

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مهندسی نساجی

تولید و تأثیر شرایط آن بر خواص الیاف کیتین تهیه شده به روشهای ترریسی و خشک - ترریسی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی نساجی و علوم الیاف

آزاده بشری

استاد راهنما

دکتر محمد مرشد

دکتر علیرضا مرادی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تشکر و قدردانی:

سپاس و ستایش پروردگار یکتا را که انجام این پروژه در پرتو لطف و عنایت بی کرانش میسر گردید. اکنون که به خواست قادر متعال انجام این پروژه به پایان رسیده است، بر خود لازم می‌دانم که از مساعدت تمام بزرگوارانی که در مراحل مختلف، صمیمانه مرا یاری کردند، قدر دانی نمایم. از استادان محترم آقایان دکتر محمد مرشد و دکتر علیرضا مرادی که راهنمایی و آقایان دکتر حسین توانایی و دکتر علی زادهوش که زحمت داوری و بازخوانی این پروژه را بر عهده داشتند تشکر می‌نمایم. از مسوولین محترم دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر به ویژه جناب آقای دکتر سید هژیر بهرامی و سرکار خانم دکتر ناهید همتی نژاد که امکان انجام این پروژه را فراهم آوردند، صمیمانه سپاسگزارم. بر خود لازم می‌دانم از همکاری و راهنمایی‌های ارزنده و بی‌دریغ جناب آقای مهندس امیر حسین صالحی قدردانی نموده و توفیق روزافزون ایشان را در تمام مراحل زندگی از درگاه دادار بی‌دریغ مسألت نمایم. از مساعدت‌های جناب آقای دکتر شوشتری، جناب آقای مهندس ذهتاب از شرکت خزر نوشهر، سرکار خانم مهندس تکند، سرکار خانم مهندس ملکی، سرکار خانم مهندس مقدسیان، سرکار خانم رضایی و کلیه دوستانم که در مسیر اجرای این پروژه مرا یاری نمودند تشکر می‌نمایم.

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم که تجلی لطف و محبت ایزد یکتا
در تمام مراحل زندگی و تحصیلم بوده اند.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱.....	چکیده.....
فصل اول : کلیات	
۲.....	مقدمه.....
۶.....	۱ + ساختارهای کیتین.....
۱۱.....	۱ ۴ خصوصیات کایتوسان.....
۱۳.....	۱ ۳ آنالیز کیتین و کایتوسان.....
۱۳.....	۱ ۳ + آنالیز طیف C_{NMR}
۱۵.....	۱ ۳ ۴ آنالیز طیف مادون قرمز کیتین (FTIR).....
۱۸.....	۱ ۳ ۴ آنالیز پراش اشعه X کیتین (XRD).....
۲۱.....	۱ ۴ تعیین درصد استیلاسیون کیتین و کایتوسان.....
۲۱.....	۱ ۴ + تعیین درصد استیلاسیون کیتین از طریق تکنیکهای هیدرولیتیک.....
۲۲.....	۱ ۵ تعیین گروههای آمین کایتوسان.....
۲۲.....	۱ ۵ + تیتراسیون اسید-قلیا.....
۲۳.....	۱ ۶ تعیین وزن مولکولی کیتین.....
۲۳.....	۱ ۶ + روش ویسکومتری برای تعیین وزن مولکولی.....
۲۵.....	۱ ۷ کمپلکس های کیتین و کایتوسان.....
۲۶.....	۱ ۸ تعیین پروتئین باقیمانده در کیتین.....
۲۶.....	۱ ۹ حلالیت و رفتار محلولهای کیتین و کایتوسان.....
۲۶.....	۱ ۹ + حلالیت کیتین.....
۲۷.....	۱ ۹ الف حلالیت کیتین در محلولهای آبی نمکهای طبیعی.....
۲۷.....	۱ ۹ ب حلالیت کیتین در حلالهای اسیدی.....
۲۹.....	۱ ۹ ج حلالیت کیتین در حلالهای آلی.....
۳۲.....	۱ ۹ ج + مکانیزم انحلال کیتین.....
۳۵.....	۱ ۹ ۴ حلالیت کایتوسان.....
۳۵.....	۱ ۹ ۴ الف حلالیت در اسیدهای معدنی.....
۳۵.....	۱ ۹ ۴ ب حلالیت در اسیدهای آلی.....
۳۶.....	۱ ۹ ۴ ج حلالیت در حلالهای آلی.....
۳۶.....	۱+ ۱ کاربردهای کیتین و کایتوسان.....

