

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

محمد محکمی<sup>1</sup>، محمد طلائی پور<sup>2</sup>

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 ارائه 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، اسیدیته 2 نمونه به وسیله استیک اسید خنثی شده و 2 نمونه نیز بدون خنثی سازی اسیدیته 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

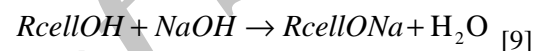
1- کارشناس ارشد صنایع چوب و کاغذ دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، نویسنده مسوول  
m62mohkami@ yahoo.co.in

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

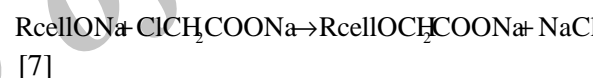
## مقدمه

کربوکسی متیل سلولز یا CMC<sup>1</sup> یک اتر سلولز می باشد [12،15] که از واکنش مونوکلرواستیک اسید، به صورت اسید یا نمک سدیم، با سلولز قلیایی به وجود می آید. برای تولید کربوکسی متیل سلولز 2 مرحله واکنش لازم می باشد: (1) مرحله ایجاد سلولز قلیایی (بازیفیکاسیون<sup>2</sup>) (2) مرحله ایجاد پیوند اتری (اتریفیکاسیون<sup>3</sup>) که در آن گروه کربوکسی متیل مونوکلرواستیک اسید جایگزین گروه هیدروکسیل انیدرو گلوکز می شود [7،9].

(الف)



(ب)



مرحله اول واکنش کربوکسی متیل دارشدن، شکل گیری سلولز قلیایی می باشد که قابلیت دسترسی مواد شیمیایی به الیاف را افزایش می دهد. زیاجیا<sup>4</sup> (2008) در یک مطالعه با استفاده از لجن کاغذسازی<sup>5</sup> سدیم کربوکسی متیل سلولز تولید کرد [16]. در این فرآیند او با استفاده از 3 مرحله پیش تیمار، بازیفیکاسیون و اتریفیکاسیون، کربوکسی متیل سلولز تولید کرد. محقق با استفاده از هیدروکلریک اسید مرحله پیش تیمار را اجرا کرده و با استفاده از سدیم هیدروکسید و سدیم کلرواستات به ترتیب مراحل بازیفیکاسیون و اتریفیکاسیون را اجرا کرد و در آخر با توجه به نتایج

طیف سنجی های FTIR<sup>6</sup> و XRD<sup>7</sup> چنین بیان کرد که درجه جانشینی<sup>8</sup> (DS) افزایش یافته و شاخص کریستالینته<sup>9</sup> کاهش یافته است. حیدرزاده<sup>10</sup> (2009) طی تحقیقات خود بیان کرد که آلفا سلولز را می توان به عنوان ماده خام برای تولید کربوکسی متیل سلولز به کار برد و الیاف سلولز را به مشتقات با ارزشی نظیر سلولز قلیایی و کربوکسی متیل سلولز تبدیل نمود که به طور آسان و با ارزش افزوده بیشتر قابل فروش است [9]. در این تحقیق با استفاده از الیاف لیتترینه و مواد شیمیایی مانند محلول سدیم هیدروکسید در واکنش های متوالی با مونوکلرواستیک اسید در شرایط مناسب کربوکسی متیل سلولز تهیه کرد. نتایج طیف سنجی FTIR و روش تیتراسیون نشان داد که با مصرف مونوکلرواستیک اسید و سدیم هیدروکسید می توان کربوکسی متیل سلولز با حداکثر درجه جانشینی تولید کرد. لو<sup>11</sup> (2006) طی تحقیقی با به کار بردن الکل ایزوپروپانول، سدیم هیدروکسید و مونوکلرواستیک اسید، خمیر کرافت را مورد تیمار قرار داد [12] او بیان کرد که با این تیمار می توان کربوکسی متیل سلولز با درجه جانشینی بالا تولید کرد. جاردبی<sup>12</sup> (2005) طی مطالعات خود از 4 نمونه مختلف خمیر سولفیت سوزنی برگ برای ساخت کربوکسی متیل سلولز استفاده نمود [10]. در این تحقیق الیاف کربوکسی متیل دار شده و ویژگی الیاف تیمار نشده (الیافی که با مواد به کار رفته جهت انجام تیمار

