



روش جدید برای تولید آلفا-سلولز با درجه پلیمریزاسیون بالا

احمد هیوهچی^۱، سید هژیر بهرامی^{۱*}، مختار آرامی^۱ و افضل کریمی^۲

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی نساجی

۲- تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، گروه مهندسی شیمی

* نویسنده مسئول: hajjirb@aut.ac.ir

چکیده

در این تحقیق به ارائه و بررسی روشی برای تولید آلفا-سلولز با درجه پلیمریزاسیون بالا و کیفیت بهتر برای استفاده در صنایع تولید الیاف مانند ویسکوز ریون پرداخته می‌شود. برای بررسی اثر شرایط پخت مواد لیگنوسلولزی بر ویژگی‌های نهایی آلفا-سلولز، درجه پلیمریزاسیون، درجه زردی و میزان کاهش وزن اندازه‌گیری شد. پخت در دمای $100-130^{\circ}\text{C}$ و با غلظت‌های سدیم هیدروکسید $10-30\text{g/L}$ انجام شد. در مرحله بعد اثر ماده احیا کننده سدیم دی تیونیت با غلظت‌های $10-30\text{g/L}$ بررسی شد. در نهایت با بررسی‌های آماری ANOVA مشخص شد که دما و غلظت سدیم هیدروکسید اثر معنادار بر ویژگی‌های نهایی لیف خواهد داشت و افزایش ماده احیا کننده به محلول پخت باعث کاهش زردی و افزایش درجه پلیمریزاسیون آلفا-سلولز شده است. در نهایت با بررسی نتایج پخت، عملیات در دمای 110°C به مدت ۲ ساعت در محلولی با غلظت‌های دی تیونیت سدیم و هیدروکسید سدیم 10g/L به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد.

