به نام یزدان پاک

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی‌تکنیک تهران)

دانشکده مهندسی نساجی

پایان‌نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی نساجی

وزن دهی ابریشم ایرانی با استفاده از پلیمرهای طبیعی (کیتین یا آلجینات)

نگارش:

سعیده داورپناه

اساتید راهنما:

دکتر مختار آرامی

دکتر هژیر بهرامی

استاد مشاور

مهندس فیروز مهرمظاهری

پاییز ۱۳۸٦

بسمه تعالی

شماره:
تاریخ:۸۶/۱۰/۲۵

فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)

معاونت پژوهشی
فرم پروژه تحصیلات تکمیلی

مشخصات دانشجو

نام و نام خانوادگی : سعیده داورپناه دانشجوی آزاد ☒ بورسیه ☐ معادل ☐

شماره دانشجوئی : ۸۴۱۲۸۰۳۶ دانشکده : مهندسی نساجی رشته تحصیلی: شیمی نساجی

نام و نام خانوادگی استاد راهنما : دکتر مختار آرامی- دکتر هژیر بهرامی

عنوان به فارسی : وزن دهی ابریشم ایرانی با استفاده از پلیمرهای طبیعی(کیتین و یا آلجینات)

عنوان به انگلیسی: Weighting of Persian Silk with Natural Polymers(Chitin or Alginate)

نوع پروژه : کارشناسی ارشد کاربردی بنیادی ☒ توسعه‌ای ☒ نظری

تاریخ شروع : ۸۵/۷/۱ تاریخ خاتمه :۸۶/۹/۲ تعداد واحد : ۶ واحد

سازمان تامین کننده اعتبار :

واژگان کلیدی به فارسی : ابریشم، وزن دهی، گرافت، کیتوسان.

واژگان کلیدی به انگلیسی : Silk, Weighting, Graft, Chitosan

نظرها و پیشنهادها به منظور بهبود فعالیت پژوهشی دانشگاه :

استاد راهنما:دکتر مختار آرامی- دکتر هژیر بهرامی

دانشجو:سعیده داورپناه

امضاء استاد راهنما : تاریخ :

نسخه ۱ : معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دو جلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز اسناد و مدارک علمی

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

تقدیم به همسر مهربانم

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودش که در این سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است.

اساتید بزرگورام

جناب آقای دکتر مختار آرامی و جناب آقای دکتر هژیر بهرامی

سوگند به نام بزرگتان که زحمات بی کرانتان را و دانش و محبتی را که به من عطا کردید در دریچه قلبم به امانت نگاه می دارم و می کوشم تا پاس زحماتتان را تا ابد با خود به یادگار داشته باشم،

چکیده

از پلیمر طبیعی کیتوسان جهت افزایش وزن نخ ابریشم ایرانی استفاده شد ، به دلیل عدم پیوند مستقیم گروه های عاملی کیتوسان بر روی نخ ابریشم ، پس از صمغ گیری ، ابریشم ابتدا با انیدرید عمل گردیده و با قرار گرفتن گروه های فعال کربوکسیل بر روی آن امکان گرافت نخ ابریشم با پلیمر کیتوسان به وجود آمد. اثر حلال انیدرید و نوع انیدرید بر میزان گرافت کیتوسان بر روی نخ ابریشم با استفاده از دو اسید انیدرید ، سوکسینیک انیدرید و فتالیک انیدرید و در دو حلال دی متیل سولفوکسید (DMSO)، و دی متیل فرمامید(DMF) مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد که سوکسینیک انیدرید در حلال DMSO بیشترین میزان وزن دهی بر روی نخ ابریشم را ایجاد می کند اما سبب زبری و زردی نخ ابریشم می گردد و همچنین استفاده از فتالیک انیدرید به دلیل حضور گروه سمی بنزن در آن مناسب نیست ، همچنین میزان افزایش وزن با کیتوسان پس از عمل با فتالیک انیدرید بسیار اندک بود .لذا جهت بررسی دیگر خواص نخ ابریشم عمل شده با کیتوسان، وزن دهی ابریشم با سوکسینیک انیدرید در حلال DMF انجام گرفت،آزمایشات خواص کششی نشان داد که در وزن دهی با کیتوسان ازدیاد طول تا حد پارگی و نیروی پارگی تغییری نمی کنند اما استحکام ویژه کاهش می یابد.

