

بررسی اثر تیمار متیل دار کردن بر رفتار نوری لیگنین کرافت از طریق شبیه سازی کاغذهای لیگنین دار

اصغر تابعی

- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد آستارا، پست الکترونیک: Tabei_asr@yahoo.com

تاریخ دریافت: فروردین ۱۳۹۴ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۵

چکیده

در این تحقیق تغییرات رفتار نوری لیگنین کرافت صنوبر (*Populu alba*)، پیش و پس از متیل دار کردن با دی متیل سولفات با استفاده از فنون اندازه گیری تغییرات شاخص های نوری (روشنی، K/S ، S ، K و عدد تغییر رنگ) کاغذ آغشته به لیگنین بر اثر کهنه سازی نوری تسریع شده، مورد مطالعه قرار گرفت. تغییرات ساختاری ایجاد شده در لیگنین بر اثر تیمار متیل دار کردن، با استفاده از طیف سنجی FT-IR پیگیری و تا حد ممکن تعیین شد. نتایج حاصل نشان داد با انجام تیمار متیل دار کردن لیگنین، در کاغذهای آغشته به لیگنین متیل دار شده در مقایسه با نوع متیل دار نشده آن، میزان روشنی افزایش یافت و عدد تغییر رنگ کوچک تر شد. در طول زمان پرتو دهی نیز، در کاغذهای آغشته به لیگنین متیل دار شده مقاومت در برابر واکنش های تحریک نوری بیشتر شد، به طوری که حتی در آنها پدیده شگفت انگیز رنگ بری نوری نیز اتفاق افتاد؛ بنابراین مشخص شد که متیل دار شدن، با ممانعت از تشکیل ساختارهای کینونی در لیگنین، بر ثبات شاخص های نوری کاغذهای لیگنین دار در شرایط کهنه سازی نوری می افزاید.

واژه های کلیدی: لیگنین کرافت، متیل دار کردن، کهنه سازی نوری، شاخص های نوری، کاغذهای لیگنین دار.

مقدمه

افزایش تولید و بهره برداری کارآمد از محصولات لیگنوسلولزی، موضوعاتی هستند که هم در صنعت و هم در جامعه از اهمیت خاصی برخوردارند (Paulsson & Parkas, 2012). خمیرهای کاغذ حاوی لیگنین، خمیرهای مکانیکی پربازده و خمیرهای شیمیایی - مکانیکی در مقایسه با خمیرهای شیمیایی مزایایی دارند که از جمله این مزایا می توان به بهره برداری کارآمد از منابع الیاف بکر قابل دسترس و همچنین امکان تولید خمیرهایی با ترکیبی منحصر به فرد از پراکندگی نور، حجم ویژه و ویژگی های مقاومتی اشاره کرد که چنین خمیرهایی امکان تولید کاغذهای چاپ و تحریر با کیفیت بالا و با جرم پایه کم را با

هزینه های پایین به دست می دهند (Heikkurinen, 2009). مشکلات عمده و حل نشده مربوط به خمیرهای ذکر شده، مصرف انرژی الکتریکی پالایشی مورد نیاز نسبتاً زیاد برای جداسازی الیاف و افزایش ویژگی های آنها و همچنین درجه روشنی کم و پایداری رنگی کم آنها در اثر قرار گرفتن در معرض نور محیط های باز و سربو شده، می باشد. پایداری رنگی پایین این نوع خمیرها، مانع استفاده از آنها، به عنوان ترکیب مهم الیاف در ساخت محصولات کاغذی با طول عمر زیاد و با کیفیت بالا می شود؛ بنابراین، خمیرهای مکانیکی و شیمیایی - مکانیکی، در حال حاضر در تولید کاغذهای

در به ثمر رسیدن این واکنش‌ها یک عامل بسیار مهم و اساسی می‌باشد. البته اکسیداسیون رادیکال‌های فنوکسی در حضور اکسیژن حالت پایه به‌عنوان یک مسیر کلیدی درگیر در پدیده تغییر رنگ لیگنین می‌باشد، به‌طوری‌که این رادیکال‌ها به آسانی به ترکیبات رنگی از نوع کینونی^۸ در ساختار لیگنین اکسید می‌شوند (Heinter, 1993). بنا به تحقیقات انجام‌شده رادیکال‌های فنوکسی^۹ می‌توانند از طریق انواعی از مسیرهای واکنشی تشکیل شوند که از جمله این مسیرها می‌توان به جذب مستقیم نور فرابنفش نزدیک، به‌وسیله گروه‌های فنولی آزاد، جذب هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل فنولی به‌وسیله گروه‌های کربونیل تحریک شده (Kringstad & Lin, 1970)، شکافت حاصل از تحریک نوری فناسیل آریل اترها (Gierer & Lin, 1972) و مسیر رادیکال کتیل اشاره کرد که مسیر رادیکال کتیل شامل شکست آریل گلیسرول - - 0 - 4 - آریل اترها بوده و در میان مسیرهای ذکر شده، مهمترین مسیر تخریب نوری منجر به تشکیل رادیکال‌های فنوکسی می‌باشد (Schmidt & Heinter, 1993).

روش‌های منع نورزردی^{۱۰} مواد محتوای لیگنین به دو دسته طبقه‌بندی می‌شوند. دسته اول شامل اصلاح شیمیایی گروه‌های عاملی فعال موجود در ساختار لیگنین می‌باشد که با این عمل، واکنش‌های پایه رادیکالی اولیه و ثانویه منجر به تشکیل ترکیبات رنگ‌ساز متوقف می‌شود که از آن جمله می‌توان به احیای گروه‌های کربونیل لیگنین (Francis et al., 1991)، آلکیل‌دار کردن^{۱۱} (متیل‌دار کردن^{۱۲} یا استیل‌دار کردن^{۱۳}) گروه‌های هیدروکسیل فنولی لیگنین (Leary, 1968) و هیدروژنه کردن کاتالیزوری حلقه‌های آروماتیکی لیگنین (Hu & James, 2000) اشاره کرد. دسته دوم شامل استفاده از افزودنی‌های شیمیایی به‌کار برده شده در چوب یا

گرافیکی با طول عمر کم، مانند کاغذ روزنامه و کاغذهای پوشش‌دار و بدون پوشش مجلات استفاده می‌شوند (Paulsson & Parkas, 2012). مسائل مربوط به تغییر رنگ^۱ حاصل از تحریک نوری^۲ کاغذهای حاوی لیگنین، از اواسط قرن بیستم به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و هم‌اکنون نیز یکی از چالش‌های بسیار مهم در مطالعات مربوط به شیمی چوب می‌باشد. وارونگی روشنی^۳ یا وارونگی رنگی که تحت عنوانهایی مانند زردی^۴، تغییررنگ یا کهنگی^۵ محصولات کاغذی نیز مشهور می‌باشد، می‌تواند به‌وسیله عوامل متعددی مانند نور، حرارت (Paulsson & Ragauskas, 1998) و یا حتی آلودگی هوا (Adelstein et al., 2003) ایجاد شود که البته نقش نور در این میان بسیار برجسته‌تر می‌باشد. به‌طورکلی لیگنین یک جاذب نور قوی می‌باشد که در نتیجه جذب نور به‌وسیله گروه‌های رنگ‌ساز^۶ آن، این ماده به‌وسیله نور ماورای بنفش و مرئی تخریب‌شده و به‌مرور زمان بر اثر واکنش‌های فتوشیمیایی، دچار تجزیه نوری می‌گردد که در اثر این تخریب و تجزیه، تغییررنگ مواد لیگنوسولوزی از همان ابتدا به آسانی قابل مشاهده است (George et al., 2005)؛ بنابراین می‌توان گفت که لیگنین برای واکنش‌های فتوشیمیایی بسیار مستعد بوده و در اثر پرتودهی، تغییرات ساختاری زیادی در آن روی می‌دهد که منجر به تشکیل گروه‌های رنگ‌ساز می‌شود. طی سال‌های اخیر، تلاش‌های زیادی برای روشن کردن سازوکار پدیده تغییررنگ لیگنین برای جلوگیری و یا حداقل به تعویق انداختن آن انجام شده است. بر اساس تحقیقات انجام‌شده گروه‌های - کربونیل، گروه‌های هیدروکسیل فنولی و حتی گروه‌های - هیدروکسیل از گروه‌های عاملی اساسی در توالی واکنش‌های تغییررنگ لیگنین می‌باشند (Chang et al., 2006). البته ناگفته نماند که حضور اکسیژن حالت پایه^۷