<sup>6</sup> Fourier-Transform InfraRed

<sup>7</sup> X Ray Diffraction

<sup>8</sup> Degree of Substitution

<sup>9</sup> Crystallinity

<sup>10</sup> Heydarzadeh

<sup>11</sup> Luo

<sup>12</sup> Jardeby

<sup>1</sup> Carboxymethyl cellulose

<sup>2</sup> Basification

<sup>3</sup> Etherification

<sup>4</sup> Xiaojia

<sup>5</sup> 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  $80 \text{ gr/m}^2$  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 باقی مانده 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 گراها<sup>1</sup> (2005) برای تولید کربوکسی‌متیل سلولز از الیاف سلولزی ساقه درخت موز استفاده نمود و نمونه‌های تولیدشده را بوسیله طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس مورد بررسی قرار داد [3]. نتایج تحقیقات وی نشان داد که در محصول تولیدشده شاخص کریستالینیته 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

<sup>1</sup> Adinugraha

سلولز و برای تعیین شاخص کریستالینته<sup>8</sup> و اندازه کریستالینته<sup>9</sup> 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 رچ<sup>10</sup> 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 رزولوشن<sup>11</sup> 4، آزمون طیف-سنجی فروسرخ در دامنه طول موج<sup>-1</sup> 400 تا 4000، 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 دیفراکسیون<sup>12</sup> 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.

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

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

<sup>8</sup> degree of crystallinity

<sup>9</sup> size of crystallite

<sup>10</sup> Retsch

<sup>11</sup> Resolution

<sup>12</sup> diffraction intensity data

شد، سپس به ازاء هر گرم خمیر خشک، 26 میلی-لیتر محلول ایزوپروپانول<sup>1</sup> (ISP) با خلوص 99/5%، 60 درصد محلول (50 درصد) سدیم هیدروکسید<sup>2</sup> (NaOH) با خلوص 98% و در آخر 110 درصد مونوکلرواستیک اسید<sup>3</sup> (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 معمولی<sup>4</sup> 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 اسید<sup>5</sup> (AA) با خلوص 98% (رومیل، انگلیس)<sup>6</sup> 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، آلمان<sup>7</sup> 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

<sup>1</sup> Isopropanol

<sup>2</sup> Sodium hydroxide

<sup>3</sup> Monochloroacetic acid

<sup>4</sup> memmert oven

<sup>5</sup> Acetic acid glacial

<sup>6</sup> Romil-SA, England

<sup>7</sup> Merck, Germany

تیمار) مشاهده می‌شود، در این طیف طول موج کوتاه  $1632 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر وجود مقدار کمی گروه عاملی کربوکسیل در الیاف می‌باشد. در شکل 2 طیف مربوط به نمونه کربوکسی‌متیل سلولز شاهد طیف‌های  $1636 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1437 \text{ cm}^{-1}$  و  $1330 \text{ cm}^{-1}$  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  $1580 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1415 \text{ cm}^{-1}$  و  $1335 \text{ cm}^{-1}$  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  $1607 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1422 \text{ cm}^{-1}$  و  $1314 \text{ cm}^{-1}$  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  $1614 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1429 \text{ cm}^{-1}$  و  $1326 \text{ cm}^{-1}$  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  $1611 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1434 \text{ cm}^{-1}$  و  $1327 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر شده‌اند.

$I_{002}$  شدت جذب در نزدیکی ناحیه  $2\theta/5$  درجه و  $I_{am}$  کمترین شدت جذب در نزدیکی ناحیه 18 درجه می‌باشد.

اندازه متوسط کریستال به وسیله فرمول شرر<sup>1</sup>، معادله (2) محاسبه شد. این روش بر اساس پهنای الگوی دیفراکسیون<sup>2</sup> 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  $0.84$ ،  $\lambda$  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  $2\theta$  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 آلدریج<sup>5</sup> آمریکا طیف سنجی به عمل آمد (شکل 2). در شکل 1 طیف مربوط به نمونه خمیر شاهد (بدون هیچ‌گونه

