

بررسی مشخصات شیمیایی الیاف کربوکسی متیل دار شده از کاغذهای باطله با استفاده از روش های FTIR و XRD

محمد محکمی¹، محمد طلائی پور²

تاریخ دریافت: 89/6/20 تاریخ پذیرش: 90/9/23

چکیده

در این مطالعه روشی برای ساخت الیاف کربوکسی متیل دار شده از کاغذهای باطله ارایه شده و ساختار شیمیایی محصول حاصل با استفاده از فنون طیف سنجی فروسرخ (FT-IR) و تفرق اشعه ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور برای ساخت کربوکسی متیل سلولز از ایزوپروپانول، محلول سدیم هیدروکسید و مونوکلرواستیک اسید استفاده شد و برای خالص سازی محصول تولید شده، محلول متانول و آب با نسبت 70 به 30 مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله آخر و از محصولات تولید شده، اسید پته 2 نمونه به وسیله استیک اسید خنثی شده و 2 نمونه نیز بدون خنثی سازی اسید پته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج حاصل از طیف سنجی های FT-IR و XRD نشان داد که در محصول حاصل، گروه های متیل و کربوکسیل افزایش یافته و سلولز الیاف کربوکسی متیل دار شده و شاخص کریستالینیته کاهش یافته است.

واژه های کلیدی: اتر سلولز، الیاف کربوکسی متیل دار شده، FT-IR، XRD

1- کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، نویسنده مسوول
m62mohkami@yahoo.co.in

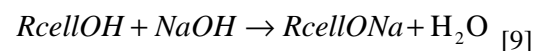
2- استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران

مقدمه

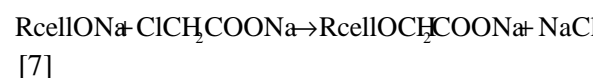
طیف‌سنجی‌های FTIR⁶ و XRD⁷ چنین بیان کرد که درجه جانشینی⁸ (DS) افزایش یافته و شاخص کریستالینیت⁹ کاهش یافته است. حیدرزاده¹⁰ (2009) طی تحقیقات خود بیان کرد که آلفا سلولز را می‌توان به‌عنوان ماده خام برای تولید کربوکسی‌متیل‌سلولز به‌کار برد و الیاف سلولز را به مشتقات با ارزشی نظیر سلولز قلیایی و کربوکسی‌متیل‌سلولز تبدیل نمود که به‌طور آسان و با ارزش افزوده بیشتر قابل فروش است [9]. در این تحقیق با استفاده از الیاف لیتترینه و موادشیمیایی مانند محلول سدیم‌هیدروکسید در واکنش‌های متوالی با مونوکلرواستیک‌اسید در شرایط مناسب کربوکسی‌متیل‌سلولز تهیه کرد. نتایج طیف‌سنجی FTIR و روش تیتراسیون نشان داد که با مصرف مونوکلرواستیک‌اسید و سدیم‌هیدروکسید می‌توان کربوکسی‌متیل‌سلولز با حداکثر درجه‌جانشینی تولید کرد. لو¹¹ (2006) طی تحقیقی با به‌کاربردن الکل‌ایزوپروپانول، سدیم‌هیدروکسید و مونوکلرواستیک‌اسید، خمیر کرافت را مورد تیمار قرار داد [12] او بیان کرد که با این تیمار می‌توان کربوکسی‌متیل‌سلولز با درجه‌جانشینی بالا تولید کرد. جاردبی¹² (2005) طی مطالعات خود از 4 نمونه مختلف خمیر سولفیت سوزنی‌برگ برای ساخت کربوکسی‌متیل‌سلولز استفاده نمود [10]. در این تحقیق الیاف کربوکسی‌متیل‌دار شده و ویژگی الیاف تیمار نشده (الیافی که با مواد به‌کار رفته جهت انجام تیمار

کربوکسی‌متیل‌سلولز یا CMC¹ یک اترسلولز می‌باشد [12،15] که از واکنش مونوکلرواستیک‌اسید، به‌صورت اسید یا نمک‌سدیم، با سلولز قلیایی به‌وجود می‌آید. برای تولید کربوکسی‌متیل‌سلولز 2 مرحله واکنش لازم می‌باشد: (1) مرحله ایجاد سلولز قلیایی (بازیفیکاسیون²) (2) مرحله ایجاد پیوند اتری (اتریفیکاسیون³) که در آن گروه کربوکسی‌متیل‌مونوکلرواستیک‌اسید جایگزین گروه هیدروکسیل‌انیدرو گلوکز می‌شود [7،9].

(الف)



(ب)



مرحله اول واکنش کربوکسی‌متیل‌دار شدن، شکل‌گیری سلولز قلیایی می‌باشد که قابلیت دسترسی موادشیمیایی به الیاف را افزایش می‌دهد. زیاجیا⁴ (2008) در یک مطالعه با استفاده از لجن کاغذسازی⁵ سدیم‌کربوکسی‌متیل‌سلولز تولید کرد [16]. در این فرآیند او با استفاده از 3 مرحله پیش‌تیمار، بازیفیکاسیون و اتریفیکاسیون، کربوکسی‌متیل‌سلولز تولید کرد. محقق با استفاده از هیدروکلریک‌اسید مرحله پیش‌تیمار را اجرا کرده و با استفاده از سدیم‌هیدروکسید و سدیم‌کلرواستات به‌ترتیب مراحل بازیفیکاسیون و اتریفیکاسیون را اجرا کرد و در آخر با توجه به نتایج

⁶ Fourier-Transform InfraRed

⁷ X Ray Diffraction

⁸ Degree of Substitution

⁹ Crystallinity

¹⁰ Heydarzadeh

¹¹ Luo

¹² Jardeby

¹ Carboxymethyl cellulose

² Basification

³ Etherification

⁴ Xiaojia

⁵ Paper Sludge

حفظ کند. برای افزایش ظرفیت سلولز در شکل پیوندی با این مواد و حفظ آنها افزودن سایت‌های آنیونی تثبیت‌شده (گروه‌های کربوکسیلی) به الیاف سلولزی سبب ایجاد الیاف با سایت‌های اضافی می‌شود و نمونه‌های کاتیونی می‌توانند با این سایت‌ها پیوند برقرار کنند. افزایش تعداد گروه‌های کربوکسیلی در الیاف سلولزی، ظرفیت پیوند با مواد کاتیونی را افزایش داده و سلولز این توانایی را دارد که این مواد را حفظ کند. تحقیقات مختلف نشان می‌دهد که می‌توان جهت افزایش مقاومت‌های تر و خشک کاغذ، الیاف سلولزی را از طریق پیوند کووالانسی و ایجاد یک پیوند استری به عامل کربوکسیل‌دار متصل کرد. در این تحقیق به منظور افزایش بار منفی (گروه‌های کربوکسیلی) الیاف، الیاف به وسیله مواد شیمیایی مونوکلرواستیک اسید و هیدروکسید سدیم مورد تیمار قرار گرفتند. افزایش گروه‌های عاملی منفی درون الیاف تیمار شده با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مورد آزمون قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از کاغذهای باطله سفید با نام تجاری copimax با وزن پایه 80 gr/m^2 تولیدی شرکت سپاهان استفاده شد. تیمارهای شیمیایی طبق دستورعمل لو و مطابق با مراحل انجام آزمایش‌های او در سال 2006 انجام شد [12]. در آزمایش اول ابتدا کاغذهای باطله در درصد خشکی 4% در پالپر آزمایشگاهی تحت پالایش قرار گرفتند، سپس خمیر ساخته شده طبق استاندارد TAPPI به درصد خشکی 40 رسانده-