بر اساس نتایج IR به خوبی می توان گروه های کربونیل انیدرید و گروه C-O-C درون حلقه کیتوسان را مشاهده کرد و همچنین تاثیر این گروه ها بر گروه های آمین کششی به خوبی مشخص می شود. بررسی رنگرزی با رنگ های اسیدی نشان داد که درنمونه عمل شده با کیتوسان نسبت به نمونه عمل نشده ، جذب رنگ افزایش می یابد.

آزمایشات ثبات شستشویی و بررسی ساختار مورفولوژیکی نخ گرافت شده وتغییر در میزان جذب رطوبت انجام شد ومشخص گشت که با افزایش وزن تا ۱٤٪ میزان زردی و زبری کالا افزایش یافته و همچنین جذب رطوبت و قابلیت رنگ پذیری لیف افزایش می یابد .

واژگان کلیدی:ابریشم(silk)،وزن دهی(weighting)، گرافت(graft)، کیتوسان(chitosan).

فهرست مطالب

فصل اول : تئوری .....

مقدمه ۲

۱-۱: صمغ گیری ابریشم ۵

۱-۲: وزن دهی ابریشم با استفاده از مواد معدنی ٦

۱-۲-۱: وزن دهی ابریشم توسط کلرید فلزات ۷

۱-۲-۲: وزن دهی با ترکیبات سرب ۹

۱-۲-۳: وزن دهی با استفاده از استات روی ۹

۱-۲-٤: استفاده از مشتقات هیدروکسیل آمین در رفع پاره ای از معایب ۱۰

۱-۳ : عمل ابریشم با انیدرید ۱۰

۱-٤: وزن دهی ابریشم با استفاده از پلیمرهای مصنوعی ۱۱

۱-٤-۱ : وزن‌دهی الیاف ابریشم با دو هیدروکسی اتیل متااکریلات (HEMA) ... ۱۳

روش کوپلیمریزاسیون 13

1-4-1-1: تاثیر pH بر افزایش وزن 14

2-1-4-1 :تاثیر زمان واکنش بر افزایش وزن 14

۱-٤-۱-۳: خواص کششی 15

۱-٤-۱-٤: حلالیت در قلیا 17

۱-٤-۱-٥: برق و جلا 18

۱-٤-۱-٦: خواص نوری 19

۱-٤-۱-۷: نتایج FTIR 20

۱-٥-۱-۸: ساختار مورفولوژیکی 21

۱-٤-۱-۹: منحنی‌های DSC 23

۱-٥: وزن دهی ابریشم توسط پلیمرهای طبیعی(کیتوسان) ۲٤

۱-٥-۱: اهمیت کیتین و کیتوسان و کاربردهای آنها ۲٤

۱-٥-۲: منابع کیتین ۲٥

۱-۵-۳: تولیدکیتین و کیتوسان ۲٦

۱-۵-٤: خواص ساختاری کیتین و کیتوسان ۲۷

مقدمه **۳۰**

۲-۱: وسایل استفاده شده **۳۰**

۲-۲: مواد استفاده شده **۳۰**

۲-۳: دستگاه های استفاده شده جهت بررسی خواص **۳۱**

۲-٤: روش عملی انجام آزمایشها **۳۲**

۲-٤-۱: صمغ گیری ابریشم.....۳۲

۲-٤-۲: عمل ابریشم صمغ گیری شده با انیدرید ۳۳

2-4-2-1:اثرغلظت‌های‌مختلف‌سوکسینیک‌انیدریدبرجذب‌آن‌روی‌ابریشم‌درحلال DMF 33

2-4-2-2: اثر L:R های مختلف در جذب سوکسینیک انیدرید برروی ابریشم درحلال DMF34

2-4-2-3: اثر زمان بر جذب سوکسینیک انیدرید بر ابریشم در حلال DMF 34

2-4-2-4: تاثیر نوع انیدرید بر افزایش وزن ابریشم 34

2-4-2-5: تاثیر نوع حلال انیدرید بر درصد افزایش وزن ابریشم..... 34

۲-٤-۳: عمل ابریشم توسط کیتوسان ۳۵

2-4-3-1: تاثیر pH بر درصد افزایش وزن کیتوسان بر روی ابریشم 35

2-4-3-2: تاثیر میزان غلظت انیدرید عمل شده بر روی ابریشم در میزان افزایش وزن ابریشم توسط کیتوسان..... 35

