

ویژگی و کاربرد خمیرهای حل‌شونده، مشتقات آن و نقش آن‌ها در

صنعت بسته‌بندی

ملیحه کرمی^{۱*}، حسین رسالتی^۲، احمدرضا سرانیان^۳، محمدرضا دهقانی^۴

تاریخ دریافت مقاله: بهمن ماه ۱۳۹۲

تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۳

چکیده

واژه‌های کلیدی

خمیر حل‌شونده، مشتقات خمیر حل‌شونده، بسته‌بندی، آلفا- سلولز و فیلم‌های سلولزی.

۱- مقدمه

درجات خمیر حل‌شونده در سوئد و استرالیا در سال ۱۹۳۰ طی جنگ جهانی دوم تولید شد [۲]. از نظر تجاری خمیر حل‌شونده‌ی در دسترس یا به اصطلاح سلولز شیمیایی، دارای بازده کم (۳۰-۳۵٪)، مقدار سلولز زیاد (۹۸-۹۰٪)، مقدار همی‌سلولز کم (۱۰-۱٪)، لیگنین^۶ باقی‌مانده کم (>۰/۰۵٪)، مقدار مواد استخراجی و مواد معدنی کم، درجه روشنی زیاد و توزیع وزن مولکولی یکنواخت، می‌باشد [۳، ۴، ۵ و ۶]. خمیر حل‌شونده می‌تواند برای تولید محصولات متنوع بر پایه سلولز استفاده شود. هنگام تولید خمیر حل‌شونده برای ساخت محصولات از قبیل کربوکسی‌متیل سلولز^۷، ویسکوز^۸، فیلم سلولز، پوست سوسیس^۹، ساخت منسوجات، گونه‌هایی از محصولات اتری^{۱۰} و سلولز استری^{۱۱}، تعیین کیفیت خمیر ضروری است. کیفیت خمیر حل‌شونده بستگی به خواص مواد خام چوب و پردازش خمیر دارد [۴، ۶، ۷، ۸ و ۹]. دو روش عمده برای تولید خمیر با این خواص،

این مطالعه اطلاعاتی راجع به کاربردهای خمیر حل‌شونده و مشتقات حاصل از آن ارائه می‌دهد که برخی از این مشتقات در صنعت بسته‌بندی از گذشته تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته است. خمیرهای حل‌شونده دارای مقدار زیادی آلفا- سلولز^۵ هستند که خواص ویژه‌ای مثل سطح درجه روشنی زیاد و توزیع وزن مولکولی یکنواخت دارند. خمیرهای حل‌شونده برای تولید محصولات متفاوت مشتق شده‌ی سلولزی استفاده می‌شوند. مزیت مشتقات سلولز نسبت به سلولز، قابلیت انحلال آن‌ها در حلال‌های رایج تجاری است. ویژگی قابل حل بودن مشتقات سلولزی باعث می‌شود که استفاده از این مشتقات توسط فناوری مناسب جهت تولید الیاف، لایه‌ها، فیلم‌های سلولزی، پلاستیک‌ها با مواد محلول در آب امکان‌پذیر گردد.

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

(* نویسنده مسئول: M.karami353@yahoo.com)

۲- استاد گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۳- دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

۴- دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان.

5- Alipha - cellulose

6- Lignin

7- Carboxymethyl cellulose

8- Viscos

9- Skin Sausage

10- Ether products

11- Esther Cellulose

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

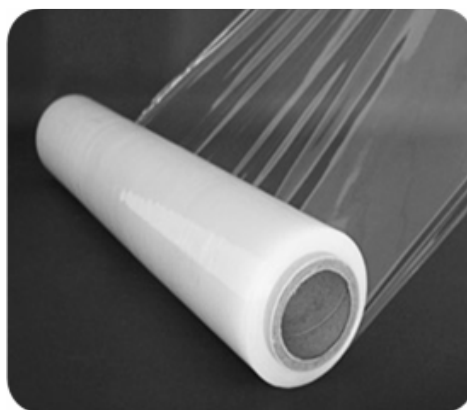
می شود. بسته به پالایش خمیرها، آن‌ها می توانند به خمیرهایی برای اصلاح یا مشتقات سلولز تقسیم شوند، هر دسته به خودی خود نشان دهنده تقاضای کیفیت و واکنش پذیری نزدیک به مواد شیمیایی ویژه در مسئله است [۵]. برای تولید خمیر حل شونده از منابع مختلف سلولز استفاده می شود. حدود ۸۵٪ از حجم کل سلولزهای مشتق شده از چوب [۶] در اصل از پهن برگان (راش^{۱۰} و اکالیپتوس^{۱۱}) یا سوزنی برگان (نوتل^{۱۲} و کاج) تهیه می شود. تفاوت های آشکار بین این دو گونه ی چوبی، شکل و طول الیاف از هر دسته است [۶]. اکثر تولیدکنندگان جهانی، خمیر حل شونده را با استفاده از فیبر^{۱۳} سوزنی برگان، فرآیند سولفیت اسیدی و سولفات می سازند. فرآیند سولفیت اسیدی، رایج تر است که تقریباً ۶۵٪ از کل تولید خمیر حل شونده را در بر می گیرد و فرآیند پیش هیدرولیز کرافت، تقریباً ۲۵٪ را در بر می گیرد [۶]. مزیت های فرآیند سولفیت اسیدی شامل میزان بازیابی بالا از مواد شیمیایی غیرآلی پخت و رنگبری عاری از کلر^{۱۴} (TCF) می باشد. یکی از معایب آن این است که خمیر با توزیع وزن مولکولی گسترده از سلولز حاصل می شود [۹]. سلولز، رایج ترین پلی مر در اطراف ماست که در دیواره ی سلولی گیاهان سبز و جلبک ها یافت می شود و می تواند به وسیله ی انواع مشخصی از باکتری ها تولید شود [۱۳]. برای واکنش های مشتق سازی مهم است که واکنش با گروه های هیدروکسیل^{۱۵} روی کربن های دو و سه که به طور جنبشی مطلوب هستند، انجام شود در حالی که جاننشینی روی کربن شش از نظر ترمودینامیکی^{۱۶} پایدارتر است [۷ و ۱۳]. کارآیی تبدیل سلولز به مشتقات ویژه، بستگی به مقدار لیگنین و همی سلولز^{۱۷} خمیر حل شونده دارد. درجه روشنی زیاد (مقدار لیگنین باقی مانده کم در خمیر) برای