واکنش نداده‌اند) بررسی شد و ذرات باقی مانده (تیمارنشده) در CMC تولیدشده مورد مطالعه قرار گرفت. ذرات باقی‌مانده در CMC شامل الیاف، تکه‌های الیاف و ذرات ژل است که هرکدام درجات جانشینی مختلفی دارند. نتایج تحقیقات او نشان داد، در خمیرهایی که طول زنجیر سلولز بلندتر و ویسکوزیته خمیر بالاتر است، این ذرات بیشتر واکنشیده شده و درجه-جانشینی در آنها افزایش یافته است. ادینو گراها¹ (2005) برای تولید کربوکسی‌متیل سلولز از الیاف سلولزی ساقه درخت موز استفاده نمود و نمونه‌های تولیدشده را بوسیله طیف‌سنجی تفرق‌اشعه-ایکس مورد بررسی قرار داد [3]. نتایج تحقیقات وی نشان داد که در محصول تولیدشده شاخص کریستالینته کاهش یافته است. وی از این نتایج چنین استنباط کرد که درجه جانشینی در محصول تولیدشده افزایش یافته است.

در صنایع کاغذسازی بار طبیعی سطح الیاف سلولزی نقش اصلی را در تعدادی از پدیده‌ها مانند پراکنده شدن الیاف، دلمه‌شدگی و چسبندگی بازی می‌کند. گروه‌های هیدروکسیل موجود در الیاف سلولزی باعث می‌شود که سلولز مولکول قطبی باشد و به همین دلیل می‌تواند به وسیله پیوندهای هیدروژنی با دیگر مولکول‌های قطبی پیوند برقرار کند. الیاف خمیر کاغذ حاوی سلولز و همی سلولز می‌باشد. همی سلولز حاوی مقدار کمی گروه‌های کربوکسیل می‌باشد و باعث ایجاد یک بار منفی در الیاف می‌شود. براین اساس، سلولز به طور طبیعی تمایل دارد که مواد دیگر را

¹ Adinugraha

سلولز و برای تعیین شاخص کریستالینته⁸ و اندازه کریستالینته⁹ سلولز به ترتیب به وسیله طیف-سنجی فروسرخ (FT-IR) و طیف-سنجی تفرق-اشعه ایکس (XRD) مورد آزمون قرار گرفتند. ابتدا خمیر خشک شده توسط آسیاب رچ¹⁰ ساخت شرکت رچ آلمان که برای پودر کردن مواد ترد، سخت و مواد فیبری در حدود 0/005 تا 8 میلی متر مناسب می باشد، پودر شدند و بعد از تهیه قرص به وسیله پودر برمید پتاسیم (KBR) با استفاده از دستگاه NEXUS مدل 870 ESP ساخت شرکت Thermo Nicolet آمریکا با 32 بار اسکن و با رزولوشن¹¹ 4، آزمون طیف-سنجی فروسرخ در دامنه طول موج⁻¹ 4000 تا 400، انجام شد و آزمون کریستالوگرافی (تفرق-اشعه-ایکس) XRD به وسیله دستگاه Philips xpert کشور هلند صورت گرفت که نوع لامپ مولد اشعه ایکس این دستگاه از جنس مس با فیلتر نیکل بود. طول موج لامپ مس استفاده شده در آن 1/54 آنگستروم، ولتاژ 40 kv، شدت جریان 30 میلی آمپر و سرعت آن 0/01 درجه در یک ثانیه می باشد.

طیف-سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD)

طیف های حاصله در شکل های 7 تا 11 نشان داده شده اند. اندازه گیری شاخص کریستالینته سلولز در نمونه های خمیر با استفاده از داده های شدت جذب دیفراکسیون¹² و به وسیله روش عملی که توسط سگال و همکاران برای اندازه-گیری شاخص کریستالینته سلولز پیشنهاد شده-است و با استفاده از معادله (1) محاسبه شد.

$$(1) \quad \% \text{ Crystallinity Index} =$$

$$(I_{002} - I_{am}) / I_{002} \cdot 100 [15]$$

⁸ degree of crystallinity

⁹ size of crystallite

¹⁰ Retsch

¹¹ Resolution

¹² diffraction intensity data

شد، سپس به ازاء هر گرم خمیر خشک، 26 میلی-لیتر محلول ایزوپروپانول¹ (ISP) با خلوص 99/5%، 60 درصد محلول (50 درصد) سدیم هیدروکسید² (NaOH) با خلوص 98% و در آخر 110 درصد مونوکلرواستیک اسید³ (MCA) با خلوص 99% به محلول خمیر اضافه شد و بعد از مخلوط کردن، محلول به مدت 3/5 ساعت، در دمای 70 درجه سانتی گراد درون آون معمولی⁴ قرار گرفت. پس از این مدت، محلول از آون خارج شده و خمیر به وسیله قیف بوختر آب گیری شده و برای خالص سازی، هر گرم خمیر خشک با 200 میلی لیتر محلول 70 به 30 متانول/آب، (متانول با خلوص 99/9% (مرک، آلمان)) تحت شستشو قرار گرفت. در مرحله آخر پی اچ خمیر اندازه گرفته شد. برای خنثی سازی یک نمونه خمیر به وسیله استیک اسید⁵ (AA) با خلوص 98% (رومیل، انگلیس)⁶ خنثی و یک نمونه خمیر بدون خنثی سازی pH مورد آزمون گرفت. در آزمایش دوم تمام مراحل ذکر شده در بالا انجام شد، اما هر گرم خمیر با 11 میلی لیتر ایزوپروپانول، 25% سدیم هیدروکسید و 46% مونوکلرواستیک اسید تحت تیمار قرار گرفت. مواد شیمیایی استفاده شده ساخت کمپانی مرک، آلمان⁷ بوده است.

آزمون های طیف-سنجی FT-IR و XRD

نمونه های شاهد و تیمار شده (کربوکسی متیل-دار شده) برای تشخیص تشکیل کربوکسی متیل

¹ Isopropanol

² Sodium hydroxide

³ Monochloroacetic acid

⁴ memmert oven

⁵ Acetic acid glacial

⁶ Romil-SA, England

⁷ Merck, Germany

تیمار) مشاهده می‌شود، در این طیف طول موج کوتاه 1632 cm^{-1} نمایانگر وجود مقدار کمی گروه عاملی کربوکسیل در الیاف می‌باشد. در شکل 2 طیف مربوط به نمونه کربوکسی‌متیل-سلولز شاهد طیف‌های 1636 cm^{-1} ، 1437 cm^{-1} و 1330 cm^{-1} مشاهده می‌شود که بیانگر وجود کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل می‌باشد.