-
- 8- Quinone
 - 9- Phenoxy radical
 - 10- Photoyellowing
 - 11- Alkylation
 - 12- Methylation
 - 13- Acetylation

-
- 1- Discoloration
 - 2- Light induced
 - 3- Brightness (Color) reversion
 - 4- Yellowing
 - 5- Aging
 - 6- Chromophore
 - 7- Triplet Oxygen

در بررسی تأثیر متیلاسیون بر روی تغییررنگ چندسازه‌های چوب پلاستیک هوازده، نتایج به‌دست آمده نشان داد که تیمار متیلاسیون می‌تواند در کوتاه‌مدت تغییررنگ ناشی از هوازده را کاهش دهد. همچنین با طیف‌سنجی FT-IR مشخص شد این تیمار در کوتاه‌مدت تا حدی لیگنین آرد چوب تخته‌ها را در مقابل فرسایش نوری حفاظت می‌کند، اما در بلندمدت این تیمار تأثیری در فرسایش سطحی نداشته اما تا حدودی عمق نفوذ هوازده را کاهش می‌دهد (Darabi, 2010).

در مطالعه تأثیر تغییرات ساختاری لیگنین‌های قلبایی بر اثر واکنش‌های کاهشی و متیل‌دار شدن بر شاخص‌های نوری کاغذهای لیگنین‌دار، مشخص شد که متیل‌دار کردن لیگنین، به دلیل ممانعت از تشکیل ساختارهای کینونی در آن، بر ثبات شاخص‌های نوری کاغذهای لیگنین‌دار در شرایط کهنه سازی حرارتی می‌افزاید (Mirshokraie, 2011).

در بررسی متیل‌دار کردن لیگنین کرافت سوزنی‌برگان به کمک دی‌متیل‌کربنات، از طریق طیف‌سنجی‌های NMR و FT-IR، مشخص شد که هم‌زمان با متیل‌دار شدن گروه‌های هیدروکسیل فنولی لیگنین، گروه‌های هیدروکسیل آلیفاتیک آن نیز کاهش می‌یابد و متیل‌دار کردن لیگنین منجر به پایداری حرارتی لیگنین می‌گردد (Sen et al., 2015).

مطالعاتی که توسط محققان دیگر در این مورد انجام شده است، بیشتر بر روی پایداری نوری^۳ حاصل از آلکیل‌دار کردن (متیل‌دار کردن و به‌ویژه استیل‌دار کردن) کاغذهای لیگنین‌دار، ترکیبات مدل لیگنین و لیگنین‌های استخراج شده از خمیرهای کاغذ و به‌ویژه بر روی گونه‌های سوزنی‌برگ بوده است. در این مطالعه، لیگنین بطور مستقیم از مایع سیاه حاصل از فرایند پخت کرافت گونه صنوبر، مطابق روش‌های پیشنهاد شده در منابع جداسازی گردید و عمل متیل‌دار کردن بر روی بخشی از آن انجام شد. پس از انتقال لیگنین خالص و متیل‌دار شده بر روی یک زمینه سلولزی تقریباً خالص (کاغذهای صافی واتمن^۴) و پرتودهی^۱ آنها در زمان‌های

کاغذهای حاوی لیگنین به‌منظور بلوکه کردن نور ماورای بنفش با استفاده از ترکیب‌های جاذب نور ماورای بنفش یا به‌عبارت‌دیگر رفع رادیکال‌های آزاد فنوکسی با استفاده از ترکیب‌های دهنده هیدروژن می‌باشد (Beaton & Argyropoulos, 2001).

در مطالعه اثر متیل‌دار کردن بر نورزدی خمیرهای مکانیکی و خمیرهای پربازده، نتیجه گرفته شد که متیل‌دار کردن مانع نورزدی این خمیرها می‌شود اما بر تشکیل رنگ‌سازها در طول نورزدی اثری ندارد (Schmidt and Heinter, 1991).

در بررسی اصلاح شیمیایی خمیرکاغذهای پر لیگنین، پس از استیل‌دار کردن خمیرهای کاغذ مکانیکی شیمیایی - گرمایی رنگبری شده (BCTMP) گونه‌های نوئل و صنوبر لرزان، کاغذهای ساخته شده از این خمیرهای کاغذ شاهد و استیل‌دار شده، تحت پرتودهی منبع نور مرئی - فرابنفش قرار گرفتند. مطابق نتایج به‌دست آمده، زمانی که کاغذهای حاصل از خمیرهای تیمار نشده در معرض این منبع نوری قرار گرفتند به تدریج و به‌ویژه در زمان‌های اولیه پرتودهی، پدیده نورزدی یا تغییررنگ در آنها ایجاد شد. همچنین با بررسی شاخص‌های نوری کاغذهای تهیه شده از خمیرهای استیل‌دار شده، مشخص شد که در این کاغذها نه تنها هیچ کاهش روشنی اتفاق نیفتاده، بلکه حتی در آنها رنگ‌بری نوری^۱ نیز تا حدی رخ داده است (Paulsson & Ragauskas, 2000).

در بررسی رفتار نوری لیگنین‌های کرافت و دیوکسان و شکل استیل‌دار شده آنها در گونه صنوبر، مشاهده شد که با انجام تیمار استیل‌دار کردن لیگنین‌ها، در کاغذهای آغشته به لیگنین‌های استیل‌دار شده در مقایسه با نوع استیل‌دار نشده آنها، میزان روشنی افزایش یافت و عدد تغییررنگ^۲ کوچک‌تر شد. در طول زمان نیز در نمونه‌های آغشته به لیگنین‌های استیل‌دار شده، مقاومت در برابر واکنش‌های تحریک نوری نسبت به نمونه‌های تیمار نشده، بیشتر شد. حتی در نوع استیل‌دار شده، پدیده رنگ‌بری نوری نیز اتفاق افتاد (Tabei et al., 2008).

3- Photostability
 4- Whattman

1- Photobleaching
 2- Post-color number

شد. دوباره بر روی لیگنینی که در تیوپ سانتریفیوژ باقی مانده بود آب مقطر ریخته شد و پس از مخلوط کردن آن با لیگنین، دوباره عمل سانتریفیوژ انجام شد. این عمل چندین بار تکرار گردید تا اینکه pH محلول به بالای ۵ رسید. پس از آن، به کمک صافی بوختر متصل به پمپ خلأ، لیگنین صاف گردید و بر روی کاغذ صافی و نیز برای تخلیص هرچه بیشتر آن، کاغذ صافی مذکور در داخل ظرف حاوی اتانول انداخته شد. بدین ترتیب لیگنین در اتانول حل گردید و ناخالصی‌های آن بر روی کاغذ صافی باقی ماند. پس از اطمینان از حل شدن کامل لیگنین در اتانول، کاغذ صافی که ناخالصی‌هایی را به همراه داشت با احتیاط بیرون کشیده شد. با تبخیر اتانول توسط دستگاه روتاری تبخیر در فشار کم و دمای حدود ۴۰ درجه سانتی‌گراد، لیگنین باقی مانده جمع‌آوری و در دسیکاتور خلأ در حضور مواد رطوبت‌گیر خشک گردید.