فرآیندهای سولفیت اسیدی^۱ و پیش هیدرولیز^۲ کرافت^۳ هستند. فرآیند خمیر حل شونده ی سولفیت، رایج ترین فرآیند از نظر دمای بالا و اسیدیته ی بیشتری در مقایسه با شرایط پخت برای تولید محصولات کاغذی استفاده می کند [۳ و ۹]. همچنین فرآیندهای ارگانوسالو^۴ به عنوان روش های خمیرسازی متناوب پیشنهاد شده است [۱۰]. فرآیندهای خمیرسازی اسیدی جدید از قبیل استوسالو^۵، فورماسل^۶ و میلوکس^۷ نیز نتایج امیدوارکننده ای نشان داده اند [۱۰ و ۱۱]. در این فرآیندها هدف، تخریب لیگنین و همی سلولزها و افزایش حذف آن ها به وسیله ی استخراج قلیایی طی توالی رنگبری است. اعمال فرآیند پیش هیدرولیز کرافت در پیش تیمار اسیدی قبل از مرحله خمیرسازی قلیایی جهت تخریب همی سلولزها اجازه می دهد حذف، طی پخت راحت تر انجام شود. استخراج قلیایی سرد بعد از توالی رنگبری می تواند همی سلولز باقی مانده را جهت به دست آوردن درجات خمیر برای کیفیت زیاد کاربرد نهایی حذف کند. در سوزنی برگان، استخراج قلیایی سرد خمیرهای پیش هیدرولیز کرافت، می تواند خمیرهایی با میزان تقریباً ۱٪ مانان^۸ و زایلان^۹ تولید کند. خمیرهای پهن برگان می توانند به میزان ۵/۰ و ۱٪ مانان و زایلان برسند. در مقابل فرآیند کرافت، متداول همی سلولزهای باقی مانده را برخلاف حمله قلیایی مقاوم می کند و بنابراین از تولید کیفیت قابل قبول خمیرهای حل شونده با وجود پیش تیمار در واحد رنگبری جلوگیری می کند. استخراج قلیایی سرد از خمیر کرافت سوزنی برگان به طور تاریخی درجات خمیر نیترات تولید می کند [۱۲]. خمیرهایی که در ابتدا برای آماده سازی مشتقات شیمیایی سلولز در نظر گرفته شدند اغلب به عنوان خمیر حل شونده یا خمیر با آلفای زیاد است که به آن ها اشاره

- 1- Acid sulfide
- 2- Hydrolysis
- 3- Kraft
- 4- Organosolve
- 5- Acetosolve
- 6- Formacell
- 7- Milox
- 8- Mannan
- 9- Xylan

- 10- Beech
- 11- Eucalyptus
- 12- Spruce
- 13- Fiber
- 14- Totally colorine free
- 15- Hydroxyl
- 16- Thermodynamic
- 17- Hemicellulose

زیاد (مقدار لیگنین باقی مانده کم در خمیر) برای تولید مشتقات بیشتر سلولز الزامی است. برای مثال، درجه روشنی خمیر حل شونده شدیداً وابسته به رنگ محصول لیف رایون^۱ است. از سوی دیگر، واکنشیدگی الیاف، پالایش پذیری، زانتات^۲، ویسکوز^۳، خواص مقاومتی و بازده نهایی ویسکوز می‌تواند تحت تأثیر سطوح همی سلولز زیاد در سلولز قرار گیرد. اصلاح فرآیند تولید در خمیرسازی و مراحل رنگ‌بری توسعه داده شده است. این‌ها مستلزم طولانی کردن زمان پخت و آغاز لیگنین‌زدایی با اکسیژن به عنوان یک مرحله پیش رنگ‌بری برای حذف لیگنین اضافی می‌باشند. در صنعت بسته‌بندی نیز از برخی مشتقات سلولز برای تهیه فیلم‌های سلولزی استفاده می‌شود. بسته‌بندی در بهترین تعریف به‌عنوان، یک سامانه هماهنگ توصیف می‌شود که هدف از آن آماده‌سازی کالا جهت حمل و نقل، توزیع، انبار کردن، فروش و مصرف می‌باشد. فیلم‌های مورد استفاده در بسته‌بندی، معمولاً زیست تخریب‌پذیر، تجدید شدنی، شفاف، مقاوم به نفوذ رطوبت و گازها و حتی برخی از آن‌ها خوراکی هستند. هدف از این مطالعه، بررسی ویژگی‌ها، کاربردها و مشتقات خمیر حل شونده و نقش برخی مشتقات آن در صنعت بسته‌بندی است.