در شکل 3 طیف FTIR نمونه خمیر تیمار شده با 110% مونوکلرو استیک اسید و 60% سدیم هیدروکسید با pH خنثی نشان داده شده است، در این طیف گروه‌های عاملی کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1580 cm^{-1} ، 1415 cm^{-1} و 1335 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند. در شکل 4 طیف FTIR نمونه خمیر تیمار شده با 110% مونوکلرو استیک اسید و 60% سدیم هیدروکسید با pH قلیایی نشان داده شده است، در این طیف گروه‌های عاملی کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1607 cm^{-1} ، 1422 cm^{-1} و 1314 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند. در شکل 5 طیف FTIR نمونه خمیر تیمار شده با 46% مونوکلرو استیک اسید و 25% سدیم هیدروکسید با PH خنثی نشان داده شده است، در این طیف گروه‌های عاملی کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1614 cm^{-1} ، 1429 cm^{-1} و 1326 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند. در شکل 6 طیف FTIR نمونه خمیر تیمار شده با 46% مونوکلرو استیک اسید و 25% سدیم هیدروکسید با PH قلیایی نشان داده شده است، در این طیف گروه‌های عاملی کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1611 cm^{-1} ، 1434 cm^{-1} و 1327 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند.

I_{002} شدت جذب در نزدیکی ناحیه 22/5 درجه و I_{am} کمترین شدت جذب در نزدیکی ناحیه 18 درجه می‌باشد.

اندازه متوسط کریستال به وسیله فرمول شرر¹، معادله (2) محاسبه شد. این روش بر اساس پهنای الگوی دیفراکسیون² در ناحیه کریستالی، منعکس کننده اشعه ایکس استوار می‌باشد. در این مطالعه، اندازه کریستال سلولز با استفاده از الگوی دیفراکسیون سطوح شبکه‌ای 002 نمونه‌های خمیر مشخص شده و به وسیله فرمول زیر به دست آمد.

$$(2) \quad D_{(hkl)} = \frac{K \lambda}{B(hkl) \cos \theta} \quad [15]$$

$D_{(hkl)}$ اندازه کریستالی سلولز، K عدد ثابت شرر 0.84 ، λ طول موج اشعه ایکس یا طول موج لامپ مولد اشعه ایکس که در اینجا چون جنس لامپ از فلز مس است بنابراین طول موج آن $1/54$ آنگستروم می‌باشد. $B^3_{(hkl)}$ پهنای پیک ماکزیمم در نصف ارتفاع آن ($FWHM^4$) منعکس کننده hkl اندازه گیری شده در زاویه 2θ و مطابق با زاویه براگ می‌باشد.

نتایج

طیف‌سنجی فروسرخ (FT-IR)

طیف‌های حاصله در شکل‌های 1 تا 6 نشان داده شده‌اند. برای تشخیص تشکیل کربوکسی‌متیل سلولز در الیاف خمیر و مقایسه آن با یک نمونه مرجع از پودر کربوکسی‌متیل سلولز با ویسکوزیته 6000 تا 3000 ساخت شرکت آلدریج⁵ آمریکا طیف سنجی به عمل آمد (شکل 2). در شکل 1 طیف مربوط به نمونه خمیر شاهد (بدون هیچ‌گونه