۳۶.....	۱	۱۰	۱	کاربردهای پزشکی کیتین و کایتوسان.....
۳۹.....	۴	۱۰	۱	کاربردهای آرایشی کیتین و کایتوسان.....
۳۹.....	۴	۱۰	۱	کاربردهای کشاورزی کیتین و کایتوسان.....
۳۹.....	۴	۱۰	۱	کاربردهای غذایی کیتین و کایتوسان.....
۳۹.....	۵	۱۰	۱	کاربرد کیتین و کایتوسان در تصفیه آب.....
۴۰.....	۶	۱۰	۱	کاربرد کیتین و کایتوسان به عنوان مکمل رژیمی.....
۴۱.....	۱۱	۱	۱	ریسندگی الیاف کیتین و کایتوسان.....
۴۱.....	۱	۱۱	۱	قابلیت ریسندگی سیالات.....
۴۲.....	۴	۱۱	۱	عوامل موثر بر ماکزیمم ازدیاد طول تا حد پارگی (χ^*).....
۴۳.....	۴	۱۱	۱	مکانیزمهای پارگی در ریسندگی الیاف.....
۴۳.....	الف	۴	۱۱	پارگی چسبندگی.....
۴۴.....	ب	۴	۱۱	پارگی موئینگی.....
۴۵.....	ج	۴	۱۱	مکانیزم حقیقی پارگی.....
۴۶.....	۴	۱۱	۱	تشکیل ساختار لیف.....
۴۷.....	۵	۱۱	۱	نایکنواختی ساختار الیاف.....
۴۷.....	۱۴	۱	۱	روشهای اصلی ریسندگی.....
۴۷.....	الف	۱۴	۱	خشک ریزی.....
۴۸.....	ب	۱۴	۱	ترریسی.....
۴۹.....	ج	۱۴	۱	خشک - ترریسی.....
۵۱.....	۱۳	۱	۱	ریسندگی الیاف کیتین و کایتوسان.....
۵۲.....	۱	۱۳	۱	تاریخچه تولید الیاف کیتین.....
۵۲.....	۴	۱۳	۱	سیستم های ریسندگی الیاف کیتین از طریق حلال هالوژن دار.....
۵۴.....	۴	۱۳	۱	ریسندگی الیاف کیتین با سیستم آمید- لیتیم کلراید.....
۵۶.....	۱۴	۱	۱	بررسی سایر عوامل موثر در فرایند ریسندگی الیاف کیتین.....
۵۸.....	۱۵	۱	۱	اهداف پروژه.....

فصل دوم: روشهای آزمایش و تجربیات

۵۹.....	مقدمه			
۵۹.....	۲	مشخصات مواد و تجهیزات مورد استفاده.....		
۶۰.....	۴	۲	خالص سازی کیتین.....	
۶۱.....	۴	۲	۱	روش اول خالص سازی کیتین.....

۶۱.....	زدودن ناخالصی های معدنی پودر کیتین	الف	۲	۴	۱
۶۱.....	زدودن ناخالصی های پروتئینی پودر کیتین	ب	۲	۴	۱
۶۲.....	تهیه حلال.....	ج	۲	۴	۱
۶۲.....	آماده سازی محلول کیتین	د	۲	۴	۱
۶۲.....	روش دوم خالص سازی کیتین	۲	۲	۴	۲
۶۲.....	آماده سازی مقدماتی کیتین	الف	۲	۴	۲
۶۴.....	زدودن ناخالصی های معدنی کیتین	ب	۲	۴	۲
۶۴.....	زدودن ناخالصی های پروتئینی کیتین.....	ج	۲	۴	۲
۶۶.....	بررسی خصوصیات کیتین خالص سازی شده.....	۳	۲	۴	۲
۶۶.....	طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)	۱	۲	۴	۲
۶۸.....	ویسکومتری و تعیین متوسط وزن مولکولی کیتین خالص سازی شده	۲	۳	۴	۲
۶۹.....	آماده سازی محلول کیتین برای ویسکومتری.....	الف	۲	۳	۲
۶۹.....	تعیین ویسکوزیته محلول کیتین.....	ب	۲	۳	۲
۷۰.....	تعیین متوسط وزن مولکولی کیتین	۳	۳	۴	۲
۷۰.....	تهیه دپ ریسندگی	۴	۲	۴	۲
۷۱.....	روش اول انحلال کیتین خالص سازی شده.....	۱	۲	۴	۲
۷۱.....	روش دوم انحلال کیتین خالص سازی شده.....	۲	۲	۴	۲
۷۲.....	روش سوم انحلال کیتین خالص سازی شده.....	۳	۲	۴	۲
۷۳.....	ریسندگی الیاف کیتین به روش ترریسی	۵	۲	۴	۲
۷۳.....	بررسی نقش ترکیب حمام های انعقاد در ریسندگی الیاف کیتین.....	۱	۲	۵	۲
۷۴.....	روش اول در ریسندگی الیاف کیتین.....	الف	۲	۵	۲
۷۴.....	روش دوم در ریسندگی الیاف کیتین.....	ب	۲	۵	۲
۷۵.....	روش سوم در ریسندگی الیاف کیتین.....	ج	۲	۵	۲
۷۶.....	روش چهارم در ریسندگی الیاف کیتین.....	د	۲	۵	۲
۷۷.....	روش پنجم در ریسندگی الیاف کیتین.....	هـ	۲	۵	۲
۸۰.....	برخی عوامل موثر در ریسندگی الیاف کیتین	۲	۵	۴	۲
۸۰.....	ریسندگی الیاف کیتین به روش خشک - ترریسی	۶	۲	۴	۲
۸۱.....	بررسی خواص الیاف تولید شده	۷	۲	۴	۲
۸۱.....	بررسی ساختار سطحی الیاف با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۱	۲	۷	۲
۸۱.....	نحوه بررسی ساختار مورفولوژیکی الیاف	الف	۲	۷	۲
۸۲.....	تهیه عکس و بررسی نتایج.....	ب	۲	۷	۲