کلمات کلیدی: درجه پلیمریزاسیون، آلفا سلولز، ضایعات پنبه، پخت

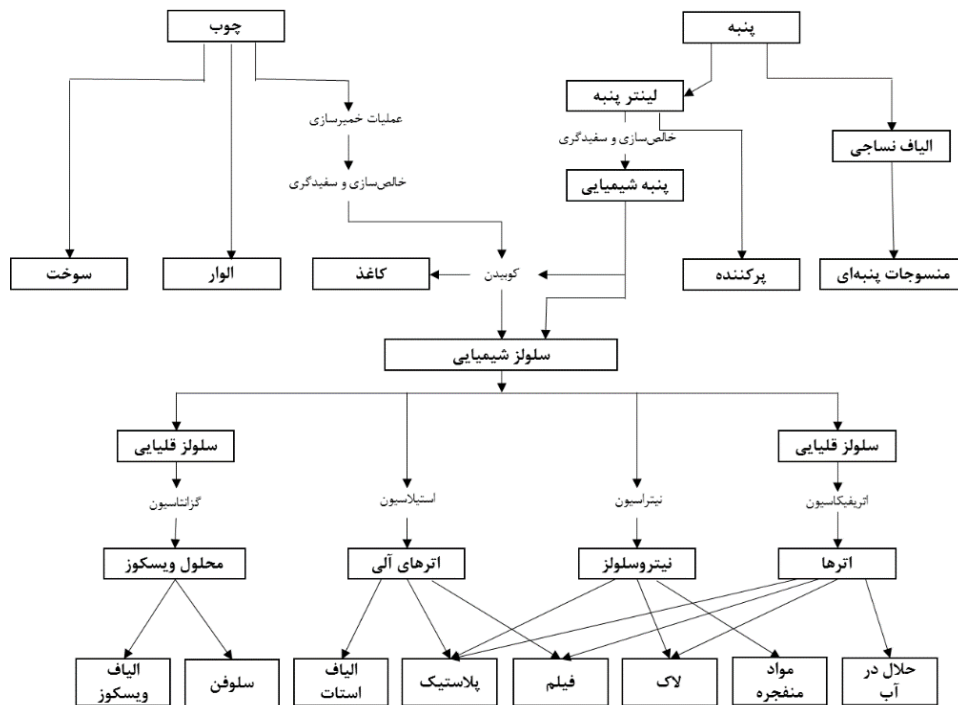


مقدمه

سلولز ماده‌ای بسیار مهم می‌باشد که توسط محققان زیادی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. مطالعات در مورد نحوه تشکیل، ایزوله کردن و خالص سازی، خواص، ویژگی‌ها و واکنش‌پذیری فیزیکی و شیمیایی انجام شده که دلیل عمده این تحقیقات منشا طبیعی سلولز می‌باشد (Ott, Spurlin, & Graffline, 1954). اولین مطالعه در مورد پنبه در سال ۱۹۳۸ توسط پاین^۱ انجام شد و این ماده را سلولز نامید (Shore, 1995). پاین در آزمایشات خود دید که دیواره‌های سلولی این مواد از واحدهای یکسانی تشکیل شده است به همین دلیل این ماده را سلولز نام گذاری کرد (Nevell & Zeronian, 1987). و در سال ۱۹۳۰ این ایده که سلولز مولکولی پلیمری با واحدهای انیدروگلوکز است ارائه شد (Shore, 1995). دو منبع اصلی برای سلولز وجود دارد، چوب و پنبه. سلولز به دست آمده از چوب گیاهان از لحاظ تجاری اهمیت بالایی دارند ولی به علت وجود ناخالصی‌هایی مانند لیگنین و همی سلولز، باید طی چند مرحله شیمیایی از سلولز جدا شوند (Klemm, Philipp, Heinze, Heinze, & Wagenknecht, 1998) ولی پنبه به علت دارا بودن ناخالصی کمتر از اهمیت بیشتری برخوردار است و مرحله خالص سازی آن به مراتب ساده‌تر از خالص سازی چوب خواهد بود (Nevell & Zeronian, 1987). از سوی دیگر میزان خلوص و طول زنجیر سلولزی توسط پارامترهایی طی مراحل خالص سازی و سفیدگری کنترل می‌شود و میزان این پارامترها بسته به کاربرد نهایی تغییر خواهد کرد (Klemm et al., 1998). سلولز به عنوان یک ماده پلیمری خام، به علت دارا بودن دو ویژگی مورد استفاده قرار می‌گیرد: (۱) به عنوان یک ماده پلیمری لیفی، مانند پنبه، فلکس و ... (۲) قابلیت واکنش پذیری بالا که از این ویژگی برای تولید مواد مصنوعی بر پایه سلولز استفاده کرد. که می‌توان به اتریفیکاسیون، استریفیکاسیون، اکسیداسیون و همچنین واکنش‌های ایجاد پیوند عرضی^۲ و کاهش طول زنجیر پلیمری طی مکانیسم‌های مختلف اشاره کرد. شمای کلی از تبدیل سلولز به مشتقات آن در شکل ۲ نشان داده شده است:

¹ Payen

^۲ Crosslink



شکل ۱. شمای کلی چرخه سلولز و کاربردهای آن (Ott et al., 1954)

هدف از این مطالعه بررسی پارامترهای مختلف پخت الیاف سلولزی بر خواص نهایی آلفا سلولز تولید شده نظیر درجه پلیمریزاسیون، میزان کاهش وزنی و زردی الیاف می باشد. از آن جایی که سلولز از لحاظ شیمیایی تمایل به واکنش در محیط قلیایی دارد، درجه پلیمریزاسیون آن طی عملیات پخت کاهش خواهد یافت. لذا، در مرحله اول اثر سدیم هیدروکسید بر خواص سلولز بررسی شد و در مرحله بعد سعی شد با استفاده از سدیم دی تیونیت که ماده ای احیا کننده می باشد، از اکسید شدن سلولز در محیط قلیایی جلوگیری کرده تا درجه پلیمریزاسیون سلولز پخت شده افزایش یابد.