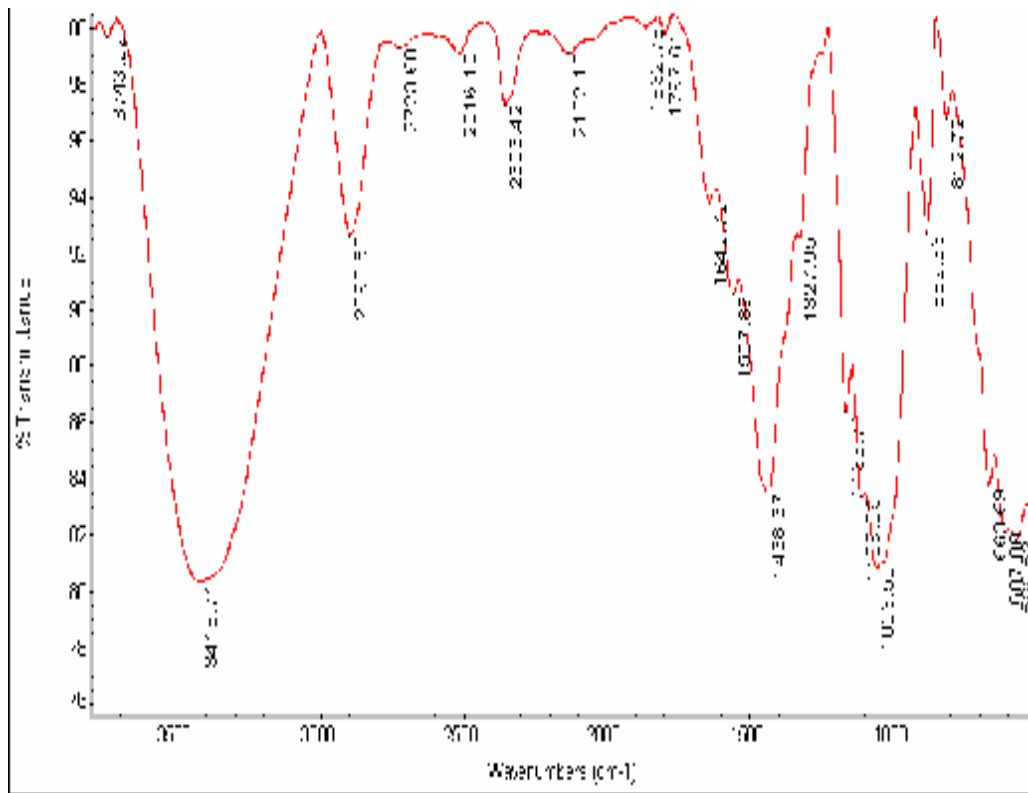
<sup>1</sup> Scherrer equation

<sup>2</sup> width of the diffraction patterns

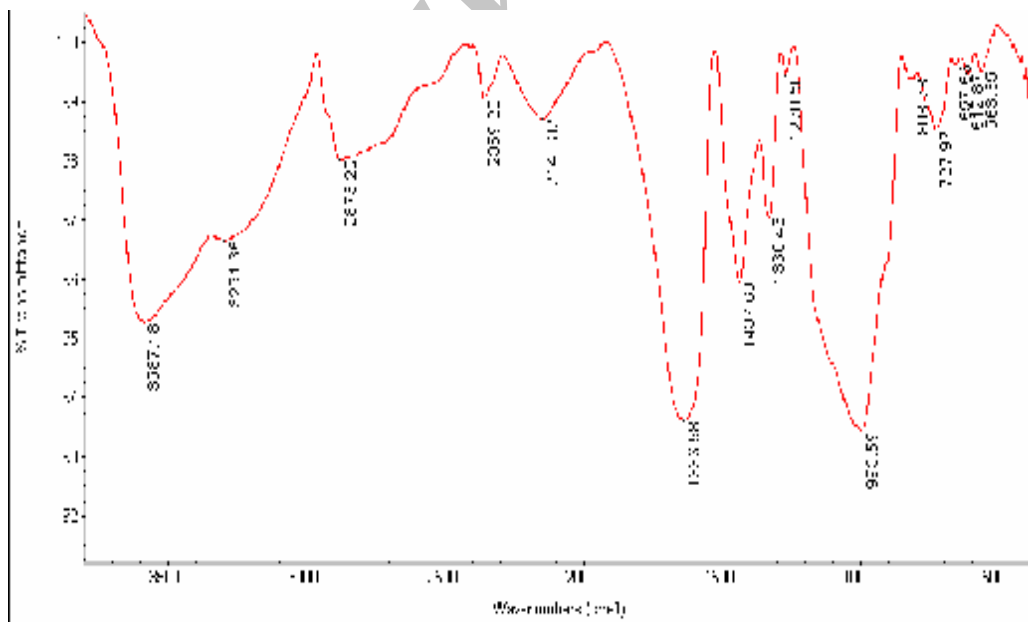
<sup>3</sup> Broadening