متیل‌دار کردن

متیل‌دار کردن لیگنین در یک محیط قلیایی و به‌وسیله دی‌متیل سولفات (DMS)، براساس روش‌های موجود در منابع به‌شرح زیر انجام شد (Schmidt & Heinter, 1991). ۱ گرم از لیگنین کرافت خالص‌سازی شده در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل گردید. سپس به محلول حاصل ۲/۵ میلی‌لیتر سود ۲ نرمال افزوده شد. ۷/۵ میلی‌لیتر دی‌متیل سولفات با درصد خلوص ۲۳/۲ و غلظت ۲/۳۲ مولار به‌صورت قطره‌قطره در طی ۲۵ دقیقه به مخلوط در حال هم‌خوردن اضافه گردید. درب بالن محتوای مواد فوق پس از فلش کردن فضای داخلی آن به کمک گاز بی‌اثر نیتروژن، محکم بسته شد. بالن فوق بعد بر روی لرزاننده آزمایشگاهی قرار داده شد تا محتویات آن به مدت ۲۴ ساعت و در دمای محیط به هم زده شود. پس از اتمام زمان مذکور، بر روی محتویات بالن، به‌صورت تدریجی محلول اسید کلریدریک اضافه شد تا pH محلول به حدود ۲ تا ۳ برسد. در این شرایط لیگنین متیل‌دار شده رسوب کرد. با استفاده از کاغذ صافی مناسب رسوب جمع‌آوری شد و تا رسیدن به pH خنثی، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد.

مختلف، رفتار نوری آنها با تعیین میزان روشنی، ضرایب جذب^۱ و پخش نور^۲ و محاسبه عدد تغییررنگ با استفاده از رابطه کوبلکا - مانک^۴ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

نمونه چوب مورد نظر در این تحقیق، چوب صنوبر (*Populus alba*) بود که به‌صورت خرده چوب از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق دارای کیفیت آزمایشگاهی و از محصولات شرکت Merck بودند. طیف‌سنج FT-IR مورد استفاده، دستگاه Bomem مدل ۱۰۰MB بود. همچنین برای اندازه‌گیری شاخص‌های نوری کاغذهای مورد آزمایش از دستگاه سنجشگر نوری Technibrite مدل Micro TB - 1C استفاده شد.

تهیه لیگنین کرافت

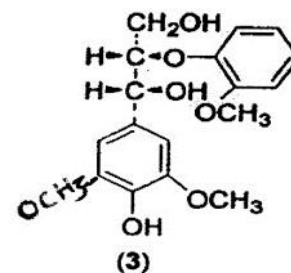
خرده چوب‌ها در شرایط پخت کرافت با سولفیدیت ۲۵٪، قلیایی فعال ۱۸٪، دمای ۱۷۰°C، نسبت مایع پخت به چوب ۷ به ۱ و به مدت ۳ ساعت توسط دیگ پخت آزمایشگاهی مرکز آموزش و تحقیقات کارخانه چوب و کاغذ مازندران به خمیر تبدیل شدند و پس از اتمام زمان پخت، مایع سیاه حاصل برای جداسازی لیگنین جمع‌آوری شد. pH مایع سیاه پخت توسط pH متر ۱۲/۷ تعیین گردید. به‌منظور جداسازی لیگنین کرافت از مایع سیاه پخت، از روش‌های موجود در منابع استفاده شد (Landquist, 1992; Mohammad Ibrahim et al., 2004). به این منظور مایع سیاه به‌دست آمده به‌وسیله اسیدسولفوریک ۲۰٪ به آرامی اسیدی شد تا pH به حدود ۲ برسد. بدین ترتیب لیگنین به همراه ناخالصی‌ها رسوب کرد. برای جداسازی فاز مایع از فاز جامد عمل سانتریفیوژ انجام شد و پس از این عمل به آرامی فاز مایع که در بالای فاز جامد قرار گرفته بود سرریز

- 1- Irradiation
- 2- Light absorbtion coefficient
- 3- Light scattering coefficient
- 4- Kubleka-Munk theory

سپس لیگنین متیل‌دار شده، جمع‌آوری و در دسیکاتور خلأ در حضور مواد رطوبت‌گیر خشک گردید.

آغشته‌سازی کاغذهای واتمن به انواع لیگنین‌ها

آغشته‌سازی کاغذهای صافی واتمن شماره ۱ (به‌عنوان یک زمینه سلولزی خالص) به لیگنین برای هر مورد از نمونه‌ها در ۳ تکرار انجام شد و در واقع با این کار کاغذهای لیگنین‌دار براساس روش‌های موجود در منابع تهیه گردید (Yoon et al., 1999)؛ بنابراین، بر اساس شکل ۱، به‌عنوان یک ساختار پایه در لیگنین پهن‌برگان، وزن مولکولی لیگنین تخمین زده شد که تقریباً برابر با ۳۳۱ گرم محاسبه گردید که با در نظر گرفتن برخی ملاحظات، عدد ۳۵۰ گرم به‌عنوان عدد مبنا مورد استفاده قرار گرفت. بر این اساس باید ۰/۰۱ مول (۳۵۰۰ میلی‌گرم) از لیگنین در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از حلال، حل می‌شد. با توجه به این موضوع، تقریباً ۰/۰۳۵ گرم از هر لیگنین در ۱۰ میلی‌لیتر از حلال‌های خاص خود حل گردید که لیگنین کرافت در اتانول و لیگنین کرافت متیل‌دار شده در کلروفرم، حل شدند. پس از حل کردن لیگنین‌ها در حلال‌های مناسب مربوطه، کاغذهای صافی واتمن به‌اندازه ۸۰ × ۷۰ میلی‌متر به مدت ۱ دقیقه در این محلول‌ها آغشته‌سازی شده و بعد در یک مکان تاریک، هوا خشک گردیدند.



شکل ۱- نمایه‌ای از ساختار پایه لیگنین پهن‌برگان

پرتودهی تسریع‌شده^۱ یا کهنه‌سازی نوری تسریع‌شده^۲

براساس روش‌های موجود در منابع (Nemati et al., 2008; Pu et al., 2003; Paulsson & Ragauskas 2000) برای پرتودهی نوری نمونه‌ها سعی شد دستگاهی تعبیه گردد تا نور انتشاریافته از آن دامنه‌ای از طیف‌های مرئی و فرابنفش را به‌صورت همزمان داشته باشد. بدین‌منظور از دستگاه کهنه‌سازی نوری شبیه‌سازی‌شده‌ای استفاده گردید. در قسمت فوقانی دستگاه ۳ عدد لامپ UV از نوع Black Light ساخت شرکت فیلیپس (۴۰w) و ۳ عدد لامپ فلوروسنت معمولی (۴۰w)، استفاده شد. برای کنترل دما و یکسان نگه داشتن دمای داخل دستگاه با دمای محیط، از سه عدد فن هواکش در دیواره‌های دستگاه و تعدادی سوراخ در کف دستگاه استفاده شد. تیمار نوری به مدت ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ ساعت بر روی نمونه‌ها انجام شد. هر سمت از نمونه‌ها به مدت نصف زمان تیمار نوری، پرتودهی شد. در هر آزمایش، نمونه‌هایی که پرتودهی بر روی آنها انجام نشده بود به‌عنوان نمونه شاهد در نظر گرفته شد. پیش از آغاز پرتودهی‌های ۱۰ ساعته و پس از هر دوره پرتودهی، با استفاده از دستگاه سنجشگر نوری بر اساس استاندارد شماره T 452 om - 98 آیین‌نامه TAPPI، شاخص‌های نوری کاغذها شامل روشنی، ضریب جذب نور (K) و ضریب پخش نور (S) اندازه‌گیری شد و بعد نسبت ضریب جذب نور به ضریب پخش نور (K/S) محاسبه شد، همچنین عدد تغییر رنگ (عدد کهنگی) نیز به کمک تئوری کوبلکا - مانک و بر اساس رابطه ۱، برای هر زمان پرتودهی به‌دست آمد.