شکل ۱- فیلم سلفون

۲- سلولز و خمیر حل شونده

۱-۲- سلولز

سلولز، فراوان‌ترین ترکیب در دیواره‌ی سلولی گیاهان و چوب‌هاست [۷]. اولین کسی که ترکیب عنصری سلولز را تعیین کرد و در سال ۱۸۳۸ گزارش داد که فرمول تجربی آن $C_6H_{10}O_5$ است، پاین^۴ بود [۷ و ۸].

محققان دلیل ماهیت پلی‌مری سلولز را گزارش دادند [۱۴] و محققان در سال ۱۹۲۰ ساختار ماکرومولکولی سلولز را پیشنهاد نمودند (شکل ۱) [۱۶ و ۱۷]. سلولز یک پلی‌مر خطی (شکل ۲) و محکم با واحدهای D-آنیدر و گلوکوپیرانوز^۵ می‌باشد که این واحدها با پیوندهای گلیکوزیدی^۶ ($\beta(1 \rightarrow 4)$) به یکدیگر متصل شده‌اند. این واحدهای گلوکز^۷ با زاویه‌ی 180° نسبت به یکدیگر درون زنجیره‌ی سلولزی چرخش دارند. هر واحد گلوکز، سه گروه هیدروکسیل (OH) فعال دارد که در موقعیت‌های C_2 ، C_3 و C_6 قرار گرفته‌اند. زمانی که این گروه‌ها با مولکول‌های سلولز برهم‌کنش دارند، تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی می‌دهند. با آرایش این پیوندها، عمدتاً پیوندهای درون مولکولی، مولکول‌های سلولز یک شبکه محکم تشکیل می‌دهند که ساختار فشرده‌ی سلولز ساخته می‌شود. این ساختار دارای دو بخش منظم (کریستالی^۸) و نامنظم (آمورف^۹) است که سبب محدودیت انحلال سلولز می‌شود. طول زنجیر پلی‌مر سلولز وابسته به منبع سلولز است [۱۶، ۱۷ و ۱۸]. سلولز در چهار شکل ساختارهای کریستالی با شکست اشعه X^{10} تشخیص داده می‌شود. سلولز I طبیعی یک زنجیره‌ی

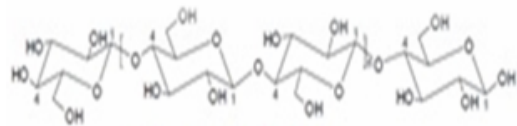
- 4- Payen
- 5- D-Anhydroglucopyranose
- 6- Glycoside bands
- 7- Glucose
- 8- Crystalline
- 9- Amorphous
- 10- X-Ray

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون
بسته‌بندی

- 1- Rayon
- 2- Xanthate
- 3- Viscosity

مطالعه، واکنش‌پذیری به‌عنوان یک اصطلاح شیمیایی استفاده می‌شود، که حدی از توانایی واکنش‌گرها جهت دستیابی به گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره سلولز و جهت تشکیل پیوندهای کووالانسی^{۱۱} است. از سوی دیگر، دسترس‌پذیری، توانایی فیزیکی واکنش‌دهنده‌ها برای دسترسی داشتن به گروه‌های هیدروکسیل جهت غلبه بر موانع فضایی است [۵]. معمولاً برای تولید مشتقات سلولز از پیش‌تیمار سلولز فعال استفاده می‌کنند. هدف از فعال‌سازی، افزایش واکنش‌پذیری و دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل در سلولز نسبت به واکنش‌دهنده‌های درگیر می‌باشد برای مثال کاهش مقدار پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی برای گروه‌های هیدروکسیلی در دسترس است. این می‌تواند با هر تیمار شیمیایی و مکانیکی از خمیر انجام شود [۵]. روش‌های فعال‌سازی هر تیمار تخریبی (هیدرولیز، اکسایش^{۱۲} یا تابش)، تیمارهای مکانیکی (انفجار هوا، آسیاب مرطوب و خشک) یا تیمارهای افزایشی (مرسریزاسیون،^{۱۳} DMSO،^{۱۴} DMF) یا ترکیبات آن است [۱۳]. در سال‌های اخیر، مطالعات متعددی برای پیش‌تیمارهای بهینه‌ای به تنهایی یا ترکیبی برای افزایش دسترس‌پذیری و واکنش‌پذیری سلولز پیشنهاد کردند. در میان آن‌ها، تیمارهای شیمیایی، مکانیکی و آنزیمی آزمایش شدند. علاوه بر این، تیمار آنزیمی یک موضوع جالب توجه هست زیرا آنزیم‌ها غیرسمی هستند و برای محیط‌زیست مضر نیستند [۱۸]. تیمارهای آنزیمی سلولز به‌عنوان یک راه جدید افزایش واکنش‌پذیری، معرفی شده‌اند [۲۲]. در مقیاس صنعتی مهم‌ترین، واکنش‌پذیری سلولز با اسیدهای معدنی یا محلول‌های هیدروکسید فلزی به ویژه استفاده از محلول NaOH می‌باشد [۵].

