یابد.

با افزایش در مقدار فیبروئین، لیافی با قطرهای یکنواخت و بدون بید توسط الکتروریسی 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 انباشگی یا تجمع 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 لیاف پلی‌اورتان پیچیده شده بود و روی لیاف جامد شده بود و شکل یک گره لیف بود (شکل 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 الکتروریسی 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



کرد و باند جذبی نزدیک 2943 cm^{-1} مربوط به ارتعاش نامتقارن CH_2 ، به 2938 ، 2939 و 2942 شیف پیدا کرد. طیف‌سنجی FTIR ابزار مفیدی برای درک محیط فیزیکی و شیمیایی گروه در یک مولکول می‌باشد. شیف‌ها 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 الیاف دارای بید به الیاف با قطر یکنواخت بود. محیط مولکول‌ها و تجمعات یا انباشتگی آنها در واسطه می‌تواند تحت میدان اکتیریکی تغییر کند. نقش الکتروسی اساساً القاکننده گره‌زدایی زنجیرها و فشردگی یا تراکم موازی می‌باشد، که ثبت بین‌زنجیری را آسان می‌کند. هنگامی که محلول الکتروسی، ویسکوزیته کمی داشت، جت محلول از حالت مداوم به قطره‌قطره تغییر کرد و الکتروسی به الکترواسپری تبدیل شد. ماکرومولکول‌های پلی‌اورتان تنها در صورت‌بندی ماریچ تصادفی بودند. با افزایش در مقدار فیبروئین، ویسکوزیته محلول مخلوط افزایش یافت. جت محلول بطور قابل توجهی کشیده شد تا ثبت بین‌زنجیری، یعنی آرایش مولکولی پلی‌اورتان در امتداد محور لیف، رخ دهد. در نتیجه، طبیعت برهم‌کنش بین مولکولی ویژه تغییر یافت. بنابراین شدت و موقعیت پیک‌های FTIR گروه، تغییر پیدا کرد.

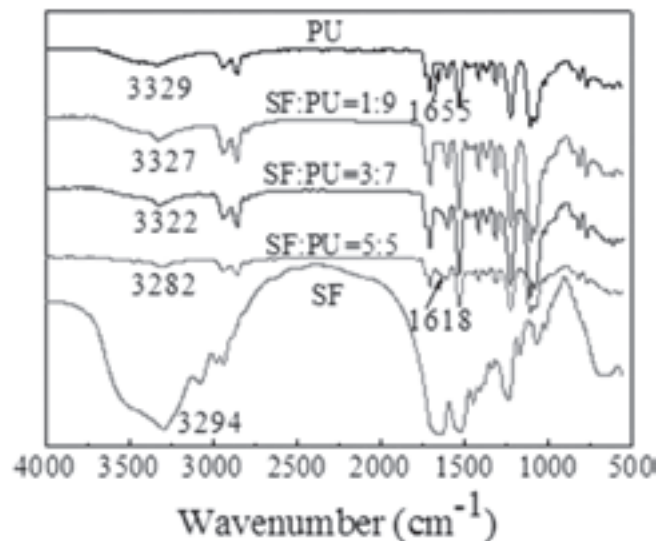
۳-۳- تفرق پرتوی ایکس (XRD):

آنالیز XRD، یک روش بسیار خوب برای بررسی مواد تبلور می‌باشد. از طریق مقایسه با الگوهای XRD، این امکان وجود دارد که اهمیت مقدار فیبروئین در محلول، روی ساختار و صورت‌بندی الیاف مخلوط بررسی و شناسایی شود. الگوهای XRD مربوط به غشاهای الیافی مخلوط SF:PU (۹:۱، ۳:۳، ۵:۵)، پلی‌اورتان و غشای قالب‌ریزی شده مخلوط SF/PU (۳:۷) در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. یک برآمدگی تفرق پهن در حدود 20° درجه برای همه نمونه‌ها مشاهده شد، ولی مساحت پیک‌های تفرق متفاوت بود. می‌توان مشاهده کرد که مساحت پیک تفرق غشاهای الیافی فیبروئین/پلی‌اورتان (SF/PU) با افزایش در میزان فیبروئین ابریشم افزایش یافت، و بنابراین با افزایش مقدار فیبروئین، درجه تبلور پلی‌اورتان در غشاهای الیافی مخلوط افزایش یافت. غشای قالب‌ریزی شده مخلوط SF/PU (۳:۷) 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 پلی‌اورتان می‌باشد.