رابطه ۱:

$$PC = 100 \times (K/S \text{ قبل از پرتودهی} - K/S \text{ بعد از پرتودهی})$$

1- Accelerated irradiation

2- Accelerated aging

نتایج

طیف‌های FT-IR

طیف‌سنجی FT-IR برای تحلیل ساختار شیمیایی عناصر تشکیل‌دهنده چوب و نیز تغییرات رخ داده در ساختار آنها در اثر تیمارهای مختلف، روش مفید و ارزشمندی می‌باشد (Schwaninger *et al.*, 2004)؛ بنابراین در این تحقیق، طیف FT-IR لیگنین کرافت تیمارنشده و لیگنین کرافت تیمارنشده (متیل‌دارشده) تهیه گردید تا با مقایسه آنها با یکدیگر از انجام تیمار متیل‌دارکردن لیگنین اطمینان حاصل شود. در بررسی طیف لیگنین خالص (شکل ۲) و همچنین بر اساس طول موج‌های به دست آمده، مشاهده می‌شود که این طیف یک ساختار پایه یکسانی را که در مورد همه نمونه‌های لیگنین به ثبت رسیده‌اند، نشان می‌دهد. این طیف برخی ویژگی‌های مشترک، حتی ارتعاشاتی را که مخصوص هر نوع لیگنین می‌باشد نشان می‌دهد؛ یعنی، یک کشش پهن قوی OH در ساختارهای فنولیک و آلیفاتیک در محدوده جذب ۳۴۱۲ تا ۳۴۶۵ Cm^{-1} ، کشش گروه‌های C-H در گروه‌های متوکسیل آروماتیک و گروه‌های متیلنی و متیلی در ناحیه جذب ۳۰۰۰ تا ۲۸۰۰ Cm^{-1} و یک منطقه جذب وسیع با طیف‌های جذب تیز و مجزا از یکدیگر در محدوده جذب ۱۸۰۰ تا ۷۸۰ Cm^{-1} که این منطقه به منطقه اثر انگشتی^۱ معروف می‌باشد (Owen *et al.*, 1989). عدم حضور هرگونه پیک برجسته‌ای در نواحی ۱۷۴۰ و ۱۷۵۰ Cm^{-1} نشان‌دهنده آن است که پیوند بین لیگنین و کربوهیدرات‌ها به‌ویژه پیوند استری گسسته شده است (Sun *et al.*, 2000)، یعنی در واقع لیگنین حاصل تقریباً لیگنین خالص و عاری از کربوهیدرات‌ها می‌باشد. در طیف مربوط به لیگنین متیل‌دارشده (شکل ۳) و مقایسه آن با طیف لیگنین شاهد (شکل ۲)، تغییرات ناشی از متیل‌دارکردن را در ناحیه‌های جذب ۳۴۲۳ و ۲۹۳۴ Cm^{-1} طیف شاهد می‌توان دید که این نواحی

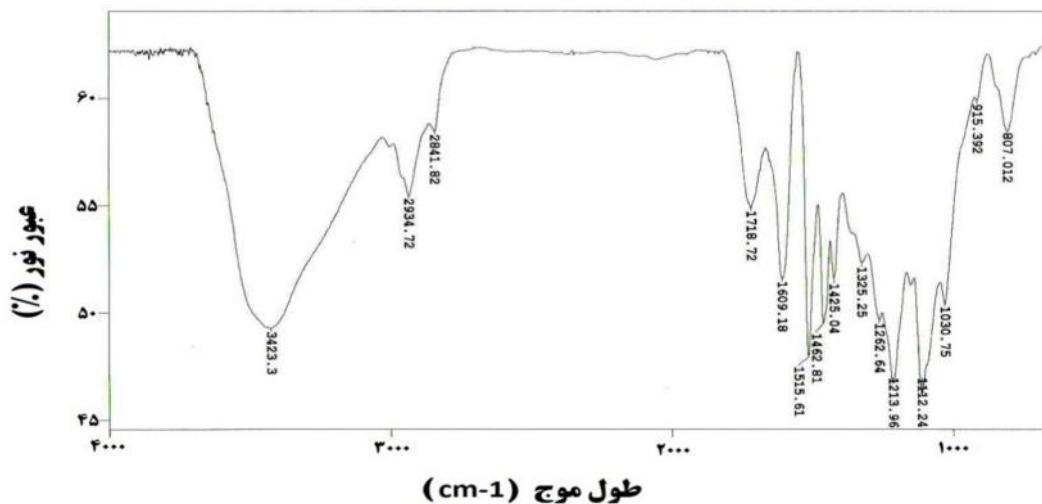
به ترتیب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های متوکسی^۲ می‌باشند. البته نقطه اوج جذب ناحیه ۳۴۴۴ Cm^{-1} طیف مربوط به لیگنین کرافت متیل‌دارشده نسبت به نقطه اوج جذب همین ناحیه در طیف لیگنین تیمارنشده کاهش یافته و نقطه اوج ناحیه ۲۹۳۵ Cm^{-1} لیگنین متیل‌دارشده نسبت به نقطه اوج جذب همین ناحیه در طیف لیگنین تیمارنشده افزایش یافته است. به این معنا که گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های متیله تا حدی جایگزین شده‌اند، در نتیجه از میزان گروه‌های هیدروکسیل کم شده و گروه‌های متوکسی افزایش یافته‌اند. همچنین در طیف لیگنین تیمارنشده، شدت باند ۲۸۴۱ Cm^{-1} (مربوط به کشش C-H در گروه CH_3) نسبت به طیف لیگنین تیمار شده (۲۸۳۹ Cm^{-1}) ضعیف‌تر می‌باشد که قوی‌تر بودن این ناحیه در لیگنین تیمارنشده، نشان از افزایش گروه‌های متوکسی دارد. این نتایج و مشاهدات برای اطمینان از انجام واکنش متیل‌دارکردن لیگنین کافی می‌باشد (Mirshokraie., 2011; Darabi., 2010).

شاخص‌های نوری

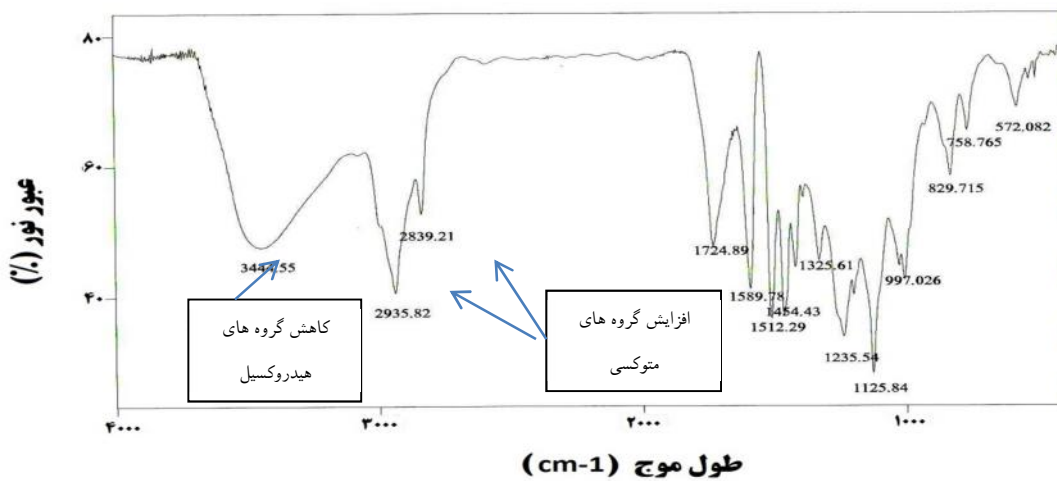
برای بررسی اثر متیل‌دارکردن و همچنین اثر پرتودهی نوری در زمان‌های مختلف، هم بر کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت تیمارنشده و هم بر کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت متیل‌دارشده، شاخص‌های نوری شامل شاخص روشنی (R)، ضریب جذب نور (K)، ضریب پخش نور (S)، نسبت ضریب جذب به پخش نور (K/S) و عدد تغییررنگ (PC) آنها اندازه‌گیری و محاسبه شد که میانگین آنها در جدول ۱ قابل مشاهده می‌باشد.