مواد و روش ها

مواد: ضایعات لیتتر پنبه از کارخانه پنبه پاک کنی و ش دشت گنبد کاووس تهیه شد. هیدروکسید سدیم، دی تیونیت سدیم، سولفید سدیم، سیلیکات سدیم آزمایشگاهی (Merck) و آب اکسیژنه ۳۵٪ صنعتی استفاده شد. از دستگاه رنگرزی HT ساخت شرکت Hanau، اسپکتروفوتومتر انعکاسی مدل GretagMacbeth-Color Eye-7000A، دستگاه حلاجی Sherly، ترازوی سه رقم اعشار



مدل OHAUS-Explorer، ویسکومتر لوله موین (0/8mm) و هیتر مدل Heidolph-MR3001K در آزمایشها و اندازه گیریها استفاده شد.

روش ها

پخت لیتر پنبه

پخت لیتر در شرایط مختلف طبق جدول ۱ در دماهای ۱۰۰ الی ۱۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت انجام شد. ۷ گرم نمونه پس از حلاجی و جداسازی ناخالصی های جامد و همگن شدن الیاف، با انتخاب نسبت محلول به وزن کالا (L:R) برابر با ۲۰:۱ پخت شد. میزان کاهش وزنی الیاف بعد از عملیات تر با وزن کردن الیاف لیتر، قبل و بعد از عملیات، با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد.

$$w_r = \frac{w_i - w_f}{w_i} \times 100 \quad (1)$$

که در این رابطه، w_i وزن اولیه الیاف، w_f وزن الیاف بعد از عملیات پخت و w_r درصد کاهش وزن الیاف می باشد.

جدول ۱. ترکیب مواد حمام پخت الیاف لیتر

ردیف	NaOH (g/L)	Na ₂ S ₂ O ₄ (g/L)
۱	۱۰	-
۲	۲۰	-
۳	۳۰	-
۴	۲۰	۱۰
۵	۲۰	۲۰
۶	۲۰	۳۰



برای اندازه گیری درجه زردی لیترها، ابتدا الیاف درون دستگاه حلاجی کاملاً با هم مخلوط شدند تا به صورت همگن درآیند. سپس طیف انعکاسی الیاف توسط اسپکتروفوتومتر انعکاسی اندازه گیری شد. درجه زردی یا سفیدی الیاف با استاندارد ASTM^۳ شماره E313 محاسبه شد.

اندازه گیری درجه پلیمری

درجه پلیمری الیاف پنبه پخت شده و سفیدگری شده با ویسکومتری تک نقطه‌ای محلول پلیمری ۰/۳ g/dL سلولز در محلول مس آمونیاکی در حمام ۲۵°C با استفاده از رابطه شولز-بلاسخه^۴ اندازه گیری شد.

$$\eta_{spe} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} \quad (۲)$$

$$[\eta] = 1.37 \times DP^{0.72} \quad (۳)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.29[\eta]\eta_{sp} \quad (۴)$$

که در این رابطه‌ها، t_0 و t_1 زمان عبور حلال و محلول پلیمری از لوله موئین، η_{spe} و $[\eta]$ گرانیوی ویژه و ذاتی، c غلظت محلول پلیمری (g/dL) و DP درجه پلیمری می‌باشد (Klemm et al., 1998).

نتایج و بحث

پخت لیتر با سدیم هیدروکسید

پخت با سدیم هیدروکسید مطابق جدول ۲ صورت گرفته و درجه پلیمریزاسیون، درجه زردی الیاف و میزان کاهش وزنی الیاف تعیین شد.