تغییر در درجه تبلور پلی‌اورتان می‌تواند شرح دهد که حضور فیبروئین، ساختار پلی‌اورتان را بیشتر آرایش یافته می‌کند. پیوند هیدروژنی بین فیبروئین ابریشم و جزء سخت پلی‌اورتان، و صورت‌بندی یا کنفورماسیون زنجیر امتداد یافته ساختار β -sheet مربوط به فیبروئین، به تشکیل شکل متبلور برای پلی‌اورتان در غشاهای لیفی مخلوط کمک کرده بود. از سوی دیگر، تغییر در درجه تبلور و آرایش یافتگی مولکولی پلی‌اورتان 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 الکتروسی به دلیل تفاوت نسبت جرمی پودر فیبروئین به پلی‌اورتان، متفاوت بود. اثر میدان اکتیریکی یکسان روی کشش و آرایش زنجیر

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. شیف 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 عدم‌موج 1655 cm^{-1} (آمید ۱)، مربوط به صورت‌بندی ماریچ تصادفی فیبروئین ابریشم در غشاهای لیفی SF/PU (۹:۱) بود. فرکانس‌های مادون قرمز ابریشم ۱ بسیار شبیه به فرکانس‌های ماریچ تصادفی بودند. با افزایش مقدار فیبروئین ابریشم SF به ۵:۵ (فیبروئین: پلی‌اورتان)، پیک جذبی به عدد موجی 1618 cm^{-1} (آمید نوع ۲)، مطابق با صورت‌بندی β -sheet فیبروئین ابریشم، شیف پیدا کرد. تغییر ایجاد شده از صورت‌بندی ماریچ 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 ۵ مشاهده می‌شود، پودرهای فیبروئین بطور کامل در لیف پلی‌اورتان گرفتار نشده بودند. تشکیل صورت‌بندی β -sheet در فیبروئین، مربوط به غلظت محلول الکتروسی و فرایند الکتروسی بود. همانطور که قبلاً اشاره شد، با افزایش مقدار فیبروئین، ویسکوزیته محلول مخلوط افزایش یافته بود. در محلول الکتروسی به اندازه کافی در هم‌فترگی‌های زنجیر مولکولی وجود داشت که بر تنش برشی در فرایند الکتروسی غلبه کند تا اینکه لیف تشکیل شود. فیبروئین ابریشم، به دلیل اینکه پودر فیبروئین در شبکه در هم‌فترگی‌های 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 الیاف 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 و 3282 شیف پیدا



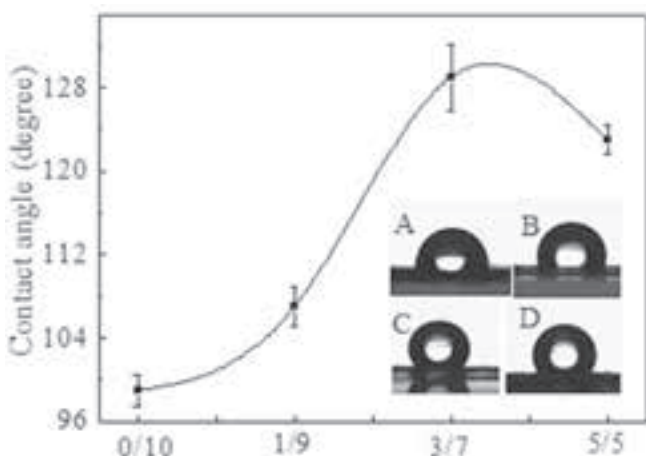
شکل ۳- طیف‌های FTIR غشاهای الیافی مخلوط SF/PU.