2- Methoxy groups

1- Finger print



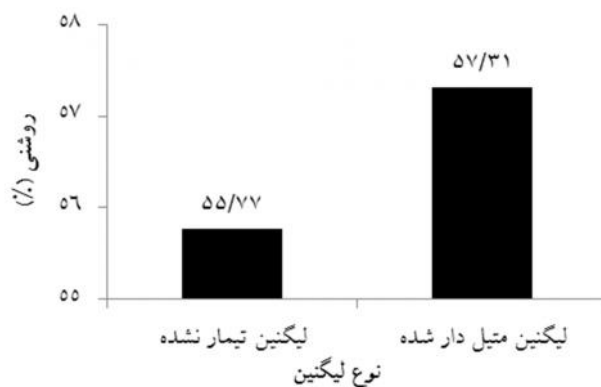
شکل ۲- طیف FT-IR لیگنین خالص جداسازی شده از مایع سیاه پخت کرافت گونه صنوبر



شکل ۳- طیف FT-IR لیگنین کرافت متیل‌دار شده

جدول ۱- شاخص‌های نوری کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت صنوبر و شکل متیل‌دار شده آن

PC*100	K/S	S (m2Kg-1)	K (m2Kg-1)	درصد روشنی	زمان پرتودهی (ساعت)	نوع لیگنین
۰	۰/۰۶۲	۳۰/۹۹	۱/۹۲	۵۵/۷۷	۰	لیگنین کرافت تیمارنشده
۲/۶	۰/۰۸۸	۳۱/۸۴	۲/۸۱	۵۱/۹۸	۱۰	
۳/۶	۰/۰۹۸	۳۱/۸۴	۳/۱۱	۵۰/۳۷	۲۰	
۳/۷	۰/۰۹۹	۳۲/۰۶	۳/۱۹	۴۷/۹	۳۰	
۴	۰/۱۰۲	۳۱/۸	۳/۲۴	۴۷/۸۲	۴۰	
۴/۳	۰/۱۰۵	۳۱/۱۷	۳/۲۸	۴۶/۶۴	۵۰	
۰	۰/۰۴	۳۳/۱۴	۱/۳۲	۵۷/۳۱	۰	لیگنین کرافت متیل‌دار شده
-۰/۷	۰/۰۳۳	۳۳/۲	۱/۱۱	۶۱/۳۶	۱۰	
-۰/۶	۰/۰۳۴	۳۳/۲	۱/۱۲	۵۹/۹۵	۲۰	
-۰/۳	۰/۰۳۷	۳۲/۵۳	۱/۱۹	۵۹/۳۸	۳۰	
-۰/۳	۰/۰۳۷	۳۲/۲۸	۱/۱۹	۵۸/۹۵	۴۰	
-۰/۳	۰/۰۳۷	۳۲/۲۷	۱/۱۹	۵۷/۷۳	۵۰	



شکل ۴- مقایسه روشنی کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت خالص با نوع متیل‌دار شده آن

الف- روشنی

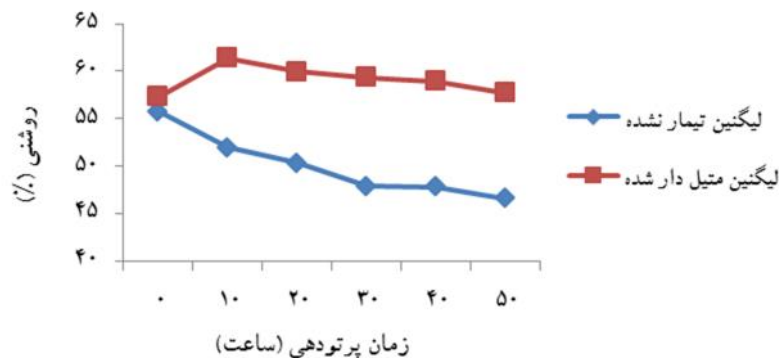
به روشنی مندرج در جدول ۱، می‌توان به تغییراتی که در درصد روشنی نمونه‌ها در اثر تیمار متیل‌دار کردن و همچنین در اثر افزایش زمان پرتودهی به وجود آمده است، پی برد. با انجام تیمار متیل‌دار کردن، روشنی افزایش یافته است، به طوری که میانگین روشنی در نمونه شاهد ۵۵/۷۷ درصد

همان‌گونه که می‌دانیم قابلیت بازتابش نوری با طول موج معین ۴۵۷ نانومتر را به وسیله یک نمونه کاغذ، میزان روشنی آن کاغذ می‌گویند که معمولاً برحسب درصد بیان می‌شود (Mirshokraie, 2003). با دقت در نتایج مربوط

پرتودهی بر کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت متیل دار شده، علاوه بر آن که شاهد مقاومت این نمونه‌ها در برابر تحریکات نوری هستیم، حتی در یک محدوده زمانی تا حدود ۱۰ ساعت افزایش روشنی نیز قابل مشاهده است، هرچند که از زمان ۲۰ ساعت به بعد در این نمونه‌ها نیز به تدریج روشنی رو به کاهش می‌گذارد.

در مقیاس ایزو به دست آمده است، درحالی‌که میانگین همین شاخص در نمونه آغشته به لیگنین متیل دار شده به ۵۷/۳۱ درصد رسیده است (شکل ۴).

با بررسی نتایج موجود در جدول ۱ و مشاهده شکل ۵، می‌توان به این نکته پی برد که روشنی کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده در اثر پرتودهی افزایش یافته و به تدریج کاهش پیدا کرده است، در صورتی‌که در بررسی اثر زمان



شکل ۵- تغییر در روشنی کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده و لیگنین تیمار شده در اثر پرتودهی