<sup>4</sup> full width half maximum

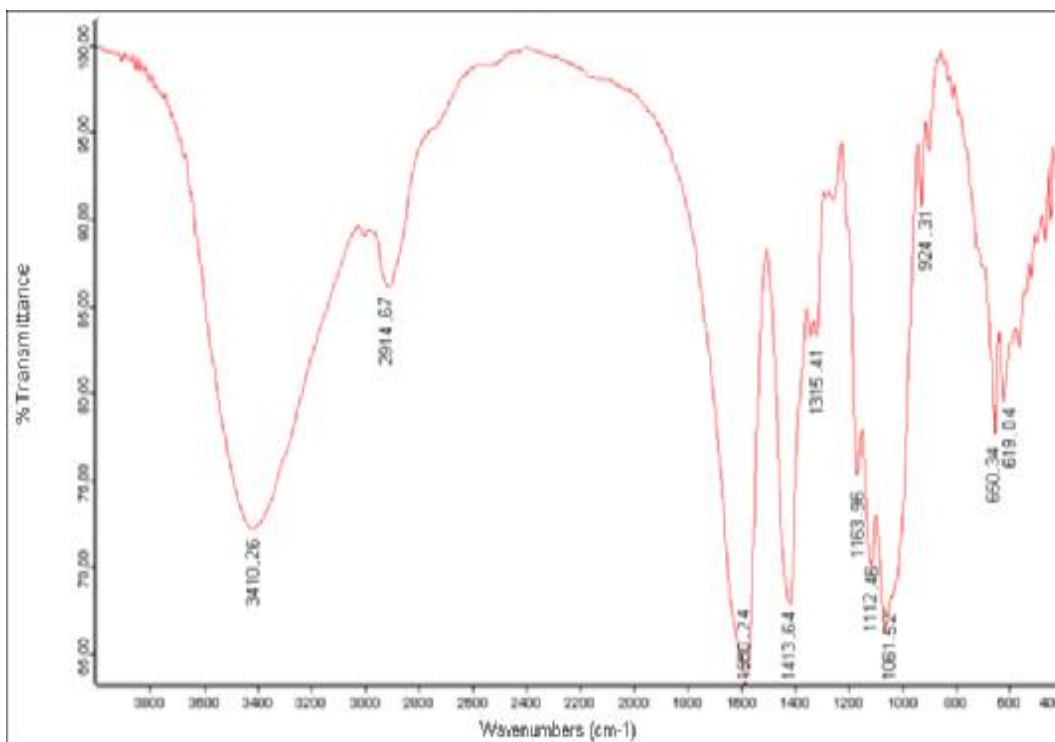
<sup>5</sup> Aldrich



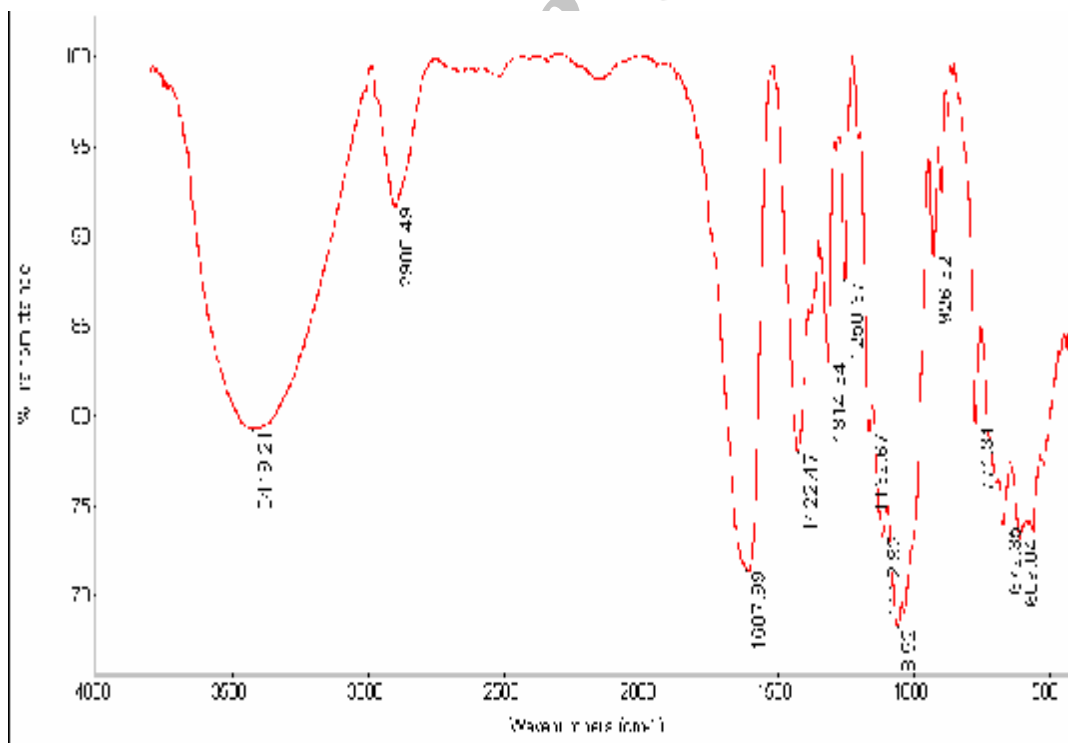
شکل ۱- طیف FT-IR نمونه خمیر شاهد