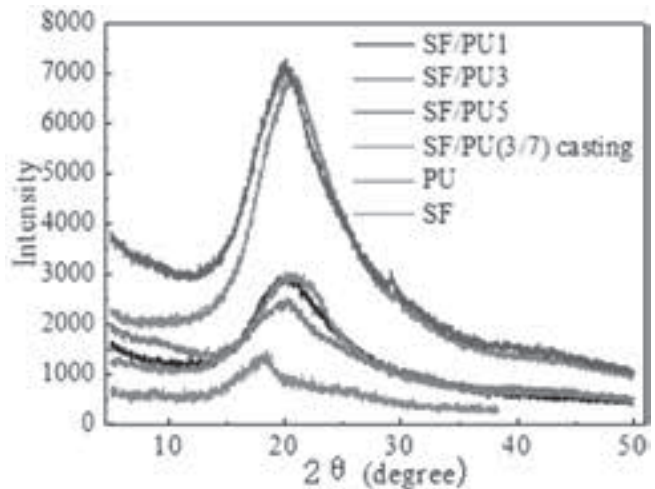
سطحی و میکروساختارهای سطحی. هنگامی که نسبت جرمی فیبروئین به پلی-اورتان افزایش یافت، میکروساختارهای غشاهای لیافی مخلوط از ساختارهای مذاب به غشای لیفی با مقدار کمی بید، و به غشاهای لیفی تشکیل شده از الیافی با قطرهای یکنواخت، تبدیل شد (شکل ۲)، یعنی زبری سطحی غشاهای لیافی مخلوط افزایش یافت. زبری سطحی از طریق حبس حباب‌های هوا در سطح مشترک آب-جامد، از تماس آب با سطح جامد جلوگیری می‌کند. افزایش در زوایای تماس غشاهای لیافی مخلوط SF/PU، اساساً نتیجه افزایش هوای محبوس در میکرو یا نانو ساختارهای مرتبه‌ای زیر غشاهای 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 گرم‌مازن سنجی:

شکل ۶ منحنی‌های گرم‌مازن سنجی 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 دمایی تبدیل می‌باشد که توسط روش مورد استفاده در مقالات قبلی تعیین شد. کاهش وزن مرحله اول و دمایی تجزیه حرارتی اولیه در منحنی‌های گرم‌مازن سنجی 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



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



شکل ۴- الگوهای تفرق پرتوی ایکس مربوط به غشاهای لیافی مخلوط فیبروئین ابریشم/پلی‌اورتان.

مولکولی پلی‌اورتان متفاوت بود. لیف دارای بید با درجه تبلور کم ارتباط دارد و لیف با قطر یکنواخت با درجه تبلور و آرایش مولکولی بالای پلی‌اورتان ارتباط دارد. لی و همکارانش و رنکر و همکارانش گزارش کرده بودند که ساختار کریستالی در نانوالیاف پلی‌وینیل کلراید و پلی‌کاپرولاکتان و همچنین آرایش یافتگی مولکولی در امتداد محور لیف از طریق فرایند الکترورسی ایجاد شده بود. پنگ و همکارانش کشف کردند که ولتاژ بالا می‌توانست بر روی کریستال‌های پروتئینی تأثیر بگذارد. به همین نحو تبلور و آرایش یافتگی مولکولی لیاف بر خواص مکانیکی غشاهای لیافی الکترورسی شده تأثیر خواهد گذاشت.

باید اشاره کرد که یک پیک تفرق یا پراش در ۲۹/۲ درجه و در ۲۹/۷ درجه در منحنی‌های پراش پرتوی ایکس غشاهای لیافی فیبروئین/پلی‌اورتان به ترتیب با نسبت مخلوط ۷:۳ و ۵:۵ وجود دارد. این پیک مربوط به صورت‌بندی یا کنفورماسیون β -sheet پودر فیبروئین ابریشم بود. صورت‌بندی ورقه بتا یا β -sheet پودر فیبروئین ابریشم، مرتبط با تحریک میدان الکتریکی و انجماد سریع پلی‌اورتان بود. این نتیجه با نتیجه بدست‌آمده از داده‌های FTIR سازگاری خوبی داشت.