۸۲.....	محاسبه درصد تبلور الیاف.....	۴ ۷ ۲
۸۳.....	بررسی خصوصیات مکانیکی الیاف کیتین.....	۴ ۷ ۲
۸۴.....	بررسی طیف مادون قرمز الیاف کیتین.....	۴ ۷ ۲

فصل سوم: نتایج و بحث

۸۵.....	مقدمه.....	
۸۵.....	بررسی خصوصیات مکانیکی الیاف کیتین.....	۳ ۳
۹۶.....	اندازه گیری مدول اولیه.....	۳ ۳
۹۸.....	محاسبه درصد تبلور الیاف با استفاده از پراش اشعه ایکس.....	۳ ۳
۱۰۹.....	بررسی ساختار سطحی الیاف کیتین.....	۳ ۳
۱۰۹.....	بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ نوری.....	۳ ۳
۱۱۳.....	بررسی تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۳ ۳
۱۲۱.....	بررسی طیف مادون قرمز الیاف کیتین.....	۳ ۳

فصل چهارم: نتیجه گیری کلی و پیشنهادات

۱۲۶.....	نتیجه گیری کلی.....	۴-۱
۱۲۹.....	پیشنهادات.....	۴-۲

پیوست ۱..... ا

پیوست ۲..... ج

پیوست ۳..... ک

چکیده:

کیتین به عنوان یک بیوپلیمر، امروزه مورد توجه ویژه ای قرار گرفته است. امکان کاربرد متنوع این ماده در تولید الیاف مورد مصرف در منسوجات پزشکی سبب ارائه روشهای مختلف جهت تولید این الیاف شده است.

در پروژه حاضر، امکان انحلال کیتین در حلال دی متیل استامید همراه با لیتیم کلراید و تاثیر مراحل آماده سازی کیتین بر چگونگی انحلال این ماده بررسی شد و با انجام آزمایشهای مختلف غلظت مناسب کیتین در این سیستم حلال به منظور تولید الیاف به روش ترریسی و خشک - ترریسی به دست آمد. شرایط ریسندگی الیاف کیتین به روش ترریسی، خصوصاً از نظر تاثیر ترکیب مواد موجود در حمام انعقاد مورد بررسی قرار گرفت و نهایتاً شرایط بهینه برای تولید الیاف با خواص مطلوب انتخاب شد. به منظور مقایسه الیاف تولید شده به روش خشک - ترریسی، از شرایط بهینه روش ترریسی برای تولید الیاف کیتین استفاده و فاصله میان رشته ساز و حمام انعقاد به عنوان متغیر فرایند خشک - ترریسی در نظر گرفته شد. خواص الیاف تولید شده به این دو روش نظیر استحکام، درصد ازدیاد طول تا حد پارگی، تصویرظاهری الیاف، کریستالینیتی و ... با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز، اشعه ایکس، میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. در نهایت مناسب ترین شرایط برای تولید الیاف کیتین پیشنهاد شد.

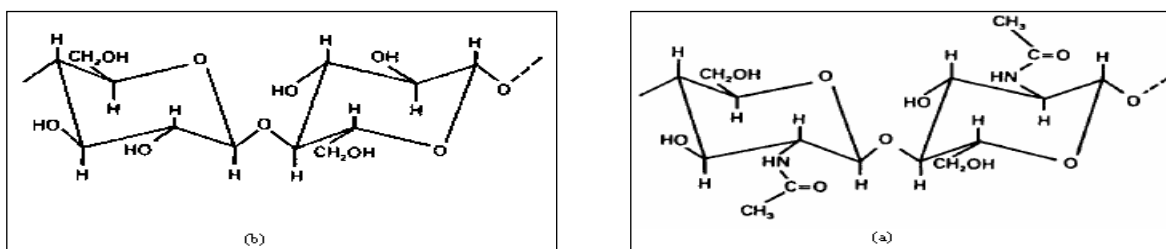
فصل اول

کلیات

مقدمه:

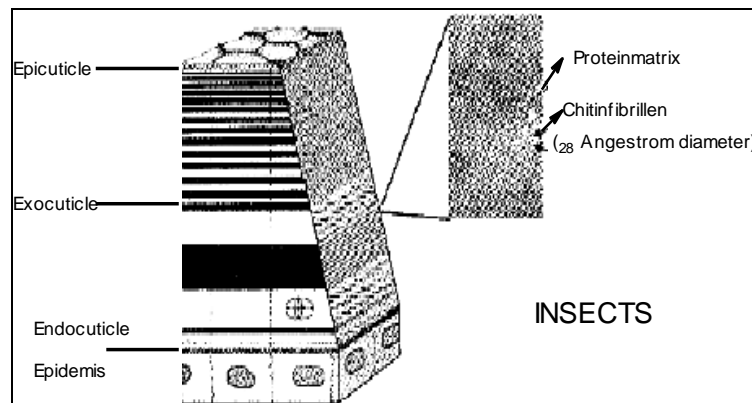
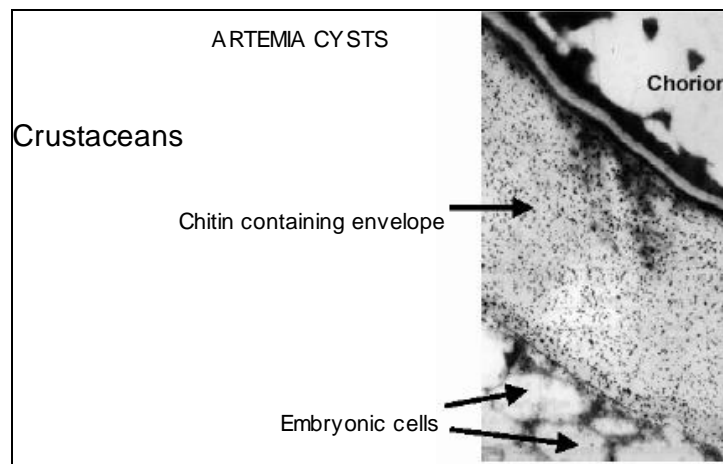
کیتین یک هتروپلیمر خطی با وزن مولکولی بالا است که از واحدهای β -D-استیل-گلوکز-آمین (N-استیل- β -D-2-آمینو-2-دی-اکسی-D-گلوکو پیرانوز) تشکیل شده است. ساختار کیتین بسیار شبیه به سلولز است با این تفاوت که گروه استامید در کربن شماره ۲ جانشین گروه هیدروکسیل در سلولز شده است. فرمول مولکولی این ماده $(C_8H_{12}NO_5)_n$ می باشد [۱].

فرمول ساختاری کیتین و سلولز در شکل ۱-۱ آمده است:



شکل ۱-۱: ساختار کیتین (a) و سلولز (b).

کیتین نخستین بار در سال ۱۸۱۱ توسط پروفیسور هنری براکونات^۱ شناخته شد، در دهه ۱۸۳۰ این ماده از بدن برخی حشرات استخراج شده و نام کیتین بر آن نهاده شد [۲].
واژه کیتین از لغت یونانی "کیتون"^۲ به معنای نیمتنه نظامی یا زره استخراج شده است، زیرا این ماده عمدتاً در اسکلت و نواحی سخت بدن جانوران یافت می‌شود [۳].
کیتین در پوست خرچنگ‌ها، بال حشرات، (شکل ۱-۲) دیواره سلولی قارچها و پلانگتنها و به صورت ترکیبی با پروتئینها و مواد معدنی نظیر کربنات کلسیم وجود دارد [۴].

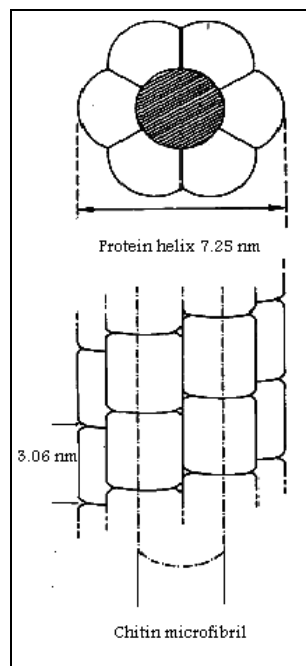


شکل ۱-۲: موقعیت کیتین در ساختار سخت پوستان در تصویر بالا و حشرات در تصویر پایین.

کیتین که پلی‌ساکاریدی سخت و نیتروژن دار است با توجه به منبع استخراج آن به رنگهای مختلف (قهوه ای - زرد تیره - زرد روشن - سفید) وجود دارد. امروزه کیتین به صورت صنعتی از پوست خرچنگ، میگو