2-4-3-3: تاثیر غلظت کیتوسان بر میزان جذب آن..... 35

2-4-3-4: تاثیر مدت زمان قرار گیری ابریشم در محلول کیتوسان بر جذب کیتوسان 36

2-4-3-5: تاثیر درجه حرارت بر میزان افزایش وزن ابریشم توسط کیتوسان 36

2-4-4: آزمایشات مربوط به تعیین خواص نخ ابریشم وزن داده شده با کیتوسان..... 36

۲-٤-٤-۱: ثبات شستشویی..... 37

۲-٤-٤-۲: بررسی خواص کششی..... 37

2-4-4-3: **بررسی ساختار مورفولوژیکی** 37

2-4-4-4: بررسی طیف سنجی مادون قرمز 38

۲-٤-٤-٥: بررسی جلا 39

2-4-4-6: بررسی رنگرزی و تعیین ضریب زردی نمونه ها 39

مقدمه ٤١

۳-۱: نتایج حاصل از رطوبت سنج IR..... ٤١

۳-۱-۱: صمغ گیری ٤١

۳-۱-۲: عمل آوری ابریشم با اسید انیدرید ٤٢

3-1-2-1: تاثیر غلظت اسید انیدرید بر جذب آن بر روی ابریشم 42

3-1-2-2: تاثیر L:R محلول سوکسینیک انیدرید در DMF بر جذب آن روی ابریشم 43

3-1-2-3: تاثیر زمان بر جذب سوکسینیک انیدرید بر روی ابریشم 43

3-1-2-4: تاثیر نوع انیدرید بر جذب آن بر روی ابریشم..... 44

3-1-2-5: تاثیر نوع حلال انیدرید بر جذب آن بر روی ابریشم..... 44

۳-۱-۳: عمل آوری ابریشم با کیتوسان ٤٥

3-1-3-1: تاثیر pH بر افزیش وزن ابریشم توسط کیتوسان 45

3-1-3-2: تاثیر غلظت سوکسینیک انیدرید در DMF بر جذب بعدی کیتوسان بر روی ابریشم47

3-1-3-3: تاثیر غلظت کیتوسان بر جذب آن 48

3-1-3-4: تاثیر زمان بر افزایش وزن ابریشم توسط کیتوسان 48

3-1-3-5: تاثیر درجه حرارت بر میزان افزایش وزن ابریشم توسط کیتوسان 49

۳-۱-٤: ثبات شستشویی ٤٩

۳-۱-٥: تاثیر وزن دهی نخ ابریشم با انیدرید و کیتوسان بر جذب رطوبت آن ٥٠

۳-۲: بررسی خواص کششی ٥٣

۳-۳: بررسی ساختار مورفولوژیکی..... ٥٥

۳-٤: بررسی طیف سنج مادون قرمز..... ٥٨

۳-٥: بررسی خواص رنگرزی..... ٦٢

۳-٦: بررسی ضریب زردی ٦٣

جمع بندی نتایج ٦٤

پیشنهادات ٦٥

منابع ٦٦

فصل اول:

تئوری

مقدمه

ابریشم از جمله الیاف طبیعی نادری است که دارای خواص فیزیکی و شیمیائی خاص بوده و بدلیل خواص منحصر بفرد استحکام ، ظرافت ، جلا ، مقاومت بالا، خاصیت ارتجاعی ، جاذب الرطوبه بودن ، خاصیت رنگ پذیری زیاد ، هدایت الکتریکی ضعیف و مقاومت در مقابل حرارت زیاد مورد توجه است و تاکنون هیچ لیف دیگری یافت نشده است که تمام این ویژگی ها را که همگی از خواص مطلوب در صنایع هستند به طور یکجا دارا باشد ، تا بتوان آن را جایگزین ابریشم نمود[۱] .