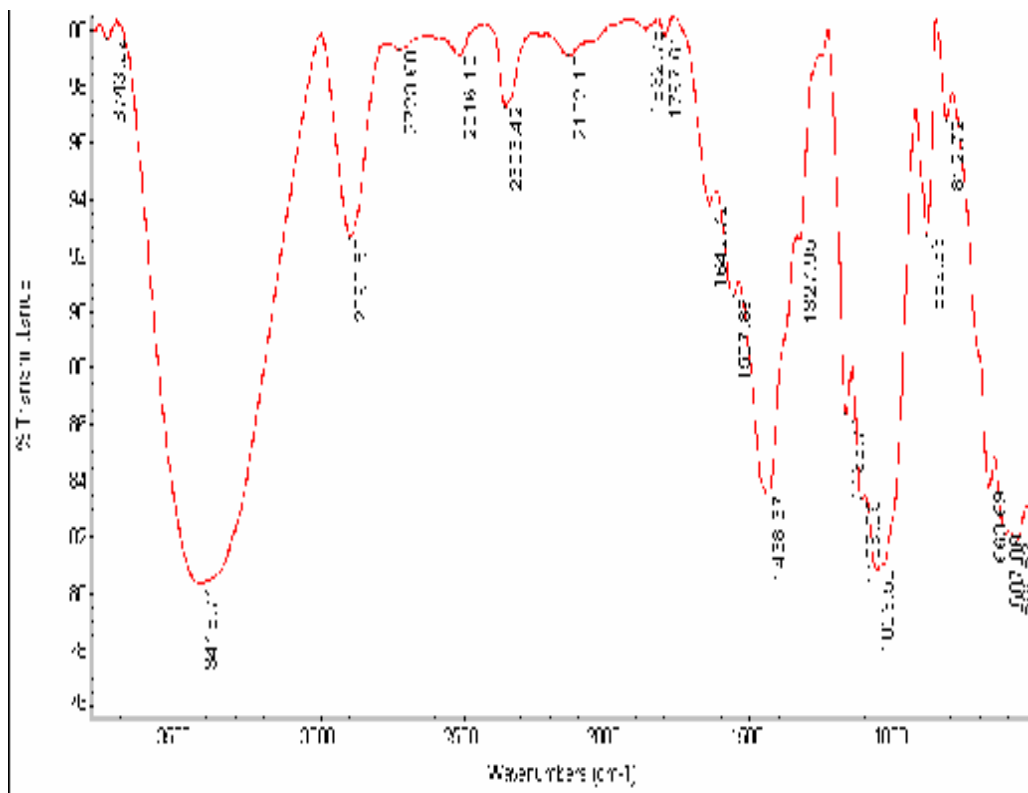
¹ Scherrer equation

² width of the diffraction patterns

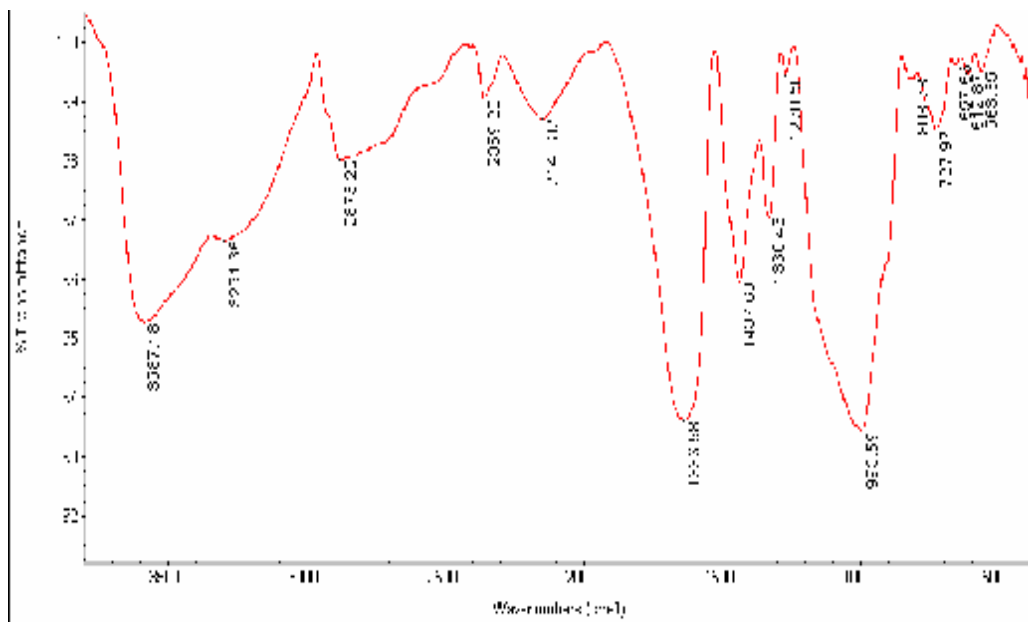
³ Broadening

⁴ full width half maximum

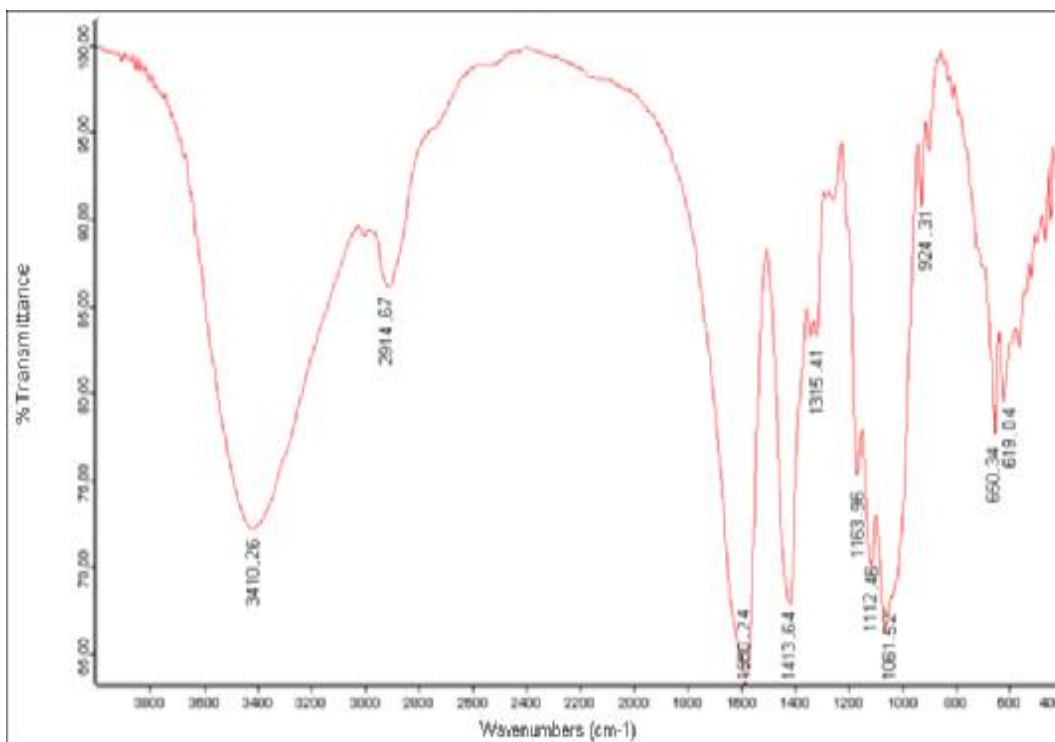
⁵ Aldrich



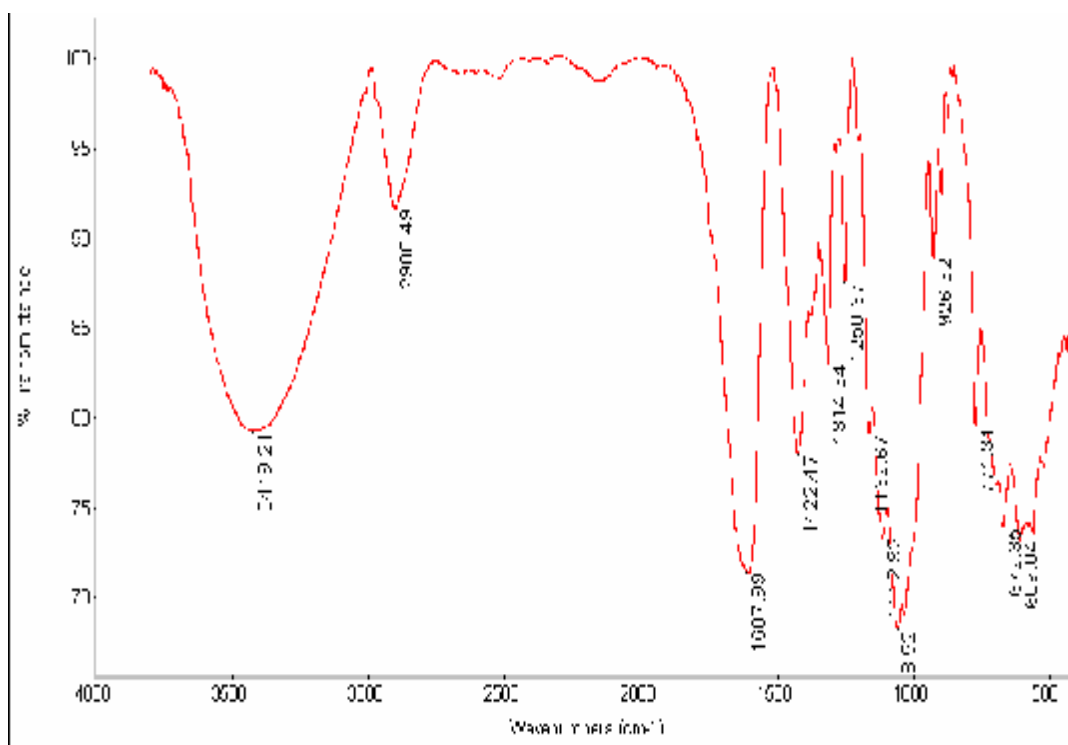
شکل ۱- طیف FT-IR نمونه خمیر شاهد