موازی مرتب با دو پلی‌مورف^۱، I α و I β دارد. زنجیره مرتب بازسازی شده مثل رایون^۲ و سلوفان^۳ یا سلولز II مرسریزه^۴ شده غیرموازی هستند. تیمار سلولز با آمونیاک^۵ مایع سلولز III را بازسازی می‌کند [۱۸]. سلولز، یک پلی‌ساکارید^۶ زیست تخریب‌پذیر است که می‌تواند در مخلوط سدیم هیدروکسید^۷ و کربن دی‌سولفید^۸ جهت به دست آمدن سلولز زانتات حل شود و سپس درون محلول اسید(اسید سولفوریک^۹) برای ساخت فیلم سلوفان واکنش دهد [۱۹].



شکل ۲- ساختار سلولز

۲-۲- واکنش‌پذیری و دسترس‌پذیری سلولز

خواص شیمیایی و فیزیکی سلولز را تنها می‌توان به درستی با آگاهی از ماهیت شیمیایی مولکول سلولز، ساختار و مورفولوژی^{۱۰} آن در حالت جامد به‌دست آورد. آگاهی عمیق از خواص ساختاری سلولز طبیعی به درک اثرات جایگزین‌های مختلف خواص شیمیایی و فیزیکی سلولز و مشتقات آن نیاز دارد [۲۰]. واکنش‌پذیری سلولز می‌تواند به ظرفیت دارابودن آن در واکنش‌های فراوان شیمیایی اشاره کند. هر واحد گلوکز در یک پلی‌مر سلولز سه گروه هیدروکسیل دارد. دو گروه هیدروکسیل ثانویه روی کربن‌های دو و سه نسبت به گروه هیدروکسیل اولیه روی کربن شش واکنش‌پذیرتر است [۷]. بنابراین واکنش‌پذیری در بسیاری از اندازه‌گیری‌های مختلف، به توضیح توانایی سلولز به واکنش برای تولید مشتقات سلولز اطلاق می‌شود. در این

- 1- Polymorphs
- 2- Cellophane
- 3- Mercersation
- 4- Ammoniac
- 5- Ammoniac
- 6- Polysaccharide
- 7- Hydroxide
- 8- Desulfhyd
- 9- Sulfuric acid
- 10- Morphology

- 11- Covalent
- 12- Oxidation
- 13- Dimethyl sulfoxide
- 14- Dimethyl foran

۲-۳- خمیر حل شونده

خمیرهای حل شونده، خمیرهای شیمیایی هستند که از بیش از ۹۰٪ سلولز خالص (α - سلولز) تشکیل شده اند. این خمیرها از خرده چوبها (۸۰٪) و لیتتر^۱ پنبه (۲۰٪) با استفاده از یک تیمار با قلیای ملایم در دمای بالا جهت حذف ناخالصیها و به دنبال آن رنگبری جهت دستیابی به سطح درجه روشنی مورد نیاز تولید می شوند که لیتتر پنبه پالایش شده بیشترین خلوص سلولز (۹۹٪) را نشان داده است [۲۳]. این خمیر بسیار تمیز و به عنوان یک ماده خام برای تولید انواع مختلف محصولات سلولزی از قبیل الیاف، فیلمها و مشتقات (مثل کربوکسی متیل سلولز^۲، سلولز استات^۳ و انواع مختلف سلولز بازسازی شده از قبیل ویسکوز و سلولز میکرو کریستالی^۴) به کار می رود [۹].

خمیرهای حل شونده هزینه های زیادی نسبت به خمیرسازی کرافت دارند و به همین دلیل عوامل متعددی از قبیل هزینه های چوب (تولید این خمیرها بازده کمی دارد چون همی سلولزها حل می شوند و فوراً شسته می شوند)؛ هزینه های سرمایه (زیرا بازده کم است، آماده سازی بیشتری ممکن است برای تولید زیاد لازم باشد)؛ هزینه های شیمیایی؛ میزان تولید (کمتر از خمیرهای درجات کاغذ) و فهرست موجودیها و ذخیره ی فضا (خمیرهایی که برای مصرف کننده های ویژه با نیازهای مشخص تولید می شوند، که مستلزم کنترل زیاد موجودی انبار هستند) را شامل می شود. در نتیجه، تبدیل خمیرهای درجات کاغذ به خمیرهای حل شونده قابلیت زیستی دارد [۱۸].