از زمان اکتشاف ابریشم تا کنون در بیشتر سرزمین‌های ابریشم پرور، اصلی‌ترین مورد مصرف آن بافت پارچه‌های ابریشمی (از قبیل کراوات و کیمنوی ابریشمی) بوده است[۱]. ایرانیان از دیرباز علاوه بر بافت پارچه، در بافت برخی از انواع قالی و قالیچه نیز از ابریشم استفاده کرده و در کنار صادرات فرش-های پشمی، فرش‌های‌ابریشمی ایران نیز با بهره‌گیری از ارزش‌های هنری فراوان در دیگر کشورهای جهان از جایگاه خاصی برخوردار بوده و هنوز هم صادرات قالی و قالیچه‌های ابریشمی یکی از عمده-ترین اقلام صادرات غیرنفتی کشور را تشکیل می‌دهند. همچنین از این لیف درصنایع نظامی(جهت تهیه چتر نجات و...) در لوازم و تجهیزات پزشکی (جهت تهیه نخ قابل جذب و ...) در امور الکترونیکی و مخابراتی (بعنوان عایق) استفاده می‌گردد.

ابریشم لیفی است پروتئینی که به فرم رشته از دهان کرم ابریشم ریسیده می‌شود، این حشره لیف ابریشم را دور خود تنیده و پیله ابریشم را درست کرده و در داخل آن به سر می‌برد. در زمان مناسب با قرار دادن پیله در آب جوش ، حشره داخل آن کشته شده و فرایند ابریشم کشی آغاز می‌گردد.

رشته پروتئینی ابریشم شامل دو رشته بسیار نازک بنام فیبروئین [1] است که بوسیله ماده پروتئین دیگری بنام سریسین[2] پوشیده شده و بهم متصل شده‌اند. مهمترین گونه‌های کرم ابریشم ، کرم توت اهلی شده [3]و ابریشم وحشی[4] می‌باشد.

ترکیب آمینو اسید فیبروئین این دو نوع ابریشم با هم متفاوت است. ٪۷۰ ابریشم از مجموع آمینو اسیدهای آلانین و گلایسین تشکیل شده است ، میزان گلایسین درابریشم اهلی نسبت به ابریشم وحشی بالاتر است ، در واقع در ابریشم اهلی، واحد تکراری در زنجیر اسید آمینه را-$(Ala\text{-}Gly)_n$ می‌سازد و در ابریشم وحشی ، -$(Ala)_n$- .از دیگر آمینواسیدهای موجود در فیبروئین ابریشم تیروزین و سرین را می-توان نام برد[۲].

نقش سریسین در پوشش و حفاظت لیف خام است و پوشش آن لیف ابریشم را سخت‌ومات می کند و با حذف آن لطافت و درخشندگی ابریشم نمایان می‌شود. جهت استفاده بهینه از ابریشم و بدست آوردن خواص فیزیکی و شیمیایی مناسب، این کالا را صمغ‌گیری می‌کنند که طی این فرایند سریسین آن از فیبروئین جدا می‌شود. این عمل باعث کاهش وزن حدود ٪۲۰ تا ٪۲۵ می‌شود که از نظر اقتصادی و فروش ابریشم به صرفه نیست.

به همین دلیل از سالهای دور، محققین به دنبال جبران این کمبود بودند.اولین باروزن‌دهی در فرانسه و به وسیله نمک‌های معدنی صورت گرفت همچنین از سالها پیش از مواد آلی و غیرآلی جهت وزن‌دهی استفاده می‌کردند. در قرن بیستم، معروف‌ترین و معمول‌ترین عامل وزن‌دهی نمک‌های قلع مانندااستانیک یاکلرید قلع بودندکه به تنهایی یا همراه با فسفات ها و سیلیکات‌ها استفاده می‌شدند ، در ادامه محققان امکان گرافت منومرهای وینیلی و مواد آلی بر ابریشم را بررسی کردند و پس از گرافت منومرها، متوجه شدند که این گرافت‌ها در بعضی موارد سبب بهبود خواص لیف نیز می‌شود[۳].