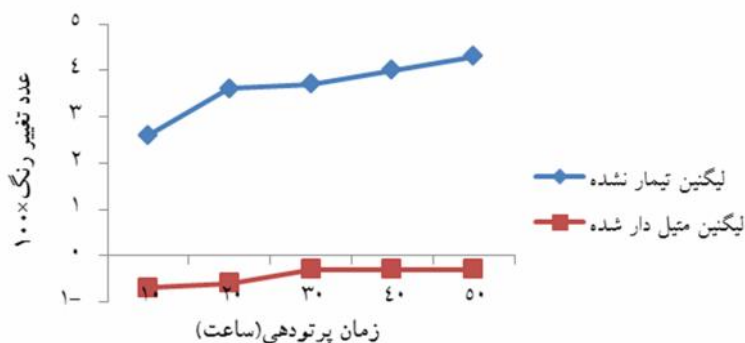
مقدار ضریب پخش نور افزایش یافته است. همچنین در طول زمان پرتودهی بر کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده، شاهد افزایش مقدار ضریب جذب نور هستیم که در نمونه‌های آغشته به لیگنین متیل دار شده، این ضریب در ۱۰ ساعت اولیه پرتودهی رو به کاهش گذاشته و بعد روند صعودی به خود می‌گیرد، هرچند که از زمان ۳۰ ساعت، روند ثابتی را طی می‌کند. مقدار ضریب پخش نور بعد از پرتودهی، هم در نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار نشده و هم در نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار شده تا حدودی افزایش یافته است که البته این مقدار افزایش به‌ویژه در نمونه‌های متیل دار شده چندان چشمگیر نبوده است. به طوری‌که با افزایش زمان پرتودهی، نسبت ضریب جذب نور به ضریب پخش نور (K/S)، در نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار نشده، افزایش می‌یابد اما در نمونه‌های آغشته به لیگنین متیل دار شده، در زمان‌های اولیه پرتودهی، این نسبت ابتدا سیر نزولی داشته و بعد سیر صعودی پیدا می‌کند. با توجه به تغییرات

ب- عدد تغییر رنگ

عدد تغییر رنگ به‌عنوان شاخصی است که می‌تواند میزان تغییر رنگ یا میزان کهنگی نوری ایجاد شده را در نمونه‌های پرتودهی شده، در زمان‌های مختلف پرتودهی نسبت به نمونه‌های شاهد (نمونه‌های پرتودهی نشده) تعیین کند. عدد تغییر رنگ در واقع به دو ضریب جذب (K) و پخش (S) نور بستگی دارد و بر اساس اطلاعات موجود مقدار K به ترکیب شیمیایی نمونه و مقدار S بستگی به ساختار فیزیکی آن دارد (Johanson, 2000)؛ بنابراین با اندازه‌گیری مقدار این دو ضریب و به کمک تئوری کوبلکا - مانک عدد تغییر رنگ نمونه‌ها در زمان‌های مختلف پرتودهی محاسبه شد که در جدول ۱ قابل مشاهده است.

بر اساس داده‌های جدول ۱، مشاهده می‌شود که در کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار شده، مقدار ضریب جذب نور در مقایسه با کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده، کاهش یافته و

رنگ هستیم که این نشان‌دهنده آن است که با انجام تیمار متیل‌دارکردن حساسیت لیگنین به تغییر رنگ حاصل از پرتودهی کمتر شده است، البته با افزایش زمان پرتودهی، به دلیل تغییرات ساختاری رخ داده در لیگنین متیل‌دارشده، اعداد تغییر رنگ رفته‌رفته بزرگ‌تر می‌شوند (شکل ۶).



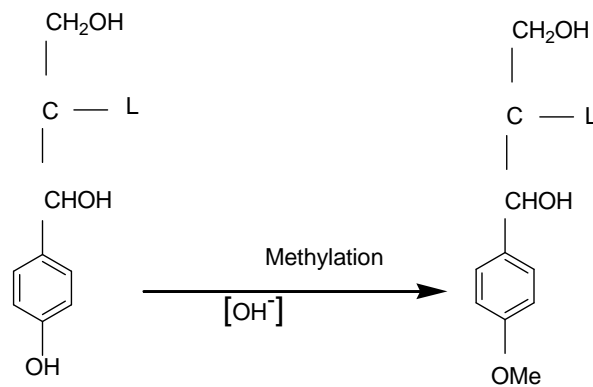
شکل ۶- عدد تغییر رنگ کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت تیمار نشده و تیمار شده در طول زمان پرتودهی

و Heinter (۱۹۹۱) و Mirshokraie (۲۰۱۱)، بعد از متیل‌دارکردن نمونه‌های خود، Ragauskas و Paulsson (۲۰۰۰) و Tabei و همکاران (۲۰۰۸) نیز بعد از استیل‌دارکردن نمونه‌های خود به نتیجه مشابهی با این تحقیق دست پیدا کرده‌اند.

با افزایش زمان پرتودهی، روشنی کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده، به تدریج کاهش پیدا کرده است، به طوری که در زمان‌های اولیه پرتودهی، شاهد کاهش سریع روشنی هستیم، در حالی که در زمان‌های بعدی، کاهش روشنی سرعت کمتری را از خود نشان می‌دهد که این موضوع تا حد زیادی به رفتاری که خمیرهای مکانیکی پر بازده در مقابل پرتودهی از خود نشان می‌دهند شباهت دارد؛ یعنی کاهش روشنی ابتدا در یک مرحله سریع‌تر اتفاق می‌افتد و بعد این کاهش، مرحله کندتری را دنبال می‌کند که Paulsson و Ragauskas (۲۰۰۰) و Pu و همکاران (۲۰۰۳) نیز در تحقیقات خود به این نتیجه رسیده‌اند.

بحث

با بررسی طیف‌های FT-IR مربوط به لیگنین‌های تیمار نشده و متیل‌دارشده، مشاهده شد که پس از انجام تیمار متیل‌دارکردن، نوار جذب مربوط به گروه‌های هیدروکسیل تا حدی تضعیف شده است. از این رو بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که با متیل‌دارکردن لیگنین، گروه‌های هیدروکسیل فنولی که نقش مؤثری در تشکیل رنگ‌سازها دارند، بلوکه شده (شکل ۷) و این عمل نیز منجر به کاهش ساختارهای کینونی می‌گردد که Darabi (۲۰۱۰)، Mirshokraie (۲۰۱۱) و Sen و همکاران (۲۰۱۵) نیز در تحقیقات خود این موضوع را تأیید کرده‌اند؛ بنابراین با توجه به این موضوع، در این تحقیق مشاهده شد که درصد روشنی نمونه‌های مربوط به لیگنین متیل‌دارشده در مقایسه با نمونه‌های مربوط به لیگنین تیمار نشده، افزایش یافت که دلیل آن را می‌توان به حذف یا اصلاح برخی از ساختارهای موجود در لیگنین نسبت داد که این ساختارها، در تشکیل رنگ‌سازها سهیم هستند. Schmidt



شکل ۷- اثر تیمار متیل‌دار کردن و بلوکه شدن گروه‌های هیدروکسیل فنولی در لیگنین

گروه‌های هیدروکسیل آزاد می‌باشد که منجر به تولید ترکیبات رنگ‌ساز می‌گردد، به طوری که در حضور اکسیژن و نور، یک هیدروژن از ساختارهای مزدوج حامل گروه‌های هیدروکسیل فنولی آزاد گرفته می‌شود که در نتیجه آن، رادیکال‌های فنوکسی و پروکسی تشکیل می‌شوند که آنها نیز به نوبه خود هیدروپروکسیدها و رادیکال‌های هیدروکسیل را ایجاد می‌کنند و در نهایت این ترکیبات نیز تشکیل ساختارهای کینویدی و سایر رنگ‌سازها را می‌دهند (Mirshokraie, 2003)؛ بنابراین همان‌گونه که گفته شد بلوکه کردن گروه‌های هیدروکسیل فنولی، نقش عمده‌ای در پایداری نوری لیگنین خواهد داشت.