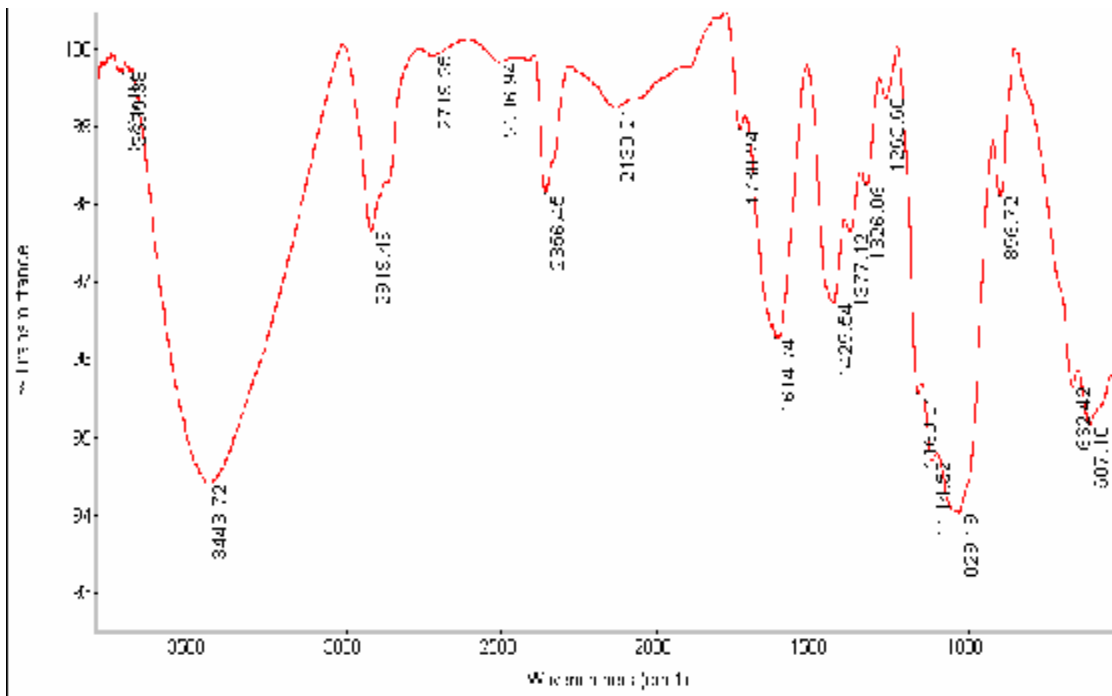
شکل ۲- طیف FT-IR نمونه CMC شاهد



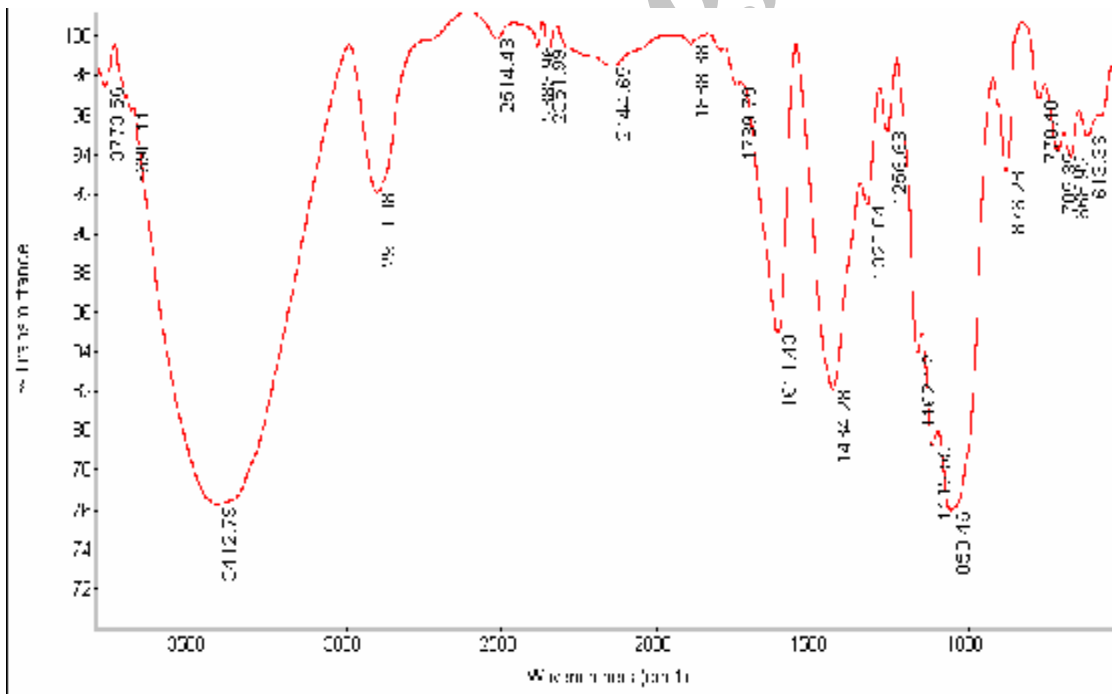
شکل 3- طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH خنثی