وزن‌دهی همچنین می‌تواند پاره‌ای از خصوصیات ابریشم را بهبود بخشد[۴] از قبیل:

۱) زیردست بهتر و برتر

---

[1].fibroin

[2]. Sericin

[3].Bombyxmori(B.m)

[4].Tussahsilk

۲) درخشندگی بیشتر

۳) تأخیر در ایجاد شعله

٤) ایجاد خواص بشور و بپوش (ضد چروک)

٥) بهبود قابلیت ریخت و آویزش پارچه

در عین حال با توجه به نوع فرایند و میزان وزن‌دهی آسیب‌های جدی ممکن است بر ابریشم وارد شود[٤] از قبیل:

۱) کاهش افنیته رنگ

۲) شکنندگی نخ و ایجاد انتهای ترک‌دار

۳) کاهش استحکام کششی

٤) برداشت ناقص (بعنوان مثال تشکیل سولفید قلع توسط هیدروسولفات سدیم منجر به برداشت با ته رنگ زرد می‌شود)

وزن‌دهی ابریشم را می توان به دو گروه طبقه بندی کرد[٤]:

۱) at par یا below par:

که در این حالت وزن نهایی ابریشم ، سبکتر از ٪۱۰ وزن اولیه آن خواهد بود.

۲) above par:

در این حالت وزن نهایی ابریشم بیشتر از وزن اولیه آن خواهد بود و امکان وزن‌دهی تا ٪٤۰۰ وزن اولیه وجود دارد.

مواد وروش‌های مختلفی‌درطی سال‌ها جهت وزن‌دهی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، بعضی از روش‌های قدیمی با روش‌های جدیدتر جایگزین شده‌اند. روش‌های رایج عبارتنداز:

۱) وزن‌دهی با نباتات

۲) وزن‌دهی با مواد معدنی

۳) وزن‌دهی توسط پلیمرها

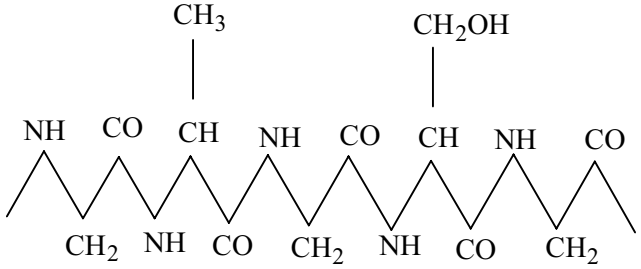
قابل ذکر است که وزن‌دهی با نباتات امروزه بندرت استفاده می‌شود. این نوع وزن‌دهی معمولا همراه با فرایندهای رنگرزی از قبیل رنگهای دندانه‌ای یا Logwood (جهت رنگ مشکی) انجام می‌شده است[٤].

امروزه پلیمرهای طبیعی به دلیل قیمت پایین و منابع تولید زیاد و همچنین خصوصیات بی همتای خود از قبیل غیر سمی بودن ، قابلیت تجزیه بیولوژیکی و سازگاری زیست محیطی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند[٥] ، در سال های اخیر تلاش شده است تا از پلیمرهای طبیعی از قبیل کیتین و

آلجینات جهت وزن دهی ابریشم استفاده گردد و محققان دنبال روش مناسبی جهت گرافت پلیمرهای طبیعی بر روی الیاف ابریشم می باشند[۲] ، گرافت بر روی فیبروئین ابریشم در حالت پودر یا ژل و در حالت محلول انجام گرفته است[۶،۷] و در پروژه حاضر روشی جهت گرافت پلیمر طبیعی کیتوسان بر روی ابریشم اعمال شده است.

۱-۱: صمغ گیری ابریشم [۸]