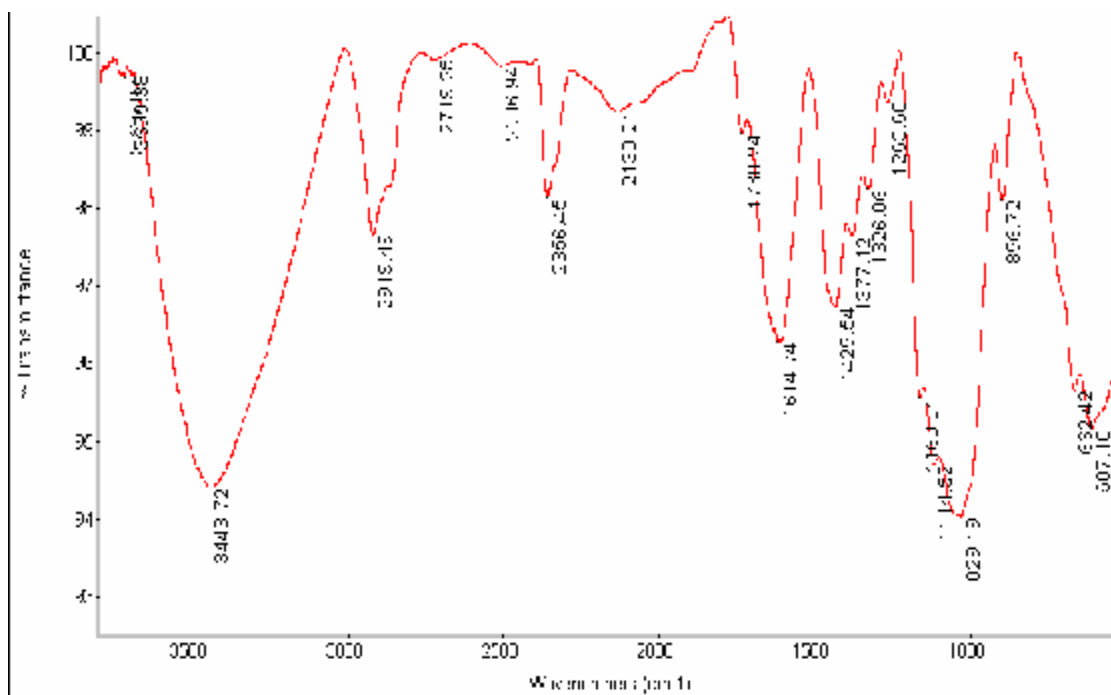
شکل ۲- طیف FT-IR نمونه CMC شاهد



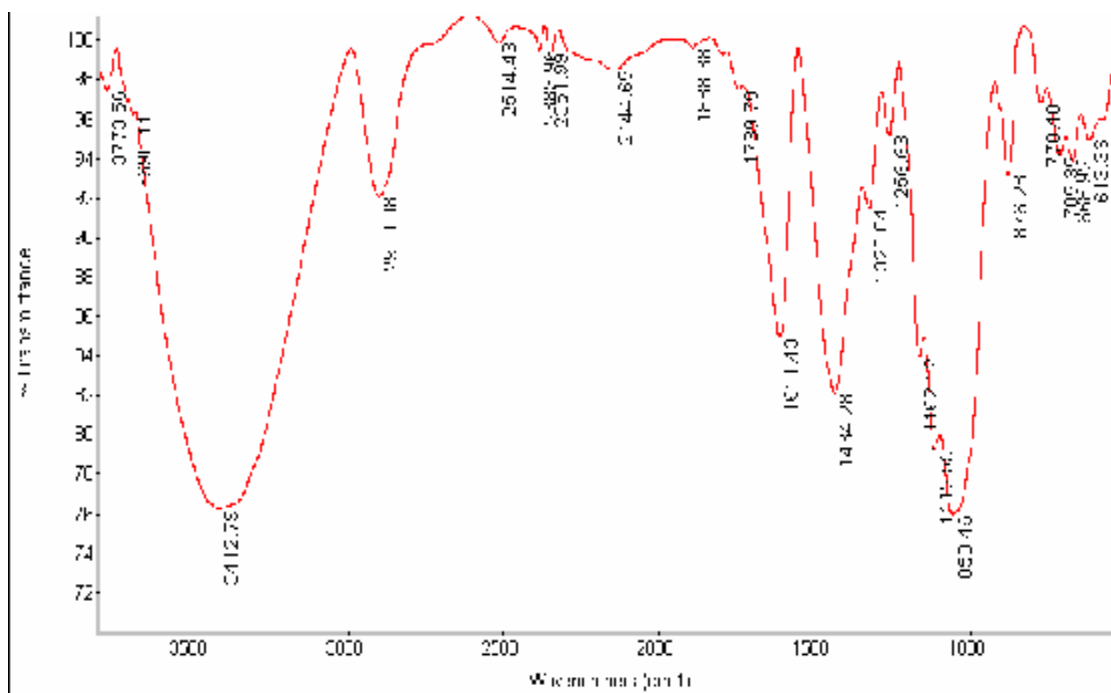
شکل 3- طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH خنثی



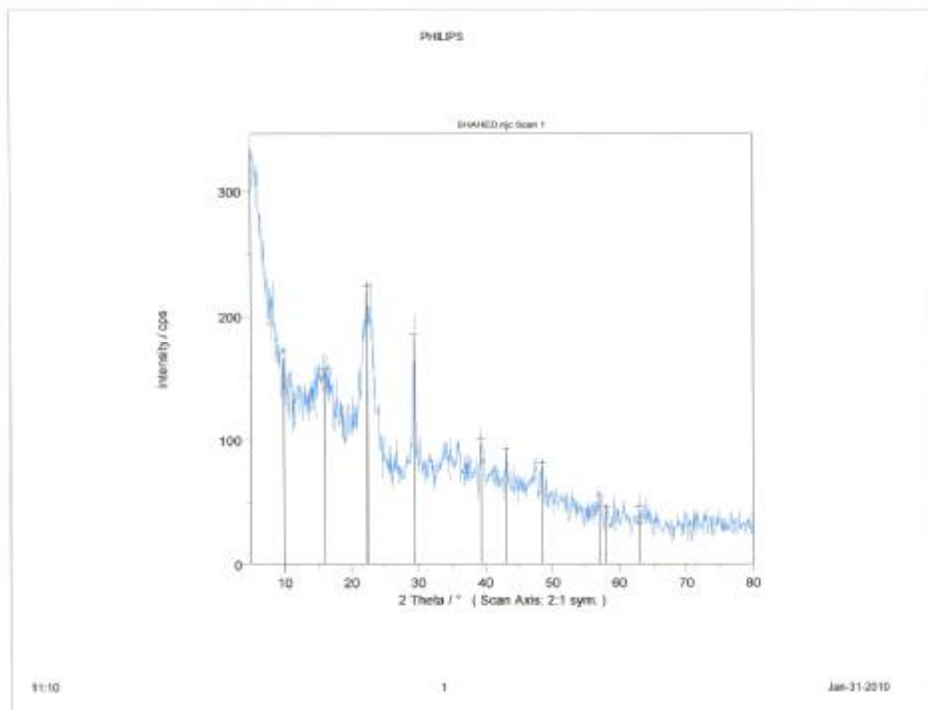
شکل 4 - طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH قلیایی