۳-۴- زاویه تماس آب:

رطوبت‌پذیری سطحی یکی از خواص مهم مواد زیستی می‌باشد که بر چسبندگی، تکثیر، مهاجرت و قابلیت زیست بسیاری از سلول‌های مختلف تأثیر می‌گذارد. برای روشن کردن اثر میزان فیبروئین ابریشم روی خواص سطحی غشاهای لیافی، زوایای تماس آب اندازه‌گیری شدند و در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. زوایای تماس آب غشاهای لیفی مخلوط فیبروئین/پلی‌اورتان SF/PU با نسبت مخلوط ۱:۰، ۹:۱، ۷:۳، و ۵:۵ به ترتیب برابر ۹۹، ۱۰۷، ۱۲۹، و ۱۲۸ درجه بودند. زوایای تماس غشاهای لیفی مخلوط SF/PU می‌توانست توسط مقدار فیبروئین ابریشم در غشاء، تنظیم شود. دو عامل بودند که بر خاصیت آبدوستی سطح غشاهای لیافی مخلوط تأثیر می‌گذاشتند: گروه‌های عاملی



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.

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 آرایش‌یافتگی مولکولی پلی‌اورتان بودند. با افزایش میزان فیبروئین ابریشم در غشا یک روند کاهشی افت پیک مشاهده شد (شکل ۵b). این امر ممکن بود به دلیل فیبروئین ابریشم باشد، که از تشکیل کریستال پلی‌اورتان در طول فرایند الکترورسی جلوگیری می‌کرد. این امر آزادی زنجیرهای ماکرومولکول پلی‌اورتان را در الیاف مخلوط SF/PU افزایش داد و 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 شیفیت پیا 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 شیفیت پیدا کرد. زنجیرهای مولکولی صورت‌بندی ماریچ تصادفی، اثر میرایی قوی‌تری نسبت به صورت‌بندی آرایش‌یافتگی امتدادیافته دارند. 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 آرایش‌یافتگی ممتد زنجیرهای ماکرومولکول پلی‌اورتان 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 پلی‌اورتان 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 آرایش‌یافتگی 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.

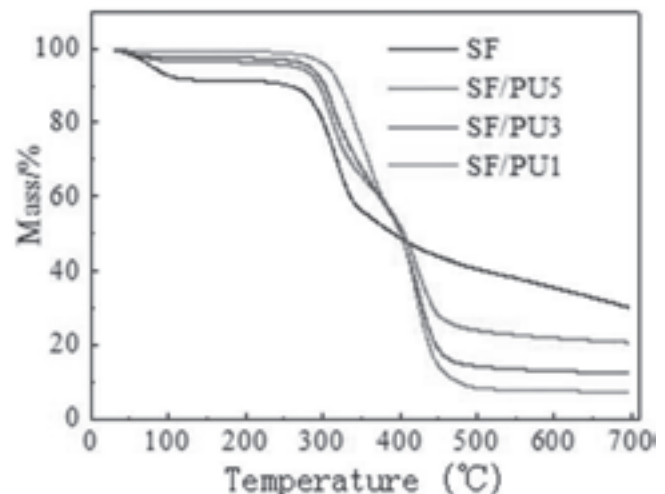
۳-۷- خواص مکانیکی:

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

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 الیافی 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 الیافی 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 شیشه‌ای غشاهای الیافی مخلوط SF/PU با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان ۱۰۰:۱، ۹:۱، ۳:۱، 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 $PU > SF/PU5 > SF/PU3 > SF/PU1$ بود (شکل ۷a)، که همانطور که