۲-۳-۱- فرآیندهای خمیرسازی برای خمیر حل شونده

دو فرآیند اصلی برای تولید خمیر حل شونده، فرآیند سولفیت و پیش هیدرولیز کرافت است (که فرآیند^۵ PHK نامیده می شود) [۶، ۱۲ و ۲۴]. فرآیند پیش هیدرولیز کرافت خمیری با مقدار سلولز بیش از ۹۶٪ تولید می کند [۱۲]. این فرآیند شامل فرآیند لیگنین زدایی قلیایی با استفاده از سدیم هیدروکسید (NaOH) و سدیم سولفید (Na₂S) به عنوان مواد شیمیایی فعال لیگنین زدایی می باشد. تخریب کربوهیدراتها در فرآیند قلیایی طی ۴۰۰-۲۰۰ دقیقه انجام می شود و زمان پخت شامل سه واکنش عمده است: پوست کنی در انتهای زنجیره کربوهیدرات یا پوست کنی اکسایشی اتفاقی در زنجیره و در دمای بالای ۸۰°C و هیدرولیز قلیایی در دمای بالای ۱۴۰°C می باشد [۶]. در نتیجه، بازده سلولز در خمیرسازی کرافت اگرچه تا حد بسیار کمتر از همی سلولزها، تخریب همی سلولزها با سرعت بیشتر منجر به DP^۱ کمتر، زنجیره های شاخه ای شده و حالت آمورف می شود. با این حال، همی سلولزهای باقی مانده در ساختارشان کمتر شاخه ای می شوند، افزایش تمایل برای کریستالی شدن و تمایل به پیوستن به مولکولهای سلولز که در چرخش است می تواند مقاومت قلیایی همی سلولزها در فرآیند ویسکوز را افزایش دهد. تخریب سلولز بیشتر در فاز آخر از توالی پخت رخ می دهد و حتی با آنکه DP کاهش می یابد، کل کاهش بازده در دمای بالاتر، نسبتاً اندک است [۵].

فرآیند سولفیت اسیدی، رایج ترین فرآیند برای تولید خمیر حل شونده است و مزایای این روش شامل میزان بازیابی بالای مواد شیمیایی غیر آلی پخت و رنگبری کاملاً عاری از کلر می باشد. یک عیب آن اینست که نتایج آن در خمیر با یک توزیع گسترده وزن مولکولی سلولز همراه است [۹]. فرآیند سولفیت اسیدی می تواند با استفاده از

- 1- Linter
- 2- Carboxymethyl cellulose
- 3- Cellulose Acetate
- 4- Microcrystalline

5- Pre-hydrolysis Kraft

6- Depolymerization

فصلنامه علمی-ترویجی علوم و فنون

دو فرآیند پایه برای تولید خمیر حل شونده استفاده می شود [۱۲]. فرآیند سولفیت اسیدی و پیش هیدرولیز کرافت که ۹۲-۹۰٪ مقدار سلولز خمیر سولفیت جهت ساخت ویسکوز رایون برای منسوجات و سلوفان استفاده می شود، ۹۸-۹۶٪ مقدار سلولز خمیر کرافت جهت ساخت نخ رایون برای محصولات صنعتی از قبیل مغز لاستیک، مواد خام رایون برای پارچه های با کیفیت بالا و استات مختلف و دیگر محصولات ویژه استفاده می شود [۳].

۴- مشتقات حاصل از خمیر حل شونده (مشتقات سلولز)

امروزه تولید سلولز عمدتاً روی صنعت خمیر و کاغذ متمرکز دارد. با این حال، یک شاخه ی آن درگیر تولید مشتقات سلولز و سلولز بازسازی شده است. در تولید مشتقات سلولز، سلولز با جایگزینی در گروه های هیدروکسیل اصلاح می شود، در حالی که برای سلولز بازسازی شده، سلولز به طور شیمیایی حل شده و سپس احیا می شود. مشتقات سلولز می توانند با مشتق سازی سلولز از حالت های حلال پوشی با استری (واکنش الکل با کربوکسیلیک اسید) و اتری (واکنش الکل با آلدهید) کردن گروه های هیدروکسیل^۹ تولید شوند. اترهای سلولز مثل سلولز (دی) استات و سلولز (تری) استات نیاز به افزودن مواد افزودنی برای تولید مواد ترموپلاستیک دارند. اترهای سلولز مثل هیدروکسی پروپیل سلولز^{۱۰} و متیل سلولز^{۱۱} به جز اتیل سلولز^{۱۲} و بنزیل^{۱۳} سلولز قابل حل در آب هستند [۲۰]. مثال هایی از مشتقات سلولز: کربوکسی متیل سلولز (CMC) (به عنوان یک غلیظ کننده و تثبیت کننده)؛ اتیل هیدروکسیل سلولز^{۱۴} (EHEC) (به عنوان یک عامل آب نگه دار و غلیظ کننده) و سلولز نترات^{۱۵} (در

کاتیون های^۱ مختلف، pH خمیرسازی و دمای پخت، تغییر یابد. فرآیند سولفیت، خمیری با مقدار سلولز بیشتر از ۹۲٪ تولید می کند. می توان از آمونیوم^۲، کلسیم^۳، منیزیم^۴ یا سدیم به عنوان مواد پایه استفاده کرد [۱۲]. بسته به چوب، زمان پخت بیشتر از ۱۰ hrs و ۱۴۵°C اعمال می شود. فرآیند سولفیت با دو یا سه مرحله پخت بعدها جهت تناوب بین سطوح مختلف pH به منظور بهبود حذف بیشتر همی سلولز و لیگنین معرفی شد. زمان واکنش طی مرحله اول بالای hrs ۲-۶ و ۲-۴ hrs در ۱۴۰°C در مرحله دوم می باشد. یک ایراد عمده برای فرآیند سولفیت، محدودیت استفاده از مواد چوبی است. شرایط اسیدی روی فرآیند سولفیت شکست پیوندهای گلیکوزیدی در سلولز و همی سلولزها را ارتقا می دهد. به علت DP کمتر آن ها و حالت آمورف، همچنین پیوندهای ضعیف گلیکوزیدی، همی سلولزها نسبت به سلولز راحت تر دی پلیمریزه^۵ (واکنشی که طی آن مونومرها به هم متصل می شوند) شده و در مایع پخت به عنوان مونوقندها حل خواهند شد. حتی با وجود آنکه زنجیره های سلولز با هیدرولیز اسیدی طی تمام فرآیند پخت تحت تأثیر قرار می گیرند، دی پلیمریزاسیون^۶ عمده ی سلولز تا پایان لیگنین زدایی رخ نمی دهد [۵].