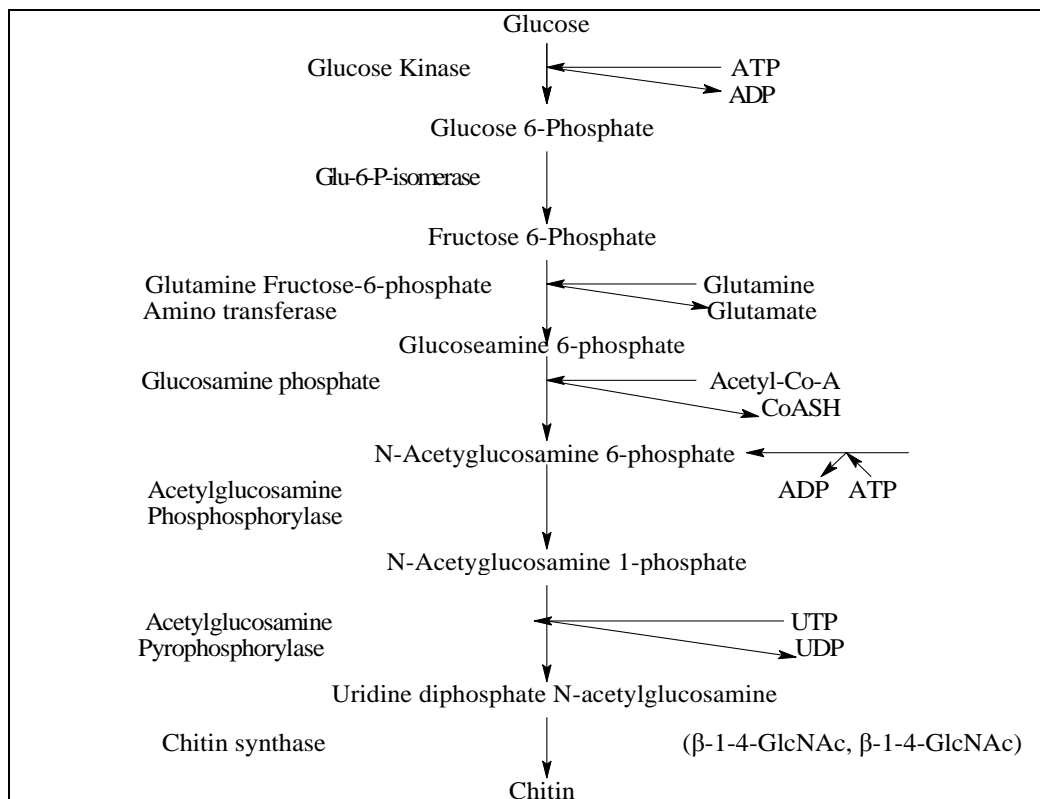
و برخی از حشرات استخراج می‌شود و به طور عمده محصول فرعی کارخانجات کنسروسازی میگو به حساب می‌آید. کیتین یک ماده غیرسمی، زیست سازگار و قابل تجزیه است. کاربرد آن در صنایع مختلف پزشکی، شیمیایی، داروسازی، غذایی، چاپ و رنگرزی، کاغذسازی و تولید لوازم آرایشی می‌باشد [۱].

کیوتیکل سخت پوستان به قطر ۲۵ nm دارای میکروفیبریل‌های کیتین به قطر حدود ۲/۵-۲/۸ nm است که در یک ماتریس پروتئینی قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۳). وجود میکروفیبریل‌های کیتین نشانه امکان تولید الیاف از این ماده می‌باشد [۱].



شکل ۱-۳: میکروفیبریل‌های کیتین.

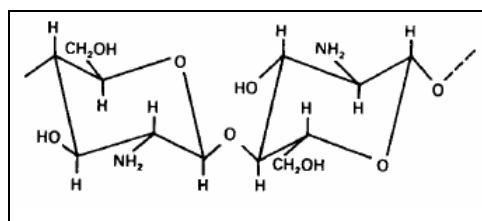
سنتز کیتین مرسوم نیست ولی سنتز طبیعی کیتین به صورت شماتیک در نمودار ۱-۱ نشان داده شده است [۵].



نمودار ۱-۱: سنتز طبیعی کیتین [۵].

کایتوسان عمده ترین مشتق کیتین محسوب می شود که از داستیله شدن کیتین در محیط قلیایی به دست می آید (شکل ۱-۴). کایتوسان به صورت طبیعی در برخی قارچها وجود دارد ولی منابع طبیعی این ماده نسبت به کیتین به مراتب کمتر است.

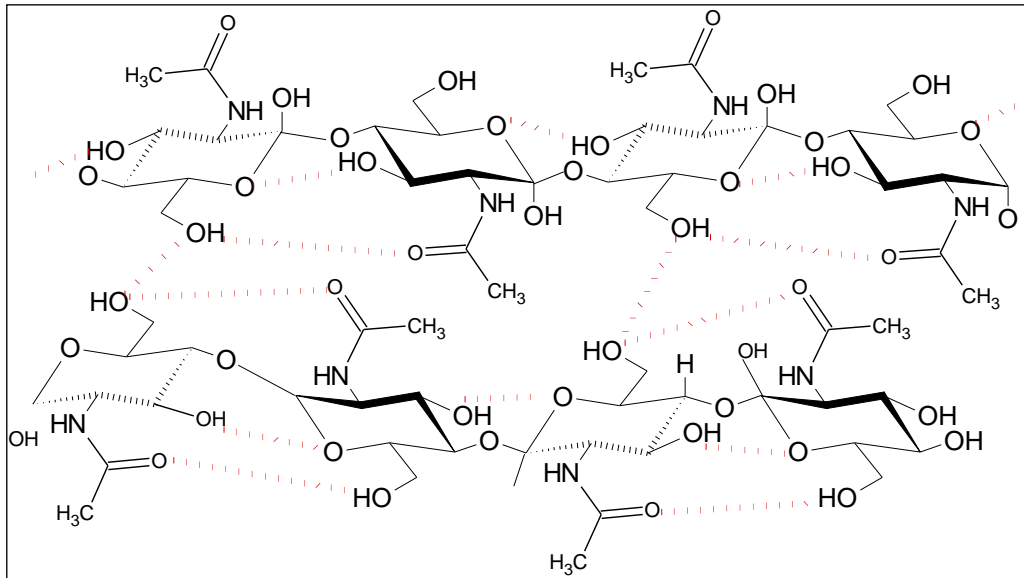
کایتوسان پلی [β (۱ → ۴) ۲-آمینو-۲-دی اکسی-D-گلوکزپیرانوز] است فرمول مولکولی این ماده $(C_6H_{11}NO_4)_n$ و فرمول ساختاری آن در شکل ۱-۴ آمده است [۶].