در بررسی اثر متیل‌دار کردن بر روی ضرایب جذب و پخش نور، مشاهده شد که این ضرایب در نمونه‌های حاوی لیگنین‌های تیمارنشده و تیمار شده با یکدیگر تفاوت دارند، به ویژه تفاوت در ضریب جذب نور یا به عبارت دیگر پایین بودن این ضریب در نمونه‌های تیمار شده، نشان‌دهنده آن است که ساختار شیمیایی لیگنین کرافت در اثر تیماردار کردن، دستخوش تغییراتی شده است زیرا همان‌طور که قبلاً نیز ذکر شد مقدار این ضریب بستگی به ترکیب شیمیایی نمونه دارد. Paulsson و Simonson (۲۰۰۲)، Mirshokrie و همکاران (۲۰۰۵) و Tabei و همکاران (۲۰۰۸) نیز پس از استیل‌دار کردن نمونه‌های خود نتیجه مشابهی را گزارش کرده‌اند. بالا بودن ضریب جذب نور در واقع نشان‌دهنده زیاد بودن

همچنین در بررسی اثر زمان پرتودهی بر کاغذهای آغشته به لیگنین کرافت متیل‌دار شده، شاهد مقاومت این نمونه‌ها در برابر تحریکات نوری هستیم، حتی در یک محدوده زمانی تا حدود ۱۰ ساعت، افزایش روشنی نمونه‌ها قابل مشاهده است، یا به عبارت دیگر، شاهد پدیده شگفت‌انگیز رنگ‌بری نوری در آنها هستیم. این موضوع که پس از متیل‌دار کردن، علاوه بر افزایش روشنی، مقاومت لیگنین در برابر تحریکات نوری افزایش پیدا می‌کند، موضوعی است که بررسی منابع نیز آن را تأیید می‌کنند اما آنچه در اینجا قدری شگفت‌آور به نظر می‌رسد افزایش روشنی پس از پرتودهی می‌باشد. در مورد این رویداد، نظریه‌های متفاوتی ارائه شده است، اما در میزان صحت و سقم این نظریه‌ها، فعلاً اظهار نظر دقیقی میسر نیست و تحقیقات بیشتری مورد نیاز است. Paulsson و Ragauskas (۲۰۰۰)، Pu و همکاران (۲۰۰۳) و Tabei و همکاران (۲۰۰۸) نیز در تحقیقات خود ضمن تأیید مقاومت لیگنین تیمار شده در برابر تحریکات نوری، رخداد پدیده رنگ‌بری نوری را در ساعات اولیه پرتودهی گزارش کرده‌اند؛ بنابراین، آنچه در مورد اثر زمان پرتودهی بر روشنی نمونه‌های آغشته به لیگنین‌های تیمارنشده و تیمار شده بیان گردید، می‌توان نتیجه گرفت که با حذف یا کاهش گروه‌های هیدروکسیل فنولی می‌توان مقاومت لیگنین را در برابر تحریکات نوری افزایش داد، زیرا در این نوع واکنش‌های نوری، اکسیداسیون رادیکال‌های فنوکسی حاصل از

که چنین نتیجه‌ای را Pu و همکاران (۲۰۰۳) و Tabei و همکاران نیز (۲۰۰۸) گزارش کرده‌اند.

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی در یک نتیجه‌گیری جامع می‌توان بیان کرد که متیل‌دار کردن می‌تواند روشی برای حذف ترکیبات رنگ‌ساز از طریق بلوکه کردن گروه‌های عاملی مؤثر در پدیده تغییر رنگ لیگنین باشد، زیرا همانطور که مشاهده شد با انجام این تیمار، روشنی نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار شده افزایش و عدد تغییر رنگ کاهش پیدا کرد. علاوه بر آن، در طول زمان پرتو دهی نیز مقاومت نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار شده در برابر واکنش‌های اکسیداسیون نوری افزایش پیدا کرد اما باید به این نکته توجه کرد که متیل‌دار کردن می‌تواند در زمان‌های کوتاه پرتو دهی از پدیده تغییر رنگ نوری جلوگیری کند و با افزایش زمان پرتو دهی، گروه‌های عاملی مؤثر در پدیده تغییر رنگ، دوباره بازیابی شده و این پدیده را به وجود می‌آورند که در این تحقیق نیز شاهد این موضوع بودیم؛ بنابراین، به این دلیل است که صاحب‌نظران در حال حاضر هیچ‌یک از روش‌های اصلاح ساختار شیمیایی لیگنین را در جلوگیری از پدیده تغییر رنگ به‌طور کامل مؤثر نمی‌دانند ولی با این حال به دلیل پیچیدگی زیاد ساختار شیمیایی لیگنین، آنها ادامه این نوع مطالعات را به هر صورت و بر روی گونه‌های مختلف توصیه می‌کنند تا شاید با بررسی‌های بیشتر بتوان راهکارهای مناسبی برای منع این پدیده به‌دست آورد (Paulsson & Parkas, 2012).

منابع مورد استفاده

- Adelstein, P.Z., Zinn, E.D. and Reilly, J. M., 2003. Effect of atmospheric pollution on paper stability. *Pulp Pap. Sci journal*, 29(1), 21-28.
- Beaton, C.R. and Argyropoulos, D.S., 2001. Photostabilizing milled wood lignin with benzotriazoles and hindered nitroxide. *Photobiol Journal*, 73(6): 605 – 610.

ساختارهای جذب‌کننده نور در ماده می‌باشد که در نتیجه، روشنی کمتری را به دنبال خواهد داشت (Johanson, 2000). بالا رفتن مقدار ضریب جذب نور در طول زمان پرتو دهی نیز حکایت از آن دارد که در طول زمان، بر اثر تابش نور و ایجاد واکنش‌های محرک نوری، ساختارهای کینونی جذب نور در لیگنین ایجاد شده و همین ساختارها باعث افزایش مقدار این ضریب می‌شوند. در بررسی نسبت ضریب جذب نور به ضریب پخش نور (K/S)، در نمونه‌های آغشته به لیگنین تیمار نشده، شاهد افزایش این نسبت در طول زمان پرتو دهی هستیم که این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش ترکیبات رنگ‌ساز و جذب نور و متعاقب آن افزایش مقدار ضریب جذب نور باشد، در حالی‌که در نمونه‌های آغشته به لیگنین متیل‌دار شده، در زمان‌های اولیه پرتو دهی به دلیل رخداد پدیده شگفت‌انگیز رنگ‌بری نوری و کاهش مقدار ضریب جذب نور، این نسبت ابتدا کاهش یافته، سپس شروع به افزایش می‌کند. با توجه به اینکه مقدار عدد تغییر رنگ، به نسبت ضریب جذب نور به ضریب پخش نور (K/S) بستگی دارد، بنابراین هرچه مقدار ضریب جذب نور بیشتر و مقدار ضریب پخش نور کمتر باشد، عدد تغییر رنگ بزرگ‌تر خواهد بود. همان‌طور که در این تحقیق نیز مشاهده شد عدد تغییر رنگ در کاغذهای آغشته به لیگنین تیمار نشده نسبت به نمونه‌های تیمار شده، بزرگ‌تر بود، زیرا نمونه‌های تیمار نشده مقدار K بالاتر و مقدار S پایین‌تری نسبت به نمونه‌های تیمار شده داشتند که چنین نتیجه‌ای را Tabei و همکاران (۲۰۰۸)، در بررسی استیل‌دار کردن لیگنین کرافت گزارش کرده‌اند. همچنین در نمونه‌های آغشته به لیگنین متیل‌دار شده، به‌ویژه در ساعات اولیه پرتو دهی، شاهد منفی بودن مقدار عدد تغییر رنگ هستیم که دلیل آن رنگ‌بری نوری ایجاد شده، می‌باشد که به تدریج با کم شدن اثر رنگ‌بری نوری و تغییر در ساختار شیمیایی لیگنین در اثر پرتو دهی افزایش یافته و رفته‌رفته این اعداد منفی بزرگ‌تر می‌شوند