۳- کاربردهای خمیر حل شونده

حدود ۷۷٪ از کل خمیر حل شونده در تولید الیاف سلولزی (رایون و استات) استفاده می شود. این مقدار شامل: (۱) مواد خام رایون ویسکوز و نخ فیلامنت^۷ که عمدتاً برای منسوجات، مغز لاستیک و محصولات صنعتی مختلف. (۲) مواد خام استات و نخ فیلامنت برای منسوجات و الیاف استات (الیاف خام) برای فیلتر^۸ سیگار استفاده می شود.

- 1- Cationic
- 2- Amonium
- 3- Calcium
- 4- Manganese
- 5- Depolymerise
- 6- Polymerization
- 7- Depolymerization
- 8- Filter

- 9- Hydroxyl
- 10- Hydroxypropylcellulose
- 11- Methyl cellulose
- 12- Ethyl cellulose
- 13- Benzyl
- 14- EthylHydroxy cellulose
- 15- Nitrate cellulose

تولید مواد منفجره) استفاده می‌شود. محصول اصلی سلولز بازسازی شده رایون است که در صنعت نساجی کاربرد دارد. این فرآورده‌های بر پایه‌ی سلولز به علت قابلیت حل ویژه، قابلیت انعطاف و نرمی‌شان مفید است. کاربردهای آن‌ها در صنایع داروسازی، نساجی، بسته‌بندی، غذا و نقاشی در بین سایرین متمرکز است. در (جدول ۱) برخی از کاربردهای مشتقات خمیر حل شونده آمده است [۱].

جدول ۱- تعدادی از کاربردهای مختلف مشتقات حاصل از خمیر حل شونده [۲].

مشتقات	کاربردها
ویسکوز رایون	تقویت تسمه و لاستیک
منجیت ^۱	پوشاک، مبلمان
الیاف با مقاومت بالا	پوشاک
رایون معمولی	بسته‌بندی
سلوفان	پوشاک
الیاف پیوسته	اسفنج، لفاف سوسیس
متفرقه	پوشاک، مبلمان
استرها	فیلتر سیگار
استات	فیلم ^۳ ، ورقه، قطعات
الیاف پیوسته	تزریقی
فتیله	ورقه، قطعات تزریقی
پلاستیک	لاک، روغن جلا، فیلم، مواد منفجره
مخلوط استرها	پاک‌کننده، آرایشی، آهار کاغذ و لفاف مواد غذایی، گل‌حفاری
پلاستیک	رنگ لاتکس، گل‌حفاری چاه نفت
نیتراک	غذایی و دارویی، رنگ
اترها	جوهر، اندود کردن
کربوکسی متیل سلولز	غذایی، دارویی
هیدروکسی اتیل سلولز	مایعات شونده
متیل سلولز	
اتیل سلولز	
هیدروکسی پروپیل سلولز	
کربوکسی متیل هیدروکسی اتیل سلولز	

۱- مجموعه‌ای از نخ‌ها را که به صورت تار و پود بافته شده و بر روی آن لایه‌ای از لاستیک خام کشیده می‌شود، منجید یا اصطلاحاً فایریک می‌گویند.

۴-۱- فیلم‌های سلولزی

مطالعات مختلف روی فیلم‌های بر پایه سلولز نشان می‌دهد که آن‌ها می‌توانند برای بسته‌بندی محصولات غذایی استفاده شوند. مقدار زیادی از مشتقات سلولز به طور تجاری تولید می‌شوند که عموماً سلولز استات^۱ (CA) برای بسته‌بندی مواد غذایی (فرآورده‌های تازه و پخته شده) استفاده می‌شود. فیلم‌های سلولزی معمولاً از مواد مختلفی ساخته می‌شوند که از میان آن‌ها سلولز استات (CA)، سلوفان، کربوکسی متیل سلولز (CMC)، هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC)، میکروفیبریل سلولز^۲ (MFC) بر پایه سلولز ایجاد می‌شوند [۲۲]. امروزه از باکتری سلولز^۳ (BC) حل شده در N-متیل مورفولین N-اکسید^۴ (NMMO) جهت تولید فیلم‌های BC بازسازی شده در فاز وارونه نیز استفاده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که BC در NMMO کاملاً حل شده و بلورینگی مواد از ۷۹/۲۰٪ تا ۳۸/۱۷٪ کاهش یافته و تغییر از سلولز I به سلولز II رخ داده است. همچنین ساختار دسته‌ای شده از مواد طبیعی با بخش‌های همگن و متراکم شده جایگزین شده، بنابراین فیلم‌های بازسازی شده‌ی BC خواص مکانیکی و ممانعتی بهتری داشتند و ثبات حرارتی مشابه با BC طبیعی بوده است [۲۵]. برای تهیه‌ی محصولات سلولزی، محلول سلولز باید در عامل انعقاد معینی بازسازی شود. برای محلول سلولز -NMMO، آب، مایعات قطبی، از قبیل آب یا الکل به عنوان عوامل انعقاد استفاده می‌شوند که با NMMO قابل اختلاط هستند و سبب حذف آن از محلول سلولز می‌شوند (شکل ۳).