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

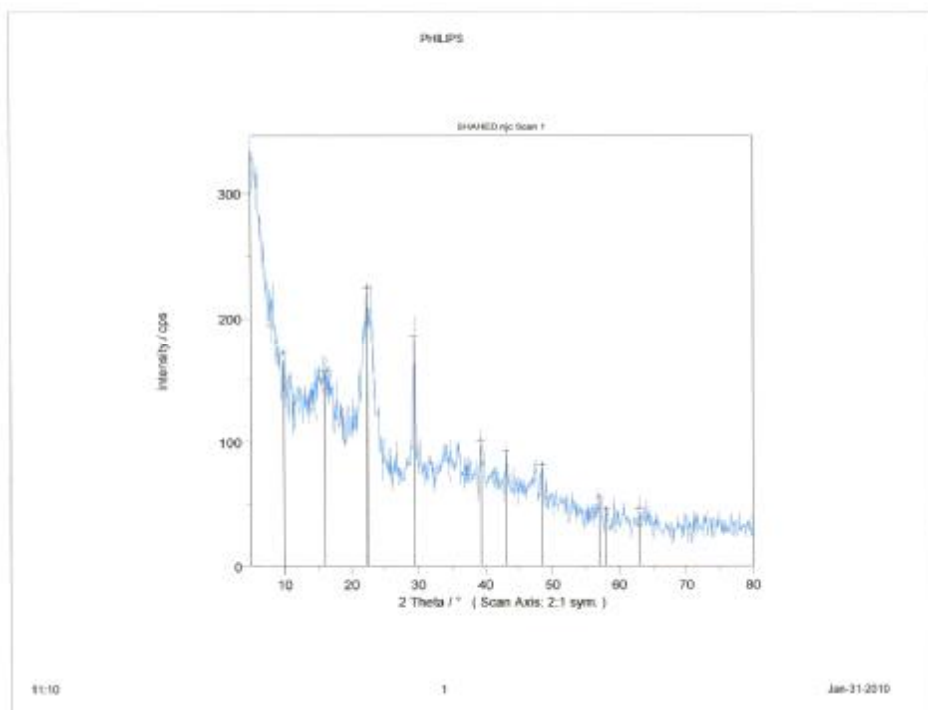


شکل 5- طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH خنثی

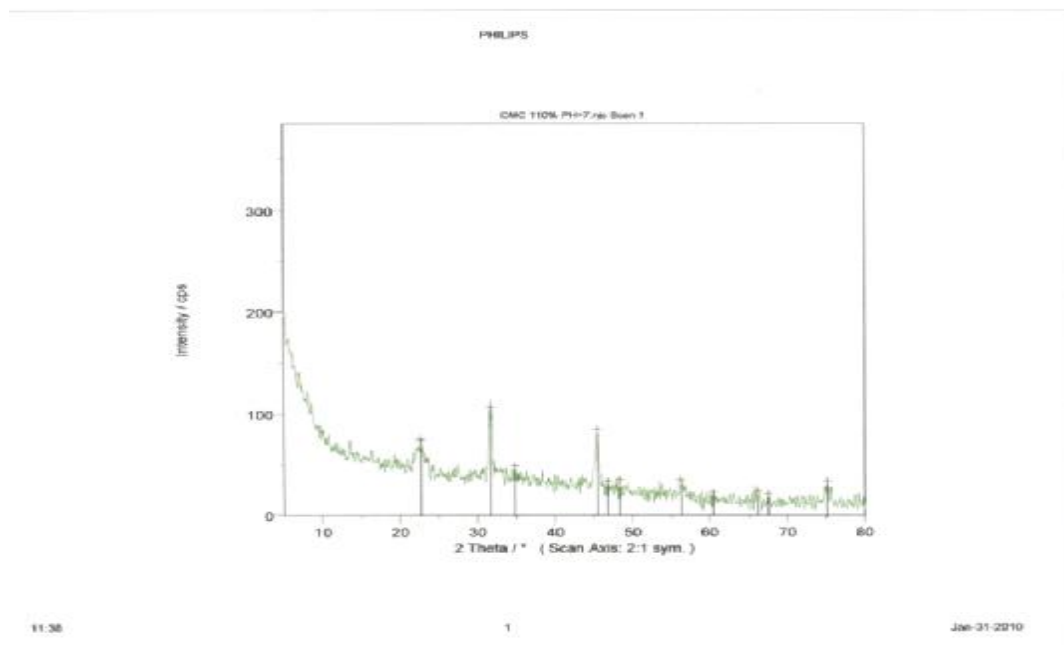


شکل 6 - طیف FT-IR نمونه خمیر تیمار شده با 46% MCA و 25% NaOH با pH قلیایی