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



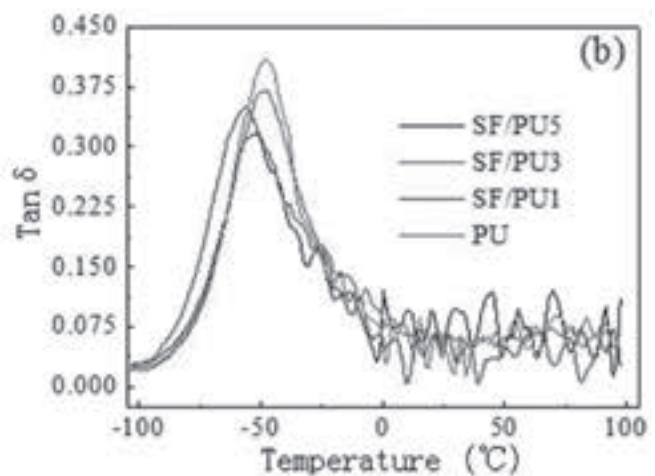
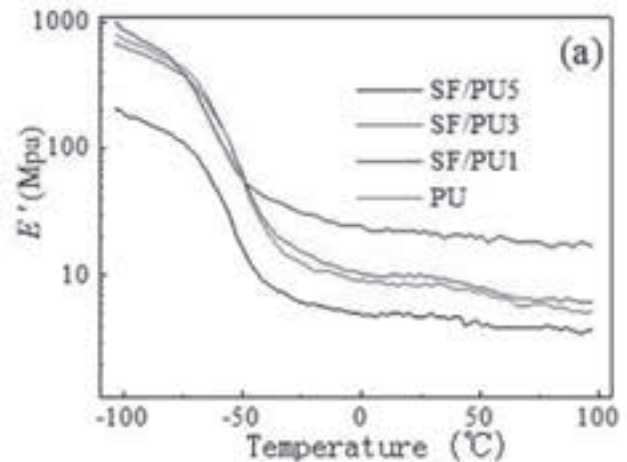
جدول ۲- خواص مکانیکی غشاهای لیفی مخلوط بدست‌آمده از تست‌های کششی.

Sample	Stress at peak (MPa)	Young's	
		Modulus (MPa)	Strain 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

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 شده، غشاهای لیفی با ساختارهای متفاوتی بدست آمد. با افزایش در مقدار فیبروئین، لیاف دارای بید کاهش یافت، تا اتصالات نقطه-پیوندی بین لیاف کاهش یابد. از این رو، نقاط پیوندی کمتری برای جلوگیری از لغزش لیاف پلی‌اورتان وجود داشت و این امر از طریق درهم-رفتگی‌های فیزیکی یا اصطکاکی فراهم شد، که مدول یانگ و تنش در پیک را کاهش می‌دهد. در عین حال، برای لغزش لیاف مخلوط، غشای لیافی مخلوط دارای کرنش در پیک بالاتری نسبت به غشای پلی‌اورتان خالص بود. کرنش در پیک غشای پلی‌اورتان خالص تنها ۴/۸۲ درصد بود. این امر شاید به دلیل ساختارهای مذاب تشکیل شده از لیاف 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 لیاف 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 لیاف مخلوط SF/PU با افزایش در مقدار فیبروئین در آن افزایش یافت و آرایش یافتگی مولکولی پلی‌اورتان در امتداد محور لیف نیز افزایش یافت. آنالیز XRD نشان داد که با مقدار بالای فیبروئین ابریشم، درجه تبلور و آرایش یافتگی بالایی برای پلی‌اورتان در لیاف مخلوط بدست‌آمد و صورت‌بندی یا کنفورماسیون β -sheet فیبروئین ابریشم در سطح لیاف مخلوط وجود داشت. در ضمن، مقدار فیبروئین ابریشم، خاصیت آبدوستی غشای مخلوط را تنظیم می‌کرد. نتایج آزمایشات گرم‌اوزن سنجی 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 یانگ غشای لیفی مخلوط به تدریج کاهش یافت؛ تنش در پیک ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.



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

تنش در پیک، مدول یانگ و کرنش در پیک در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. این امر قابل توجه بود که اثر مقدار فیبروئین ابریشم روی خواص مکانیکی غشاهای لیافی مخلوط نسبت به غشاهای قالب‌ریزی شده متفاوت بود. با افزایش در مقدار فیبروئین ابریشم، یک کاهش مشهود در تنش در پیک و مدول یانگ مشاهده شد. غشای لیافی مخلوط با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان (۵:۵) تنش در پیک و مدول یانگ برابر با نصف مقادیر مربوط به غشای لیافی 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 یانگ و کرنش در پیک مشاهده نشد. تنش در پیک و مدول یانگ غشای پلی‌اورتان خالص نسبت به غشای لیافی مخلوط با نسبت جرمی فیبروئین به پلی‌اورتان (۹:۱) به ترتیب حدود دو برابر و ۸ برابر بیشتر بود. اما کرنش در پیک غشای لیافی مخلوط 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 لیافی مخلوط نمی‌تواند توسط ساختار داخلی فیبروئین و پلی‌اورتان در غشاهای قالب‌ریزی شده شرح داده شود. خواص مکانیکی غشای لیافی