فیلم‌های تهیه شده به وسیله‌ی انعقاد با آب گرم شفاف بوده که پیشنهاد شده بازسازی خوب سلولز در محلول از طریق نوآرایی پیوندهای هیدروژنی ماکرومولکول‌های سلولز انجام شده است [۱۹].

- 1- Cellulose acetate
- 2- Microfibril cellulose
- 3- Bacterial Cellulose
- 4- N-methyl Morpholine N-oxide

مواد خام استفاده شده جهت تولید این پلی‌مرها استیک اسید، استیک انیدرید و سولفوریک اسید هستند. سلولز، استیک اسید و استیک انیدرید با هم مخلوط و جهت تشکیل پلی‌مرهای سلولز استات واکنش می‌دهند (شکل ۵).

بسته به روش فرآوری آن، سلولز استات می‌تواند برای کاربردهای متنوع زیادی برای مثال پارچه، فیلم‌ها، فیلتر سیگار، غشاها یا الیاف استفاده شود [۲۱]. از ویژگی‌های آن می‌توان به شفافیت نوری، چاپ‌پذیری، تأیید شده برای تماس مستقیم با غذا، ثبات حرارتی تا $180^{\circ}\text{F}/60^{\circ}\text{C}$ اشاره کرد. فیلم‌های سلولز استات برای تعدادی از انواع بسته‌بندی مثل بسته‌بندی مواد خوراکی و غیرخوراکی شامل شناسایی و برجسب، ذخیره‌سازی، پوشاک، فیلم‌های تصویری، پزشکی بکار می‌روند.

۴-۳- سلوفان

واژه‌ی سلوفان از اولین واج سلولز و آخرین واج دیافان^۱ به معنی شفاف مشتق شده است. سلوفان در اوایل سال ۱۹۰۰ در فرانسه ابداع شد و در این قرن در ۱۹۲۴ توسط^۲ معرفی شد. سلوفان ۱۰٪ زیست تخریب‌پذیر و از منبع تجدیدشدنی ساخته می‌شود. آن یک ماده‌ی نازک، انعطاف‌پذیر و شفاف است که عمدتاً در کاربردهای بسته‌بندی استفاده می‌گردد. فیلم سلوفان در انواع مختلفی تولید می‌شود که عبارتند از:

(۱) فیلم ضخیم.

(۲) فیلم پهن.

(۳) نوع و درجه پوشش‌دهی.

(۴) ترکیب با سایر مواد

مواد خام اولیه‌ی استفاده شده در تولید سلوفان، خمیر حل‌شونده است که از تهیه‌ی خمیر چوب به دست می‌آید [۱۳]. فرآیند تولید سلوفان شامل پنج مرحله اصلی عبارتند از:

(۱) اشباع شدن خمیر چوب در محلول سدیم هیدروکسید برای چندین ساعت جهت تشکیل سلولز قلیایی.

(۲) پلیمریزاسیون سلولز قلیایی، تحت شرایط کنترل شده.

(۳) واکنش سلولز قلیایی با کربن دی‌سولفید جهت تشکیل زانتات سدیم قلیایی قابل حل.

(۴) تشکیل ویسکوز با زانتات سدیم حل‌شونده در یک محلول سدیم هیدروکسید.

(۵) بیرون آمدن ویسکوز از طریق یک شکاف درون حمام انعقاد آب/سولفوریک اسید/سدیم سولفات می‌باشد. پس از بازسازی سلولز، فرآیند با خشی‌سازی، شستشو و خشک کردن فیلم کامل می‌شود [۲۶].

سلوفان به‌عنوان یک ماده پوشش‌دهی برای بسته‌بندی غذا استفاده می‌شود [۲۷]. بازارهای اولیه برای سلوفان محصولات غذایی، دارویی و بهداشتی هستند. در بخش غذا، سلوفان برای بسته‌بندی آجیل، آب‌نبات‌ها، میوه‌های خشک‌شده، ادویه‌ها، کیک مخلوط و محصولات روغنی یا چرب استفاده می‌شود. از ویژگی‌های سلوفان می‌توان به تاخوری (سلوفان برخلاف فیلم‌های پلاستیکی می‌تواند شکل خود را حفظ کند، به ویژه در کاربردهای پیچانیدن از قبیل بسته‌بندی آب‌نبات)، سهولت در پارگی (مقاومت کششی در سلوفان برای سهولت در پاره کردن و باز کردن محصولات اجازه می‌دهد که این مواد برای بسته‌بندی و نوار استفاده شوند)، ماشین‌کاری (سلوفان را می‌توان به راحتی برش داده و مهروموم کرد)، ظاهر (سلوفان دارای سطح بالایی از برآقیت و ماتی در برابر فیلم‌های انعطاف‌پذیر می‌باشد)، مقاومت به دمای بالا (سلوفان می‌تواند در دماهای بالاتر از تعدادی فیلم‌های پلاستیکی رایج استفاده شود)، ممانعت در برابر هوا و رطوبت (وقتی سلوفان با پلی‌مر پلی‌وینیل کلراید یا سایر رزین‌های مانعتی پوشش‌دهی شود، مقاومت، مهر کردن و خواص مانعتی آن افزایش می‌یابد، سلوفان پوشش‌دهی نشده مانع

1- Dyafan

2- E. I. du Pont de Nemours و Company, Inc

خوبی برای گازها و بوهاست؛ اما در برابر رطوبت مانع ضعیفی است) اشاره کرد.