ابریشم خام حاوی پروتئین‌های لیفی شکل فیبروئین و سریسین (صمغ ابریشم) می باشد که این دو نوع پروتئین حاوی ترکیب آمینواسیدهای مختلفی هستند ، بطوریکه آمینواسیدهای اصلی فیبروئین (گلایسین ، آلانین و تیروزین که ۸۹٪ پروتئین فیبروئین را تشکیل می دهند) در سریسین درصد کمتری را تشکیل می دهند (آلانین و تیروزین ۱٤٪ و گلایسین حدود ۱٪ پروتئین سریسین را در بر می گیرند).
خواص سریسین توسط آمینو اسید سرین (هیدروکسی آمینو اسید)که ۳۳/۹ ٪ آن را در بر می گیرد ، دی کربوکسیلیک و دی آمینو اسیدها و توسط حضور مقادیر اندکی از آمینو اسید سیستین مشخص می شود.
هنگامی که فیبروئین (با خروج از دهان کرم ابریشم و در معرض هوا) هیدرولیز می شود ، واحدهایی که حاوی زنجیرهای گلایسین ، آلانین و سرین هستند ایجاد می شوند(پلی پپتیدها) (شکل ۱-۱) .این واحدهای پلی پپتیدی دارای آرایش یافتگی قوی بوده و بخش های کریستالی لیف ابریشم را ایجاد می کنند.



شکل ۱-۱ [۹]: پیوند واحدهای آلانین و گلایسین در زنجیر پلی پپتیدی

این زنجیرها به دلیل داشتن شاخه های جانبی ساده بطور کامل می توانند در نزدیکی یکدیگر قرار گرفته و کاملا کشیده شوند.

قسمت هایی نیز ایجاد می گردد که حاوی اسید آمینه های تیروزین ، پرولین ، دی آمین و دی کربوکسیلیک اسید می باشند و به دلیل داشتن رادیکال های حجیم و گروه های جانبی بزرگ زنجیرها

نمی توانند به راحتی در کنار یکدیگرقرار گیرند وساختار آمورف را ایجاد می‌کنند . بنابراین در ناحیه کریستالی تنها هیدروکسیل های سرین موجودند و دیگر گروه های عاملی فعال از قبیل گروه های آمینی ، کربوکسیلی و فنولی تیروزین و غیره در ناحیه آمورف یافت می شوند.

شکل ۱-۲[۱۰]: عکس SEM از غلاف سریسین بر روی رشته های فیبروئینی

سریسین مانند غلافی بر روی دو رشته پروتئینی فیبروئین قرار می گیرد که در شکل۱-۲ این حالت به خوبی مشخص می گردد ارزش واقعی ابریشم در پروتئین فیبروئین آن است و پروتئین سریسین تا حد امکان باید از آن جدا گردد که این کار در pH اسیدی و یا قلیایی قابل انجام است .

گزارش شده است که در pH ٤ تا ۷ میزان صمغ گیری حداقل است . با افزایش میزان خاصیت اسیدی و یا قلیایی محلول در pH بالای ۹ و یا پایین تر از ۲/۵ ، ابریشم در مدت زمان ۳۰ دقیقه به طور کامل صمغ گیری می شود. صمغ گیری در دمای جوش انجام می شود.

۱-۲: وزن دهی ابریشم با استفاده از مواد معدنی

وزن‌دهی الیاف ابریشم با ترکیبات معدنی اولین بار در فرانسه مورد بهره برداری قرار گرفت. این وزن‌دهی روش بسیار مفیدی جهت بخشیدن خواص خاصی به پارچه و الیاف ابریشم بود ، از قبیل زیر دست عالی، پر شوندگی، و ظاهر براق. استفاده از قلع، فسفات و سیلیکات سبب افزایش استحکام حرارتی لیف ابریشمی شده و در مقادیر کم، مقاومت در برابر آتش الیاف را بهبود می‌بخشد. قابلیت رنگرزی ابریشم بر اثر این نوع وزن‌دهی تغییر نمی‌کند[۱۱].

در اوایل قرن بیستم مقدار افزایش وزن در اثر وزن دهی از لحاظ تئوری ، ٪۱۵۰ بود[۱۲] که از لحاظ بازرگانی سودمند، اما این مقدار وزن‌دهی با قربانی کردن بسیاری از خواص کیفی ابریشم همراه بود زی‌را ابریشم حاصل در اثر مواد معدنی موجود پس از طی چند سال تخریب می‌شد. این مسئله تا سال ۱۹۳۸ ادامه داشت تا اینکه کمیسیونی جهت بررسی عوارض وزن‌دهی معمول روی ابریشم تشکیل شد و مقرر شد به علت خسارات فراوان ، کلیه تولید کنندگان ابریشم فقط تا ۱۰٪ می‌توانند ابریشم را وزن دهند