³ American Standard Testing Method

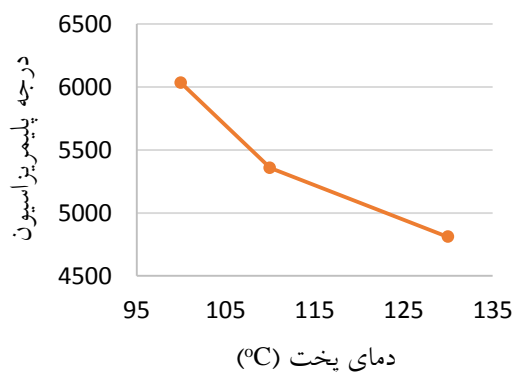
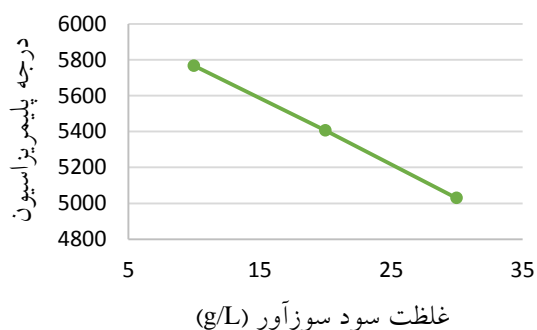
⁴ Schulz-Blaschke



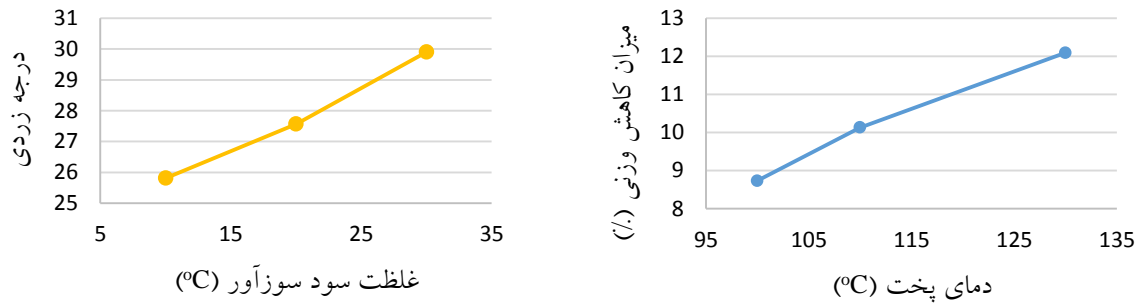
جدول ۲. نتایج پخت لیتتر با سدیم هیدروکسید در شرایط مختلف

میزان کاهش وزن (%)			درجه پلیمریزاسیون			درجه زردی			NaOH (g/L)
۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C	۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C	۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C	
۸/۱۸	۱۰/۲۰	۱۱/۱۳	۶۳۷۹	۵۷۳۸	۵۱۷۸	۲۵/۷۲	۲۶/۸۶	۲۴/۸۷	۱۰
۸/۶۵	۱۰/۰۵	۱۱/۳۴	۵۸۶۱	۵۴۰۸	۴۹۴۷	۲۶/۸۲	۲۸/۲۲	۲۷/۲۶	۲۰
۹/۳۶	۱۰/۳۱	۱۳/۷۹	۵۸۵۶	۴۹۲۵	۴۳۰۳	۲۷/۴۵	۳۲/۰۰	۳۰/۲۵	۳۰

برای بررسی اثر دما و تغییرات غلظت سدیم هیدروکسید بر مشخصات لیتتر پخت شده، تحلیل واریانس دو طرفه^۵ انجام و مشاهده شد که غلظت سدیم هیدروکسید حمام پخت اثر معناداری بر درجه پلیمریزاسیون و زردی داشته ولی بر کاهش وزن الیاف اثر قابل توجهی ندارد. از سوی دیگر دمای پخت اثر معنادار بر میزان کاهش وزن و درجه پلیمریزاسیون داشته اما روی زردی اثر قابل توجهی نداشته است.