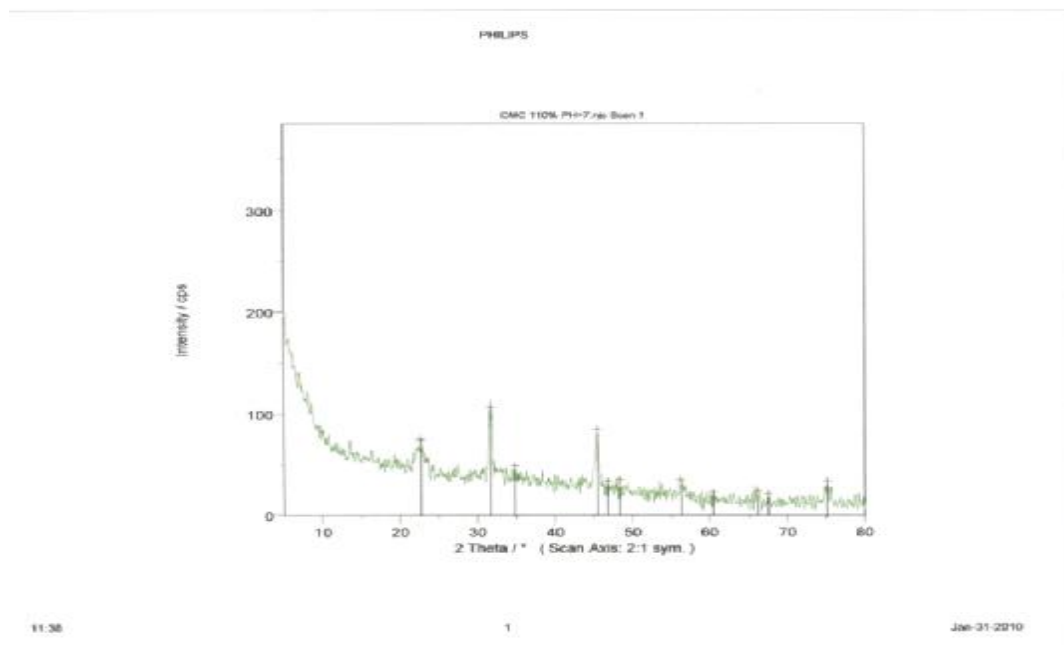
شکل 5- طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH خنثی



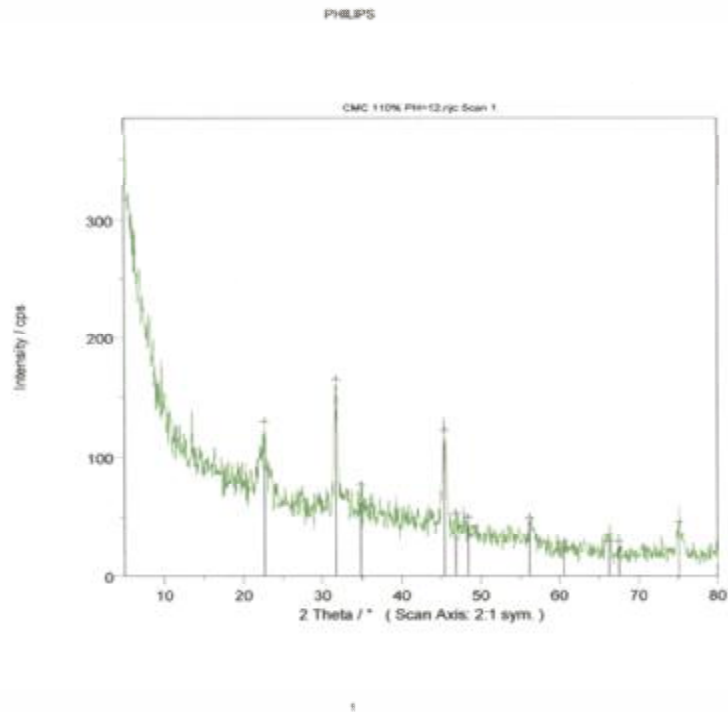
شکل 6 - طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH قلیایی



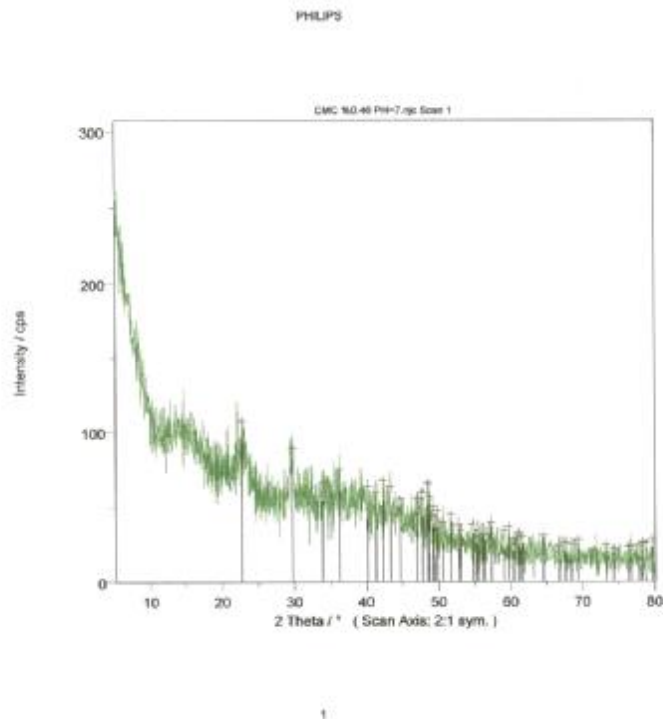
شکل 7- طیف XRD نمونه خمیر شاهد



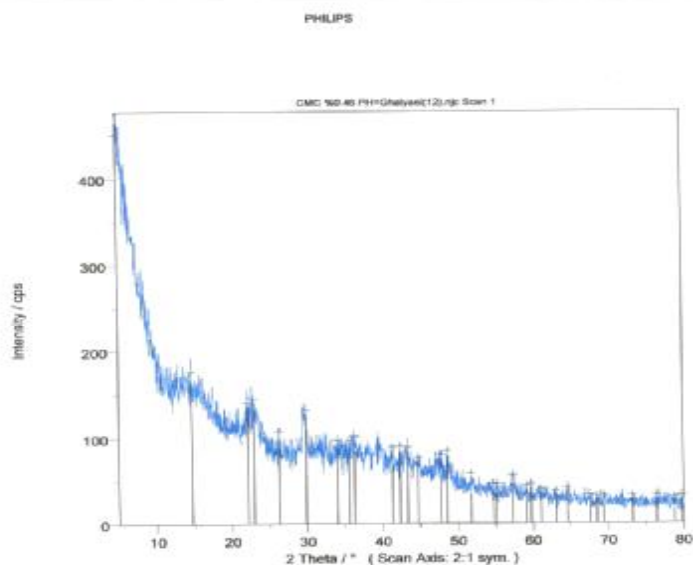
شکل 8- طیف XRD نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH خنثی



شکل 9- طیف XRD نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH قلیایی



شکل 10- طیف XRD نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH خنثی



شکل 11- طیف XRD نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH قلیایی

جدول 1- شاخص کریستالینیت و اندازه کریستال مربوط به نمونه‌های خمیر تیمار نشده (شاهد) و تیمار شده

نوع ماده	% شاخص کریستالینیت	اندازه کریستال (nm)
Blank	49	4
CMC ^a Natural pH	47	5/6
CMC ^a	39	4/1
CMC ^b Natural pH	27	3/6
CMC ^b	21	2/5

Blank خمیر تیمار نشده (شاهد)