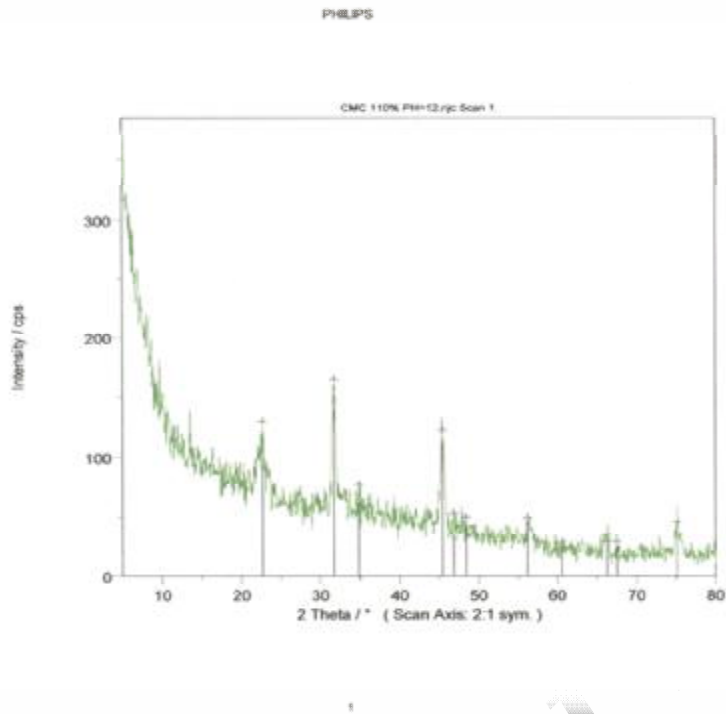




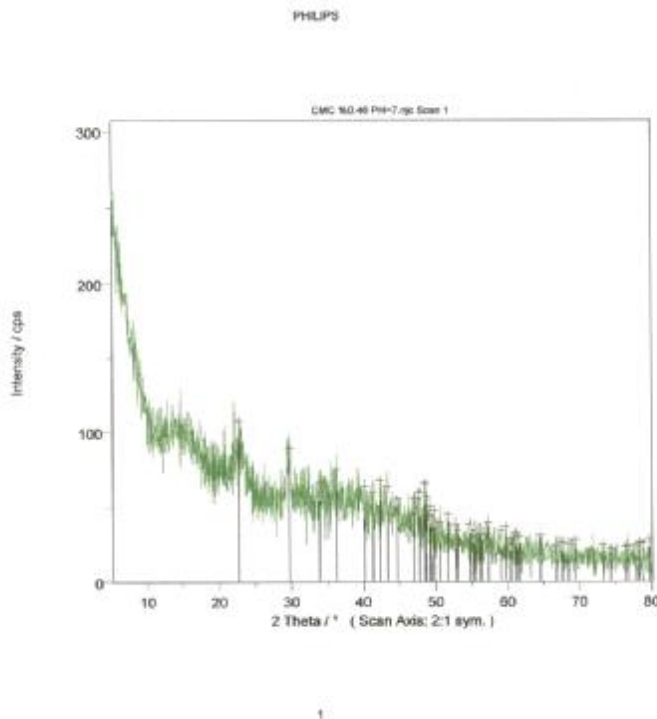
شکل 7- طیف XRD نمونه خمیر شاهد



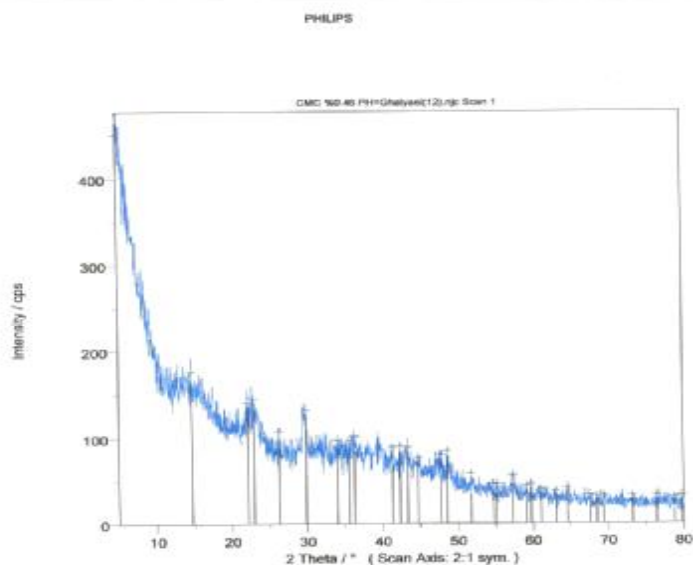
شکل 8- طیف XRD نمونه خمیر تیمار شده با 110% MCA و 60% NaOH با pH خنثی