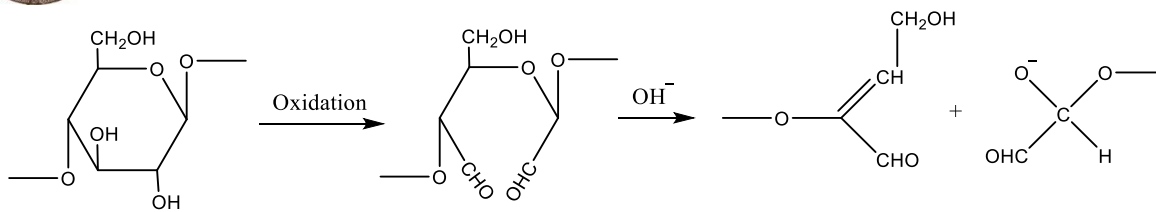
⁵ Two way ANOVA



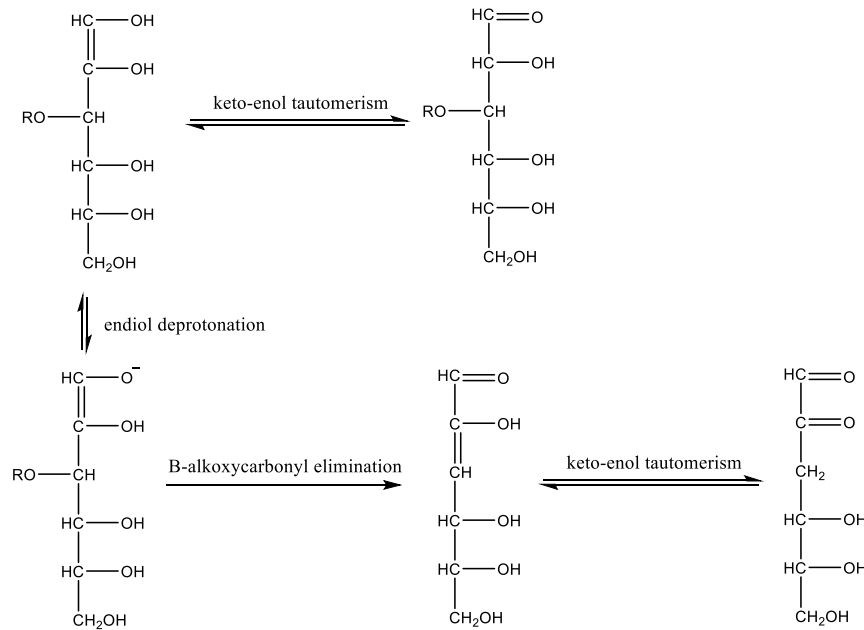
شکل ۲. اثر شرایط پخت لیتربا سدیم هیدروکسید بر خواص آلفا سلولز استخراج شده

به دلیل افزایش سرعت شکسته شدن زنجیرهای سلولزی (Nevell & Zeronian, 1987)، درجه پلیمریزاسیون با افزایش دما و غلظت سدیم هیدروکسید، کاهش می‌یابد (شکل ۳). کاهش درجه پلیمریزاسیون در محیط قلیایی در دمای زیر 170°C با دو مکانیزم صورت می‌گیرد. یا در اثر تشکیل اکسی سلولز و شکسته شدن پیوند در اثر یون‌های هیدروکسیل (شکل ۴) (Yan, Villarreal, & Xu, 2013) و یا در اثر مکانیزم نف-ایسبل^۶، گلوکزهای انتهایی در اثر هیدروکسیل موجود در حمام پخت صورت می‌گیرد (شکل ۵) (Knill & Kennedy, 2003). با توجه به مکانیزم‌های ارائه شده کاهش درجه پلیمریزاسیون در اثر افزایش دما و غلظت سدیم هیدروکسید معنی دار به نظر می‌رسد. در اثر تبدیل شدن ناخالصی‌ها به مواد محلول در آب، خارج شدن ناخالصی‌های لیتربا افزایش دما بیشتر شده و میزان کاهش وزنی افزایش خواهد یافت که در شکل ۶ نشان داده شده است (Subhedar & Gogate, 2014). افزایش درجه زردی در اثر افزایش غلظت سدیم هیدروکسید به علت خارج شدن بیشتر ناخالصی‌ها رنگی بوده است. به عبارت دیگر، درجه پلیمری آلفا سلولز استخراج شده توسط هر دو عامل دما و غلظت سدیم هیدروکسید تعیین می‌شود. درجه زردی محصول نهایی به غلظت سود مصرفی وابسته بوده و دمای پخت نیز میزان کاهش وزن را تعیین می‌کند. منظور از شرایط بهینه پخت، تولید آلفا سلولز با درجه پلیمری بالا و زردی کمتر با میزان کاهش وزن حداقل است. بنابراین در شرایط آزمایش شده، پخت بهینه لیاف در دمای 100°C و غلظت سود 10g/L می‌باشد.