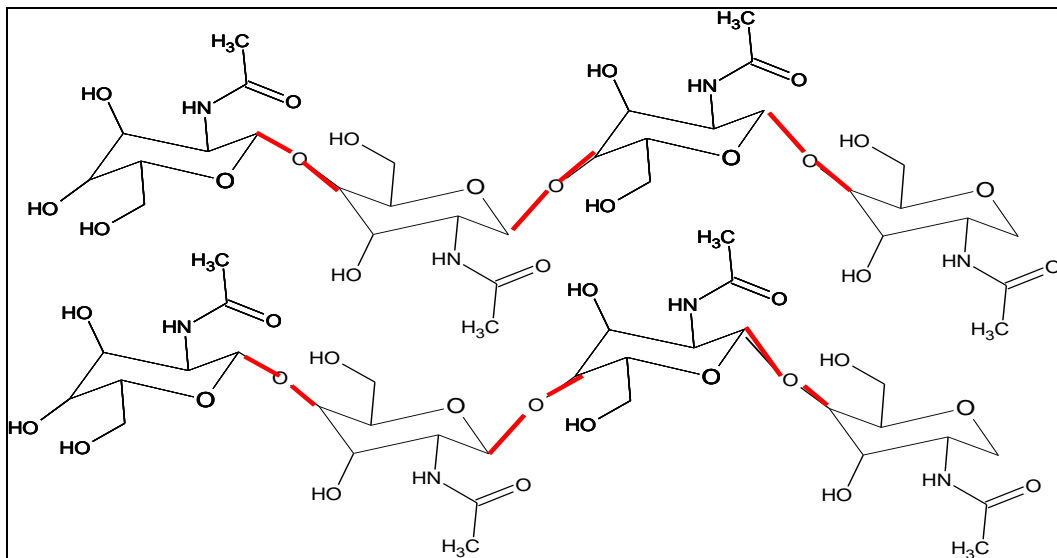
شکل ۱-۴: ساختار کایتوسان [۶].

۱-۱) ساختارهای کیتین:

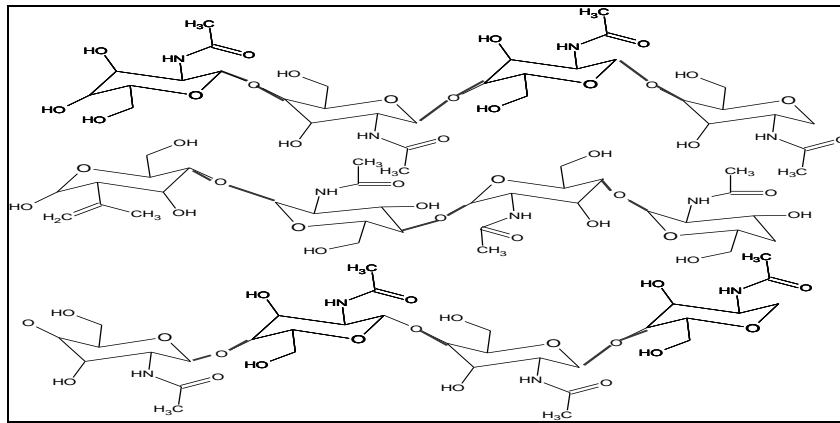
کیتین در سه فرم ساختاری آلفا (α)، بتا (β) و گاما (γ) وجود دارد که تفاوت آنها در نوع قرارگیری زنجیره‌ها است. در α -کیتین (شکل ۵-۱) حلقه‌های گلوکوزی زنجیره‌های مختلف با هم غیر هم‌راستا هستند و در β -کیتین (شکل ۶-۱) حلقه‌های زنجیره پلی ساکاریدی هم‌راستا هستند و γ -کیتین (شکل ۶-۱) ترکیبی از دو حالت α و β -کیتین است [۷].



شکل ۵-۱: ساختار α -کیتین [۸].

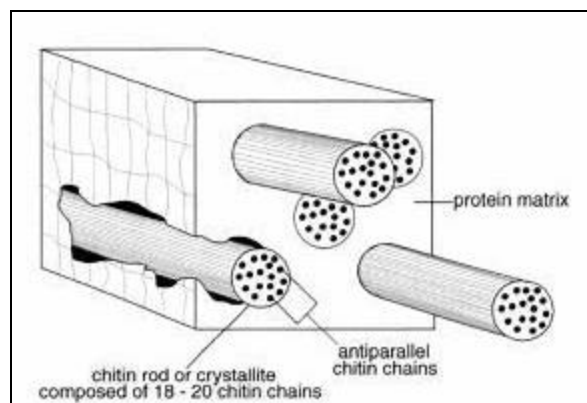


شکل ۶-۱: ساختار β -کیتین [۹].



شکل ۱-۷: ساختار γ -کیتین [۹].