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 <sup>a</sup> Natural pH	47	5/6
CMC <sup>a</sup>	39	4/1
CMC <sup>b</sup> Natural pH	27	3/6
CMC <sup>b</sup>	21	2/5

Blank خمیر تیمار نشده (شاهد)

CMC<sup>a</sup> Natural pH خمیر تیمار شده (PH خنثی) 110% MCA 60% NaOH

CMC<sup>a</sup> خمیر تیمار شده (PH قلیایی) 110% MCA 60% NaOH

CMC<sup>b</sup> Natural pH خمیر تیمار شده (PH خنثی) 46% MCA 25% NaOH

CMC<sup>b</sup> 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  $3407 \text{ cm}^{-1}$  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 پیوندهیدروژنی 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، پیک‌های<sup>1</sup> موجود در طول موج‌های  $2100 \text{ cm}^{-1}$  تا  $2400 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ناخالصی‌ها، آلاینده‌ها یا ترکیب آنها با آب می- باشد. همچنین پیک‌های  $2900 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3100 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی پیوند کربن- هیدروژن (C-H) و پیک‌های پهن در محدوده طول موج  $3200 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  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  $1530 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1710 \text{ cm}^{-1}$ ، C=O در محدوده‌ی عدد موج  $1600 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1950 \text{ cm}^{-1}$  و CO-CH<sub>2</sub> در محدوده‌ی عدد موج  $1400 \text{ cm}^{-1}$  تا  $1430 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر شده‌اند [1]. حیدرزاده<sup>2</sup> (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  $1618 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1426 \text{ cm}^{-1}$  و  $1300 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر شده- اند [9]. ادینوگراها<sup>3</sup> (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  $1620 \text{ cm}^{-1}$  و  $1423 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر وجود دو گروه عملکردی مختلف در CMC می‌باشند [3]. بیسوال<sup>4</sup> (2004) در بررسی ویژگی‌های کوپلیمر پلی آکریلامید و کربوکسی متیل سلولز بیان کرد که طول موج  $1603 \text{ cm}^{-1}$  نمایانگر وجود کربوکسیل و طول موج‌های  $1423 \text{ cm}^{-1}$  و  $1325 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر وجود گروه‌های عاملی متیل و هیدروکسیل

<sup>2</sup> Heydarzadeh

<sup>3</sup> Adinugraha

<sup>4</sup> Biswal

<sup>1</sup> 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]. نادا<sup>4</sup> (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]. گوموسکایا<sup>5</sup> (2003) در بررسی ساختار کریستالی الیاف پنبه تحت شرایط تیمارهای مختلف بیان کرد که در اثر مصرف سدیم هیدروکسید (سودا) شاخص کریستالینیته افزایش یافته‌است، 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]. روول<sup>6</sup> (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 یافته‌است [14]. ادینوگراها<sup>7</sup> در سال 2005 در مطالعه تولید کربوکسی‌متیل-

می‌باشند [4]. فلر<sup>1</sup> (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  $3383\text{ cm}^{-1}$ ،  $2924\text{ cm}^{-1}$ ،  $2892\text{ cm}^{-1}$ ،  $1600\text{ cm}^{-1}$ ،  $1418\text{ cm}^{-1}$ ،  $1327\text{ cm}^{-1}$ ،  $1376\text{ cm}^{-1}$ ،  $1155\text{ cm}^{-1}$  و  $1113\text{ cm}^{-1}$  و  $1066\text{ cm}^{-1}$  نمایانگر شده‌اند [6]. نادا<sup>2</sup> (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  $3400\text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته‌است [13]. در پایان از طیف سنجی‌های 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 بوده‌است 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 شده‌است.

#### طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس

میر شکرایی (1381) بیان کرد که الیاف سلولزی در محلول 12 تا 18% سدیم هیدروکسید مرسریزه<sup>3</sup> می‌شوند و سلولز اولیه (سلولز I) به

<sup>4</sup> NADA

<sup>5</sup> Gumuskaya

<sup>6</sup> Revol

<sup>7</sup> Adinugraha

<sup>1</sup> Feller

<sup>2</sup> NADA

<sup>3</sup> 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% مونوکلو 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 جانمایی 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 جانمایی 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.

Archive of SID