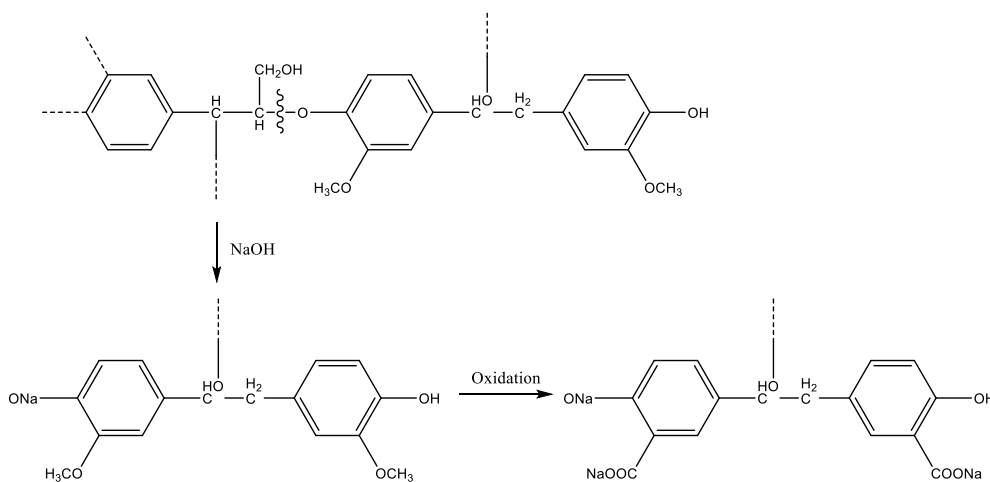
⁶ Nef-Isbell



شکل ۳. تشکیل اکسی سلولز و شکسته شدن پیوند (Yan et al., 2013)



شکل ۴. مکانیزم واکنش نف-ایسبل (Knill & Kennedy, 2003)



شکل ۵. هیدرولیز و اکسیداسیون لیگنین در شرایط قلیایی و در حضور اکسیژن محیط



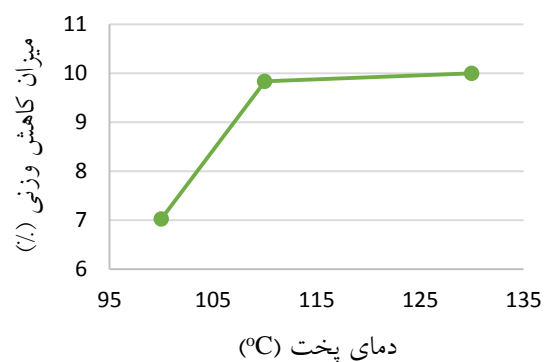
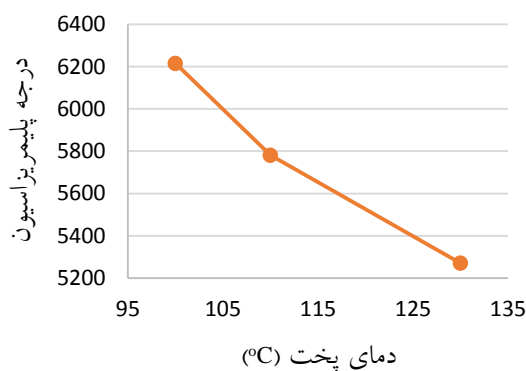
پخت با سدیم هیدروکسید / دی تیونیت سدیم

پخت با سدیم هیدروکسید و دی تیونیت سدیم طبق شرایط جدول ۴ انجام شد و درجه زردی، پلیمری و میزان کاهش وزنی محاسبه و نتایج آن در جدول ۳ گزارش شده است.