CMC^a Natural pH خمیر تیمار شده (PH خنثی) 110% MCA 60% NaOH

CMC^a خمیر تیمار شده (PH قلیایی) 110% MCA 60% NaOH

CMC^b Natural pH خمیر تیمار شده (PH خنثی) 46% MCA 25% NaOH

CMC^b خمیر تیمار شده (PH قلیایی) 46% MCA 25% NaOH

تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH کاهش یافته است

نتایج مربوط به طیف سنجی‌های تفرق اشعه ایکس نشان داد که شاخص کریستالینیت در همه تیمارها کاهش یافته است و اندازه کریستال نیز به جز در خمیرهای تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH در نمونه‌های خمیر

بحث و نتیجه گیری

در این تحقیق از آب و ایزوپروپانول به عنوان حلال استفاده شده است. نقش ایزو پر وپانول به- عنوان حلال آلی تأمین و قابل دسترس کردن واکنش دهنده‌ها در اتری شدن زنجیر سلولز می- باشد. قطبیت این حلال آلی به کربوکسی متیل- دار شدن مولکول سلولز کمک می‌کند. قطبیت ایزوپروپانول کم‌تر از آب می‌باشد و هنگامی که قطبیت شبکه آبی کاهش می‌یابد، بازدهی واکنش متیله شدن افزایش می‌یابد.

طیف‌سنجی فرو سرخ

وجود پیک 3407 cm^{-1} در نمونه خمیر شاهد (بدون تیمار) به دلیل وجود گروه عاملی هیدروکسیل می‌باشد که در نمونه‌های تیمار شده و در نمونه کربوکسی متیل سلولز خالص این عدد موج افزایش یافته است که دلیل آن شکسته شدن پیوندهای هیدروژنی در بخش کریستالی زنجیر سلولز در اثر مصرف سدیم هیدروکسید می‌باشد و این شکسته شدن پیوند هیدروژنی همان‌گونه که در آزمون طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس مشاهده می- شود، باعث کاهش شاخص کریستالینیته شده- است. در طیف‌های حاصله که در شکل‌های 1 تا 6 نشان داده شده است، پیک‌های¹ موجود در طول موج‌های 2100 cm^{-1} تا 2400 cm^{-1} مربوط به ناخالصی‌ها، آلاینده‌ها یا ترکیب آنها با آب می- باشد. همچنین پیک‌های 2900 cm^{-1} تا 3100 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند کربن- هیدروژن (C-H) و پیک‌های پهن در محدوده طول موج 3200 cm^{-1} تا 3600 cm^{-1} به گروه‌عاملی هیدروکسیل (-OH)

مربوط می‌باشد. باتوجه به آنچه که گفته شد و نتایج حاصل، همان‌گونه که در شکل‌های 1 تا 6 نشان داده شده است مشخص می‌شود که سلولز حاصل کربوکسی متیل دار شده است. اسدیان (1386) در کتاب خود در تحلیل نواحی ارتعاشی برای پیوندهای مختلف بیان کرد که گروه‌عاملی کربوکسیل (-COOH) در محدوده‌ی عدد موج 1530 cm^{-1} تا 1710 cm^{-1} ، C=O در محدوده‌ی عدد موج 1600 cm^{-1} تا 1950 cm^{-1} و CO-CH₂ در محدوده‌ی عدد موج 1400 cm^{-1} تا 1430 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند [1]. حیدرزاده² (2009) طی تحقیقات خود و انجام طیف‌سنجی از نمونه‌های تیمار شده لیتر پنبه برای تولید CMC بیان کرد که گروه‌های عاملی کربوکسیل، متیل و هیدروکسیل به ترتیب در طول موج‌های 1618 cm^{-1} ، 1426 cm^{-1} و 1300 cm^{-1} نمایانگر شده- اند [9]. ادینوگراها³ (2005) در بررسی ویژگی- های سدیم کربوکسی متیل سلولز ساخته شده از ساقه درخت موز به وسیله طیف‌سنجی FT-IR بیان کرد که طول موج‌های نشان داده شده در 1620 cm^{-1} و 1423 cm^{-1} بیانگر وجود دو گروه عملکردی مختلف در CMC می‌باشند [3]. بیسوال⁴ (2004) در بررسی ویژگی‌های کاپلیمر پلی آکریلامید و کربوکسی متیل سلولز بیان کرد که طول موج 1603 cm^{-1} نمایانگر وجود کربوکسیل و طول موج‌های 1423 cm^{-1} و 1325 cm^{-1} بیانگر وجود گروه‌های عاملی متیل و هیدروکسیل

² Heydarzadeh

³ Adinugraha

⁴ Biswal

¹ Picks

سلولز ثانویه (سلولز II) تغییر شکل می‌دهد و ابعاد سلول واحد نیز تغییر می‌کند. مراحل این تبدیل را، که بسته به نوع نمونه در غلظت‌های مختلفی روی می‌دهد، می‌توان با سنجش‌های پرتو X تعقیب کرد [2]. نادا⁴ (2009) در بررسی اثرات تیمارهای مختلف بر روی الیاف سلولزی (لینتر پنبه) بیان کرد که در اثر تیمار این الیاف با سدیم هیدروکسید پیوندهای هیدروژنی موجود در بخش‌های کریستالی زنجیر سلولز شکسته شده و شاخص کریستالینیته کاهش می‌یابد [13]. گوموسکایا⁵ (2003) در بررسی ساختار کریستالی الیاف پنبه تحت شرایط تیمارهای مختلف بیان کرد که در اثر مصرف سدیم هیدروکسید (سودا) شاخص کریستالینیته افزایش یافته است، وی در این تحقیق بیان کرد که در اثر مصرف سدیم-هیدروکسید بیشتر، ناخالصی‌های موجود در الیاف مانند پکتین، واکس، غیره و بخش‌های کربوهیدراتی موجود در الیاف در اثر واکنش‌های هیدرولیز تحت شرایط قلیایی، خارج شده و در نتیجه شاخص کریستالینیته افزایش یافته است [8]. روول⁶ (1987) در بررسی اثر مرسریزه شدن الیاف سلولزی مختلف با 4% سدیم هیدروکسید بیان کرد که در خمیر کرافت شاخص کریستالینیته و اندازه کریستال نسبت به خمیر اولیه به مقدار ناچیزی کاهش یافته است، اما در الیاف گیاهی این مقادیر افزایش یافته است [14]. ادینوگراها⁷ در سال 2005 در مطالعه تولید کربوکسی‌متیل-

می‌باشند [4]. فلر¹ (1990) در کتاب خود پس از انجام طیف‌سنجی از کربوکسی‌متیل سلولز (Cellofas B-3500 Carboxymethylcellulose) نشان داد که گروه‌های عاملی موجود در CMC در طول موج‌های 3383 cm^{-1} ، 2924 cm^{-1} ، 2892 cm^{-1} ، 1600 cm^{-1} ، 1418 cm^{-1} ، 1327 cm^{-1} ، 1376 cm^{-1} ، 1155 cm^{-1} و 1066 cm^{-1} نمایانگر شده‌اند [6]. نادا² (2009) در تحقیق خود بر روی کربوکسیل‌دار کردن الیاف سلولزی لینتر پنبه و آزمون طیف‌سنجی بیان کرد که در اثر تیمار الیاف در محیط قلیایی عدد طول موج در محدوده 3400 cm^{-1} افزایش یافته است [13]. در پایان از طیف‌سنجی‌های فروسرخ انجام شده در این تحقیق و در مقایسه با نتایج به دست آمده از سایر تحقیقات می‌توان این چنین نتیجه گرفت که گروه‌های عاملی کربوکسی‌متیل-سلولز در الیاف شکل گرفته‌اند، اما مقدار تشکیل CMC در نمونه‌های خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH بیشتر بوده است و از میان دو pH مقدار CMC در آزمایش اول (110% MCA و 60% NaOH) در pH خنثی بیشتر بوده است و در آزمایش دوم (46% MCA و 25% NaOH) مقدار CMC در pH قلیایی بیشتر تشکیل شده است.

طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس

میر شکرایی (1381) بیان کرد که الیاف سلولزی در محلول 12 تا 18% سدیم هیدروکسید مرسریزه³ می‌شوند و سلولز اولیه (سلولز I) به

⁴ NADA

⁵ Gumuskaya

⁶ Revol

⁷ Adinugraha

¹ Feller

² NADA

³ Mercerization

شود که در تمامی نمونه‌های تیمار شده در اثر مصرف سدیم هیدروکسید پیوندهای هیدروژنی در بخش کریستالی زنجیر سلولز شکسته شده و همین امر باعث کاهش شاخص کریستالینیته شده است. اندازه کریستال نیز در نمونه‌های خمیر تیمار شده با 46% مونوکلرو استیک اسید و 25% سدیم هیدروکسید کاهش یافته است، اما در نمونه‌های تیمار شده با 110% مونو کلرو استیک-اسید و 60% سدیم هیدروکسید اندازه کریستال افزایش یافته است که دلیل آن مصرف بیشتر اسید است که پیوندهای هیدروژنی را به وسیله تخریب بخش‌های آمورف در زنجیرهای سلولزی افزایش می‌دهد [13].

سپاسگزاری

در اینجا بر خود لازم می‌دانم از کلیه مسوولان و کارکنان آزمایشگاه مرکزی دانشگاه آزاد واحد علوم و تحقیقات به خصوص جناب آقای مهندس احمدی تبار و آقای مهندس نائمی به خاطر همکاری و زحمات بی‌دریغ شان تشکر و قدردانی نمایم.

سلولز ساخته شده از ساقه درخت موز و بررسی آن به وسیله طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس بیان کرد که تخریب پیوندهای هیدروژنی در طی فرایند بازیفیکاسیون و تبدیل سلولز I به سلولز II رخ داده و باعث کاهش شاخص کریستالینیته شده است، وی با استفاده از نتایج طیف‌سنجی‌های انجام شده مانند پهن شدن پیک در ناحیه کریستالی و کاهش شاخص کریستالینیته بیان کرد که درجه جانیشینی کربوکسی‌متیل سلولز افزایش یافته است [3]. در نمونه‌های تیمار شده مصرف سدیم-هیدروکسید پیوندهای هیدروژنی را در بخش کریستالی زنجیر سلولز شکسته و باعث کاهش شاخص کریستالینیته می‌شود. در نمونه‌های تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH اندازه کریستالی افزایش یافته است و دلیل آن مصرف بیشتر اسید است که پیوندهای هیدروژنی را به وسیله تخریب بخش‌های آمورف در زنجیرهای سلولزی افزایش می‌دهد. شاخص کریستالینیته بالا در نمونه‌های تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH به این دلیل می‌باشد که در اثر مصرف سدیم هیدروکسید بیشتر، ناخالصی‌ها (پکتین، واکس و غیره) و بخش‌های کربوهیدراتی موجود در الیاف در اثر واکنش‌های هیدرولیز تحت شرایط قلیایی خارج شده‌اند. نتایج حاصل از این طیف‌سنجی‌ها مانند کاهش شاخص کریستالینیته نشان داد که درجه جانیشینی در کربوکسی‌متیل-سلولز تولید شده افزایش یافته است [8]. بر اساس مطالعات انجام گرفته در این تحقیق و در مقایسه با نتایج به دست آمده از سایر تحقیقات و با توجه به آنچه که در جدول 1 آمده است، مشخص می‌

3- Adinugraha, M. and Marseno, D., 2005. Synthesis and characterization of sodium carboxymethyl cellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). *Carbohydrate Polymers Journal*, 62: 164-169.

4- Biswal, D. and Singh, R., 2004. Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer. *Carbohydrate Polymers Journal*, 57: 379-387.

5- Casey, J., 1981. *Pulp and paper : Chemistry and chemical technology*, John Wiley, New York, 3.

6- Feller, R. and Wilt, M., 1990. Evaluation of cellulose ethers for conservation, the Getty conservation institute, United States of America.

7- Fengel, D. and Wenger, G., 1989. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, New York.

8- Gumuskaya, E., Usta, M. and Kirci, H., 2003. The effects of various pulping conditions on crystalline structure of cellulose in cotton linters. *Polymer degradation and stability Journal*, 81:559-564.

9- Heydarzadeh, H.D., Najafpour, G.D. and Nazari-Moghadam, A.A., 2009. Catalyst-free conversion of alkali cellulose to fine carboxymethyl cellulose at mild conditions. *World Applied Science Journal*, 6(4):564-569.

10- Jardeby, K., Germgard, U., Kreutz, B., Heinze, T., Heinze, U. and Lennholm, H., 2005. Effect of pulp composition on the characteristics of residuals in CMC made from such pulps. *Cellulose*, 12:385-393.

11- Ladd, M.F.C. and Palmer R.A., 1994. *Structure determination by x-ray crystallography*. Plenum Press New York.

منابع

- 1- اسدیان، ف، و همکاران. 1386. کاربرد عملی دستگاههای تجزیه‌ای شیمی. مرکز نشر علوم دانشگاهی تهران.
- 2- شوستروم، ا، 1381. مبانی و کاربردهای شیمی چوب. ترجمه دکتر احمد میرشکرایی، انتشارات آبیژ تهران.

12- Luo, M. and Neogi A., 2006. Carboxyalkyl Cellulose, Patent us 0142561, Patent application publication Luo et al.

13- Nada, A. and Abd Ei-Mongy, S., 2009. Effect of different treatments on cellulose toward carboxylation and its application for metal ion absorption. *Bio Resources*, 4(1): 80-93.

14- Revol, J. F., Dietrich A., and Goring, D. A., 1987. Effect of mercerization on the crystallite size and crystallinity index in cellulose from different sources. *Canadian Chemistry Journal*, 65:1724-1725.

15- Segal, L., Creely, Martin, A. E., and Conrad, C. M. (1959). "An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using X-ray diffractometer," *Textiles Res, J.* 29, 786-794.

16- xiaojia, H., Shaozu, W., Dongkang, F. and Jinren, N., 2008. Preparation of sodium carboxymethyl cellulose from paper sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(3):427-434.