α -کیتین از هر دو نوع β و γ -پایدارتر بوده و در شرایط مناسب γ -کیتین به α -کیتین تبدیل می شود. α -کیتین سختی بیشتری نسبت به دو نوع دیگر دارد و در بخشهای استخوانی بدن جانداران یافت می شود در حالی که β -کیتین و γ -کیتین انعطاف پذیری را فراهم می کنند [۷]. در α -کیتین زنجیره ها به صورت متراکم و با حداقل فاصله از یکدیگر قرار دارند و نسبت به دو نوع دیگر از بیشترین تعداد پیوندهای هیدروژنی برخوردار می باشد. معمولاً ۲۰-۱۸ زنجیره α -کیتین به صورت منسجم در غالب یک رشته به قطر ۳ nm و یا به صورت کریستال در ماتریس پروتئینی قرار دارند. وجود پیوندهای هیدروژنی درون زنجیره ای، بین زنجیره ای و بین صفحه ای منجر به سختی و استحکام و نفوذ ناپذیری کیوتیکل سخت پوستان نسبت به آب می شود، به همین دلیل α -کیتین نواحی اندکی برای جذب آب دارد [۸].



شکل ۱-۸: زنجیره های α -کیتین به صورت کریستال و یا رشته در ماتریس پروتئینی کیوتیکل.

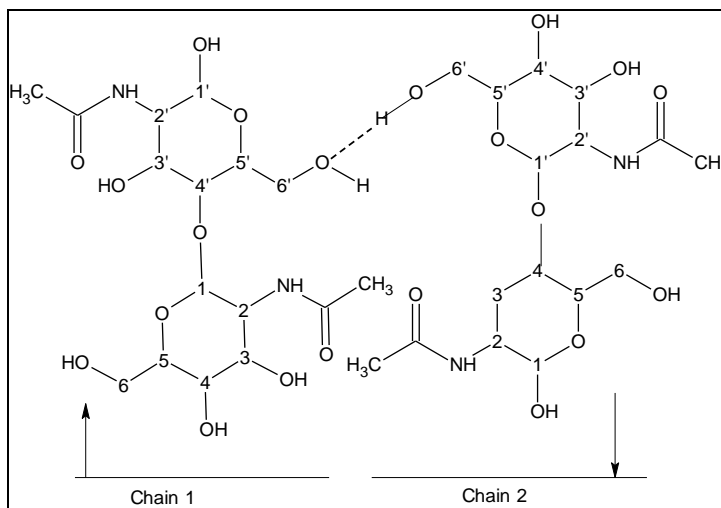
(برگرفته از مدل اصلاح شده Giraud- Guille & Boiligand 1986) [۸].

در مقایسه ساختارهای کریستالی کیتین و سلولز، α -کیتین را می توان مشابه سلولز II و β -کیتین را مشابه سلولز I در نظر گرفت. گاردنر^۱ و بلک ول^۲ معتقدند که تبدیل β - به α - کیتین با روشی مشابه تبدیل سلولز I به سلولز II انجام می شود [۱۰]. در جدول ۱-۱ خصوصیات ساختاری α و β -کیتین ذکر شده است [۱۱].

جدول ۱-۱: خصوصیات ساختاری α و β -کیتین

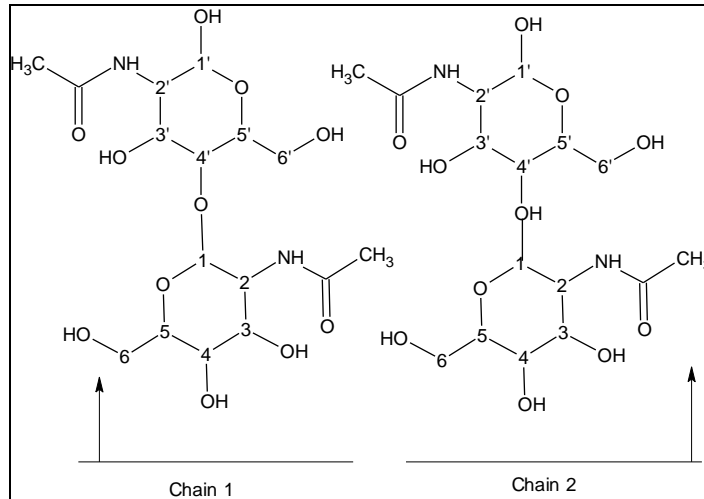
سلول واحد	ابعاد (تعداد مونومرها در سلول واحد)	ساختار مشبک	گروه فضایی	ابعاد سلولی (nm)			زاویه سلولی ($^{\circ}$) γ
				a	b	c	
α -کیتین	۲ حلقه پلی ساکاریدی هم راستا	ارتورومبیک	$P_{2,2,2,1}$	۰/۴۴۷	۰/۱۸۸	۰/۱۰۳۲	۹۰
β -کیتین	۲ حلقه پلی ساکاریدی غیر هم راستا	مونوکلینیک	$P_{2,2}$	۰/۴۸۵	۰/۹۲۶	۱/۰۳۸	۹۷/۵

در سیستمی که برای معرفی موقعیت اتمها در زنجیره های مختلف در نوع α -کیتین استفاده شده است، اتصالات بین زنجیره ای بین دو زنجیره مجاور از نوع پیوند هیدروژنی $O(6')H...O(6'')$ است که در شکل (۹-۱) مشاهده می شود [۱۲].