جدول ۳. پخت الیاف به روش سدیم هیدروکسید / دی تیونیت سدیم در شرایط مختلف

میزان کاهش وزن (%)			درجه پلیمریزاسیون			درجه زردی			NaOH (g/L)	Na ₂ S ₂ O ₄ (g/L)
۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C	۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C	۱۰۰°C	۱۱۰°C	۱۳۰°C		
۷/۱۳	۱۰/۱۷	۱۰/۶۳	۶۱۶۴	۵۵۰۲	۵۱۵۲	۲۲/۹۱	۲۷/۶۶	۲۵/۹۳	۲۰	۱۰
۷/۰۷	۱۰/۰۵	۱۰/۶۰	۶۲۲۶	۵۸۰۵	۵۲۹۰	۲۴/۷۰	۲۵/۴۸	۲۴/۷۵	۲۰	۲۰
۶/۸۷	۹/۲۸	۸/۷۶	۶۲۵۴	۶۰۳۴	۵۳۷۰	۲۳/۶۵	۲۱/۷۳	۲۱/۰۳	۲۰	۳۰

تحلیل واریانس دو طرفه به منظور بررسی اثر شرایط مختلف روی سه فاکتور اندازه گیری شده صورت گرفت. بر این اساس، غلظت دی تیونیت سدیم اثر قابل توجهی روی خواص آلفا سلولز تولیدی نداشته اما اثر معنادار بر میزان کاهش وزن و درجه پلیمریزاسیون داشته است (شکل ۷).



شکل ۶. نمودارهای مقایسه‌ای پخت با سدیم هیدروکسید / دی تیونیت سدیم در شرایط مختلف



به دلیل وجود سدیم هیدروکسید، افزایش دمای پخت، اکسید شدن زنجیرهای سلولزی را تسریع و درجه پلیمری را کاهش می‌دهد؛ همچنین نرخ تبدیل ناخالصی‌ها به مواد محلول را افزایش، و کاهش وزن بیشتری را ایجاد می‌کند. با در نظر گرفتن این موضوع، پخت با سدیم هیدروکسید و دی‌تیونیت سدیم، در دمای جوش نرمال مناسب نخواهد بود، شکل ۴ نشان می‌دهد که تفاوت زیادی در کاهش وزن الیاف بین 110°C و 130°C وجود ندارد و با توجه به کاهش درجه پلیمری با زیاد شدن دما، 110°C برای پخت مناسب می‌باشد. افزایش غلظت دی‌تیونیت سدیم تفاوت چندانی روی خواص نهایی محصول ندارد و پخت با غلظت دی‌تیونیت سدیم 10g/L مناسب به نظر می‌رسد. با توجه به نتایج جدول ۴ می‌توان گفت که افزایش غلظت دی‌تیونیت سدیم باعث افزایش درجه پلیمریزاسیون آلفا سلولز شده است. این پدیده به علت منشا احیا کننده دی‌تیونیت سدیم اتفاق می‌افتد. دی‌تیونیت سدیم از تشکیل اکسی سلولز جلوگیری کرده و لذا شکسته شدن پیوند سلولز انجام نمی‌شود، و در نهایت منجر به آلفا سلولز با درجه پلیمریزاسیون بالا می‌شود. از آن جایی که در روش پخت با سدیم هیدروکسید غلظت 10g/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده بود، می‌توان برای پخت دی‌تیونیت سدیم نیز از این غلظت استفاده کرد. لذا می‌توان گفت شرایط بهینه برای تولید آلفا سلولز با درجه پلیمریزاسیون بالا پخت در دمای 110°C در حمام با غلظت دی‌تیونیت سدیم و سدیم هیدروکسید 10g/L به مدت ۲ ساعت مناسب خواهد بود.