- Mirshokraie, S.A., 2003. Wood chemistry: Fundamentals and applications. Ayij Press, 198p. (translated in Persian).
- Mirshokraie, S.A., 2003. Pulp and paper terminology. Ayij Press, 420p. (translated in Persian).
- Mirshokraie, S.A., 2011. Investigating the effect of structural changes of alkali lignins caused by reduction and methylation reaction on the optical characteristics of lignin-containing papers. Iranian Journal of wood and Paper Science Research, 26 (1): 10-25 (In Persian).
- Mirshokraie, S.A., Abdulkhani, A., Enayati, A.A. and Jahan Latibari, A., 2005. Evaluation of mechanical and optical properties of modified baggas chemi-mechanical pulp through acetylation in liquid phase. Iranian Polymer Journal, 14(11), 982 - 988.
- Mohammad Ibrahim, M. N., Chuah, S. B. and Wan Rosli, W.D., 2004. Characterization of lignin precipitated from the soda black liquor of oil palm empty fruit bunch fibers by various mineral acids. Asian Journal on Science and Technology for Development, 21 (1): 57-67.
- Nemati, M. and Hemmasi, A.H., 2008. Investigating the photo aging effect of some ions of transition elements on the properties of chemi-mechanical papers (The impact on the Post-Color number). Journal of Agricultural Sciences, 13 (3): 707-723 (In Persian).
- Owen, N.L. and Thomas, D.W., 1989. Infrared studies of "hard" and "soft" woods. Application of spectroscopy, 43 (2), 451 – 455.
- Paulsson, M., Ragauskas, J.A., 1998. Chemical modification of lignin-rich paper. Part 9. Effect of dry heat and moist heat on accelerated yellowing of untreated and acetylated pulp. Nord. Pulp Pap. Res. J. 13 (2), 191-197
- Paulsson, M., Ragauskas, J.A., 2000. Chemical modification of lignin-rich paper, American Chemical Society, 490 - 505.
- Paulsson, M. and Simonson, R., 2002. Acetylation of lignin and photostabilization of lignin-rich mechanical wood pulp and paper. 221-244. In: Thomas, Q. and Hu, K., (Eds.). Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin. Academic, Plenum Publishers.
- Paulsson, M. and Parkas, J., 2012. Review: Light-induced yellowing of lignocellulosic pulps- Mechanism and preventive methods. Bioresources Journal, 7(4), 5995-6040.
- Pu, Y., Anderson, S., Lucia, L. and Ragauskas, J.A., 2003, Photobehaviours of Acetylated Softwood BCTMP Lignin. Journal of Pulp And Paper Science, 29 (12): 401- 406.
- Chang, H.T., Su, C.Y. and Chang, S.T., 2006. Studies on photostability of butyrylated, milled wood lignin using spectroscopic analysis. Polymer Degradation and Stability Journal, 91(4): 816 - 822.
- Darabi, P., 2010. The effect of methylation and anti-oxidant on discoloration of weathered wood plastic composites. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 1(1): 13-26. (In Persian).
- Francis, R.C., Dence, C.W., Alexander, T.C., Agnemo, R. and Omori, S., 1991. Photostabilization of thermomechanical pulps by alkylation and borohydride reduction. Tappi Journal, 74 (12): 127-133.
- Gierer, J. and Lin, S.Y., 1972. Photodegradation of lignin. A contribution to the mechanism of chromophore formation. Svensk Papperstidn. 75 (7): 233-239.
- George, B., Suttie, E. Merlin, A. and Deglise, X., 2005. Photodegradation and photostabilisation of wood- the state of the art. Polymer Degradation and Stability Journal, 88(2): 268 - 274.
- Heikkurinen, A., Leskela, L., Heinemann, S. and Vehniainen, A., 2009. The character and properties of mechanical pulps. 456-514. In: B. Lonnberg (Ed.). Mechanical pulping. Paper Engineers' Association/ Paper ja Puu Oy, Helsinki, Finland.
- Heinter, C., 1993. Light-induced yellowing of wood-containing papers- an evolution of the mechanism. In: Heinter, C. and Scaiano, J.C., (Eds.). Photochemistry of lignocellulosic materials. ACS Symposium series 531. American Chemical Society, Washington, DC.
- Hu, T. Q. and James, B.R., 2000. Towards inhibition of yellowing of mechanical pulps. Part IV: Photostability of hydrogenation of lignin model compounds. Pulp & Paper science Journal, 26, 173-175.
- Johanson, M., 2000. Formation of chromophores and leucochromophores during manufacturing of mechanical pulp. Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Division of Wood Chemistry. 30p.
- Kringstad, K.P. and Lin, S.Y., 1970. Mechanisms in the yellowing of high yield pulps by light: structure and reactivity of free radical intermediates in the photodegradation of lignin. Tappi 53, 2296.
- Landquist, K., 1992. Lignin isolation methods. 64-70 [Chapter 2]. In: Lin, S.Y. and Dence, C.W., (Eds.). Methods in lignin chemistry. New York: Springer – Verlage.
- Leary, G.J., 1968. The yellowing of wood by light. Part 2. Tappi journal. 51, 257.

- carbonate. *Green Chemistry Journal*, 2(17): 1077-1087.
- Sun, R., Tomkinson, J., Sun, X.F. and Wang, N.J., 2000. Fractional isolation and physico-chemical characterization of alkali-soluble lignins from fast-growing poplar wood. *Polymer Journal*, 41 (23): 8409-8417.
- Tabei, A., Mirshokraie, A., Talaiepoor, M., Khademi Eslam, H. and Hemmasi, A.H., 2008. Investigating the optical behavior of Kraft and Dioxan lignin of Poplar (*Populus alba*) and their acetylated derivative. *Journal of Agricultural Sciences*, 13 (3): 777-795 (In Persian).
- Yoon, B.H., Wang, L.J. and Kim, G.S., 1999. Formation of lignin-metal complexes by photo-irradiation and their effect on colour reversion of TMP. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (8): 289-293.
- Schmidt, J.A. and Heinter, C., 1991. . Ligh-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 1. Effect of methylation, NaBH₄ reduction and ascorbic acid on chromophore formation. *Wood Chemistry and Technology Journal*, 11(4), 397-418.
- Schmidt, J.A. and Heinter, C., 1993. Ligh-induced yellowing of mechanical and ultra-high yield pulps. Part 2. Radical- induced cleavage of etherified guaiacylglycerol- -arylether groups is the main degradative pathway. *Wood Chemistry and Technology Journal*, 13: 309-325.
- Schwanninger, M., Rodrigues, J.C., Pereira, H. and Hinterstoisser, B., 2004. Effects of short – time vibratory ball milling on the shape of FTIR spectra of wood and cellulose. *Vibrational Spectroscopy*, 36: 23 – 40.
- Sen, S., Patil, S. and Argyropoulos D. S., 2015. Methylation of softwood kraft lihninwith dimethyl

Investigating the effect of methylation on the kraft lignin optical behavior through simulation of lignin-containing papers

A. Tabei

-Assistant Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Astara Branch, Islamic Azad University, Astara, Iran,
Email: Tabei_asr@yahoo.com

Received: March., 2015 Accepted: July, 2016

Abstract

In this study, changes in optical behavior of poplar kraft lignin before and after methylation by dimethyl sulphate was determined by measuring optical indices (brightness, K, S, K/S and post-color numbers) of impregnated papers following accelerated photo aging. The structural changes in lignin caused by methylation reaction were verified using FT-IR spectroscopy. The results showed that, by methylation of lignin in methylated lignin-containing papers, the extent and stability of brightness is higher and PC number is lower compared to control samples. In methylated samples, the phenomenon of photo bleaching was observed. Therefore, it can be expressed that, methylation of lignin can prevent the formation of quinone groups and increases the stability of the optical indices in the photo aging conditions.

Key words: Kraft lignin, methylation reaction, accelerated photo- aging, optical indices, lignin-containing papers.