شکل ۹-۱. موقعیت دو زنجیره هم جوار در α کیتین [۷].

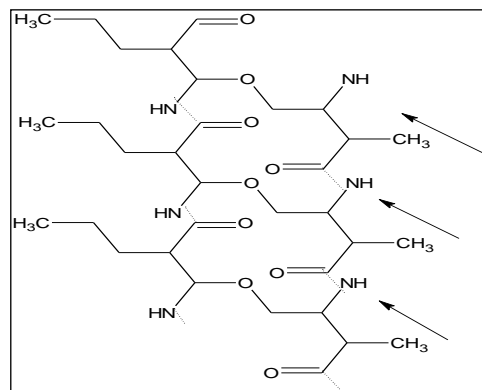
در نوع β -کیتین زنجیره‌ها موازی هستند و مشابه α -کیتین پیوند هیدروژنی بین زنجیره‌ای میان گروه‌های آمید زنجیره‌های هم‌جوار در راستای محور a وجود دارد که در شکل (۱۰-۱) دیده می‌شود [۱۲].



شکل ۱۰-۱. موقعیت دو زنجیره هم‌جوار در β -کیتین [۷].

همانطور که در جدول ۱-۱ مشاهده می‌شود، افزایش ابعاد سلول واحد در راستای محور a در β -کیتین نسبت به α -کیتین نشان دهنده فضای خالی بیشتر میان زنجیره‌ها در این راستا می‌باشد [۱۲].

در هر یک از فرم‌های یاد شده از کیتین، زنجیره‌ها در صفحات متوالی به نحو ویژه‌ای آرایش یافته‌اند. این زنجیره‌ها از طریق پیوندهای هیدروژنی $N-H \dots O=C$ میان گروه‌های آمید زنجیره‌های هم‌جوار به هم متصل هستند که در شکل (۱۱-۱) مشاهده می‌شود [۱۲]. همین امر باعث حلالیت ضعیف کیتین در حلال‌های معمولی می‌شود.



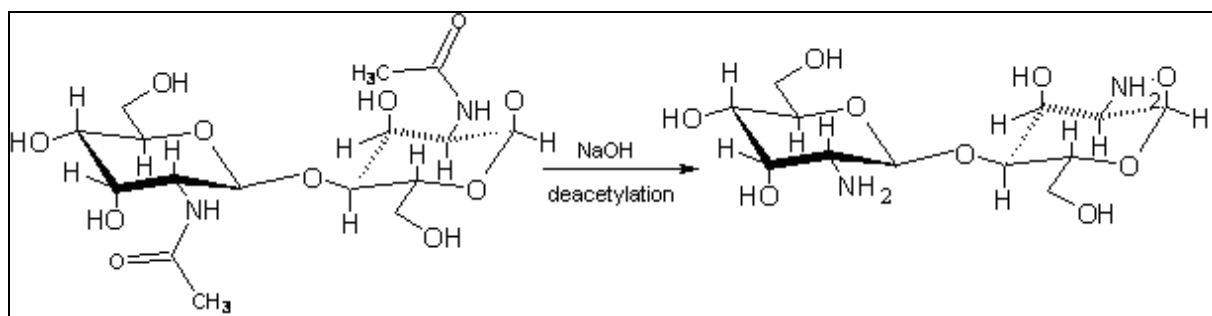
شکل ۱۱-۱: صفحات حاصل از زنجیره‌های کیتین در راستای محور الیف کیتین [۱۲].

ادامه جدول ۱-۲: خصوصیات کلی ساختاری کیتین.

۲۰،۱۹ ۲۱،۲۲	<۵/۰	-	$\mu\text{g g}^{-1}$	فلزات محتوی
۲۲	- تا ۵٪	نامحلول در حلال های مرسوم قابل حل در دی متیل استامید + لیتیم کلراید	-	انحلال
۲۰	بسیار آرام بسیار سریع	نرمال pH=4.0-7.0	Chitinoclastic bacteria. Chitinase associated with chitobiases, β -N,acetyl hexo saminidases, and lysozyme	زیست فرسایی

۲-۱) خصوصیات کایتوسان :

کایتوسان به روشهای مختلف نظیر دِاستیله کردن حرارتی، استخراج کایتوسان از مواد خام و یا تبدیل زیستی^۱ با استفاده از آنزیم تهیه می شود [۲۴]. واکنش تبدیل کیتین به کایتوسان در شکل ۱-۱۲ آمده است [۲۳].



شکل ۱-۱۲: واکنش تبدیل مونومر کیتین به مونومر کایتوسان.

در حال حاضر کایتوسان تجاری از روش دِاستیله کردن حرارتی کیتین به دست می آید. در محیط قلیایی (سدیم هیدروکساید) در دمای بالا ($< 80^{\circ}\text{C}$)، حدود ۷۵٪ اتصالات استامید موجود شکسته می شود [۲۴].