نتیجه گیری

در این تحقیق ابتدا به بررسی پخت آلفا سلولز در محیط قلیایی پرداخته شد. نتایج نشان داد که درجه پلیمریزاسیون، میزان کاهش وزن و درجه زردی سلولز با افزایش دما و غلظت هیدروکسید سدیم به ترتیب کاهش، افزایش و کاهش می‌یابند. برای کاهش درجه پلیمریزاسیون دو مکانیزم شکسته شدن اکسی سلولز در محیط قلیایی و مکانیزم نف-ایسبل ارائه شد. در مرحله بعد از یک احیا کننده به نام دی‌تیونیت سدیم برای جلوگیری از اکسید شدن سلولز استفاده شد. نتایج نشان داد استفاده از این احیا کننده باعث افزایش درجه پلیمریزاسیون سلولز تولید شده می‌شود. لذا می‌توان نتیجه گرفت که دی‌تیونیت سدیم از مکانیزم تشکیل اکسی سلولز جلوگیری کرده است.



منابع

1. Hsieh, Y. L. (2007). Chemical structure and properties of cotton. In S. Gordon & Y. L. Hsieh (Eds.), *Cotton: Science and technology*. Cambridge, England: Woodhead Publishing.
2. Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., & Wagenknecht, W. (1998). *Comprehensive Cellulose Chemistry* (Vol. 1): Wiley-VCH.
3. Knill, C. J., & Kennedy, J. F. (2003). Degradation of cellulose under alkaline conditions. *Carbohydrate Polymers*, 51(3), 281-300 .
4. Krassig, H. A. (1993). Cellulose: Structure, Accessibility and Reactivity. In M. B. Huglin (Ed.), *Polymer Monographs* (Vol. 11): Gordon and Breach Science Publication.
5. Nevell, T. P., & Zeronian, S. H. (1987). *Cellulose Chemistry and Its Applications*: Ellis Horwood.
6. Ott, E., Spurlin, H. M., & Graffline, M. W. (1954). *Cellulose and Cellulose Derivatives* (second ed. Vol. 1): Interscience.
7. Shore, J. (1995). *Cellulosics Dyeing*. Manchester, UK: Society of Dyers and Colourists.
8. Subhedar, P. B., & Gogate, P. R. (2014). Alkaline and ultrasound assisted alkaline pretreatment for intensification of delignification process from sustainable raw-material. *Ultrasonics sonochemistry*, 21(1), 216-225 .
9. Yan, J., Villarreal, N., & Xu, B. (2013). Characterization of Degradation of Cotton Cellulosic Fibers Through Near Infrared Spectroscopy. *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 902-909 .



A new method for the production of alpha-cellulose with high degree of polymerisation

Ahmad Hivechi¹, S. Hajir Bahrami^{1*}, Mokhtar Arami¹, Karimi Afzal²

1- Department of textile engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

2- Department of chemical and petroleum engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

* corresponding athour: hajirb@aut.ac.ir

Abstract

In this research we have proposed a new approach for the production of alpha-cellulose with higher degree of polymerisation (DP) and purity which has various applications in fiber production industries such as viscose rayon. Degree of polymerisation, yellowness and weight reduction studied to investigate the effect of curing parameters of lignocellulosic material on the final properties of alpha-cellulose. Curing performed at 100-130°C temperature range using 10-30g/L sodium hydroxide aqueous solution. Then we have studied the effect of 10-30g/L sodium dithionite solution as a reductive agent on the final properties of the alfa cellulose. Finally ANOVA statistical analysis stated that temperature and sodium hydroxide solution had significant effect on final properties of alpha-cellulose, also ANOVA showed that reductive agent has reduced yellowness and increased DP of alpha-cellulose. We have proposed curing of lignocellulosic biomass at 110° C for 2 hours using 10g/L sodium hydroxide and 10g/L sodium dithionite aqueous solution as an optimom condition for the production of high quality alpha-cellulose.