وجود، خواص مکانیکی و ممانعتی رطوبت آن‌ها باید بهبود یابد.

۴-۴- کربوکسی متیل سلولز (CMC)

الیاف سلولز به مشتقات سلولز ارزشمند تبدیل می‌شوند که به راحتی با ارزش افزوده، قابل فروش هستند. سلولز قلیایی و کربوکسی متیل سلولز (CMC) مهم ترین مشتقات سلولز هستند. آلفا سلولز به‌عنوان ماده خام برای تولید CMC به کار می‌رود که از الیاف کوتاه پنبه به دست می‌آید و سپس پالایش می‌شود. تولید کربوکسی متیل سلولز با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید در واکنش‌های پی در پی با مونوکلرواستات^۱ (MCA) در شرایط مطلوب انجام می‌شود. CMC اتری است که گروه‌های هیدروکسیل گلوکز با گروه کربوکسی متیل مونوکلرواستات جایگزین شده است. کربوکسی متیل سلولز در صنایع غذایی، دارویی، پاک‌کننده‌ها و آرایشی و به‌عنوان یک ماده نگه‌دارنده برای بسته‌بندی میوه‌های تازه و غلیظ‌کننده برای محصولات دارویی است. فیلم پوشش‌دهی شده روی الیاف سلولز با ژل CMC ویژگی‌های فیزیکی کاغذ برای اهداف چاپ را افزایش می‌دهد. از طرف دیگر به‌عنوان گل حفاری در صنعت نفت و غلیظ‌کننده‌ی رنگ در صنعت نساجی کاربرد دارد. مرحله اصلی در واکنش کربوکسی متیل، تشکیل سلولز قلیایی است که ساختار بلورینگی سلولز اصلاح شده و دسترس‌پذیری الیاف برای مواد شیمیایی با واکنش‌پذیری افزایش می‌یابد [۲۹].

۴-۵- هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC)

فیلم‌های بر پایه هیدروکسی پروپیل متیل سلولز (HPMC) از مشتقات سلولز هستند که در صنایع داروسازی استفاده می‌شوند، آن‌ها به‌عنوان بخشی از فرمول پایه برای پوشش تازه‌ی زغال اخته به کار می‌روند [۲۹] و کاربردهای امیدوارکننده‌ای در صنایع غذایی دارند، زیرا دوستدار محیط‌زیست، کم هزینه، انعطاف‌پذیر و شفاف هستند. با این

۴-۶- میکروفیبریل سلولز (MFC)

سلولز میکروفیبریلی شده (MFC)، سلولزی است که در لایه خارجی الیاف با برش مکانیکی در معرض دسته‌های فیبریل قرار می‌گیرد. این فیبریل‌ها از لحاظ قطر در مقایسه با الیاف اصلی بسیار کوچک‌تر هستند [۳۰]. MFC^۲ اولین بار در سال ۱۹۸۳ توسط تورباک^۳ و همکاران توسعه داده شد که اخیراً به‌عنوان یک ماده بسته‌بندی تکوین یافته زیرا بسیاری از خواص ممانعتی و مکانیکی در بسته‌بندی الزامی است. تحقیقات قبلی نشان می‌دهد که مقاومت فیلم‌های بر پایه‌ی MFC برای کاربردهای بسته‌بندی مورد نیاز است که می‌تواند به راحتی در 35 g/m^2 وزن پایه به دست آید، فیلم‌های MFC جهت خواص مکانیکی مناسب با بسته‌بندی ترکیبی بر پایه پلی‌استر جهت دار اتیلن وینیل الکل قابل مقایسه هستند. برای فیلم‌های بر پایه MFC، تخلخل که ملاک مهمی برای بسته‌بندی و خواص ممانعتی است با خشک کردن حلال‌های مختلف، ایجاد یک شکل تنظیم شده که مزیت بیشتری از پلاستیک‌هایی که با ذوب کردن شکل می‌گیرند، فراهم می‌شود [۲۷].

۵- نتیجه گیری

تقاضا برای الیاف و خمیرهای حل‌شونده در دهه‌ی گذشته توسعه یافته و بنابراین امروزه تلاش‌های زیادی برای تولید خمیرهای حل‌شونده از خمیرهای درجات کاغذ به علاوه از فناوری‌های رایج مثل فرآیندهای سولفیت اسیدی و پیش‌هیدرولیز کرافت و همچنین استفاده از تیمارهای آنزیمی جهت تولید خمیر حل‌شونده اقتصادی‌تر انجام گرفته است. مشتقات حاصل از این

2- Microfibril cellulose

3- Turbuk

1- Monochloro acetate

cellulose in NMMO. Carbohydrate polymers 87: 1020– 1025. 2011.

7. Kopcke, V. Improvement on cellulose accessibility and reactivity of different wood pulps. Royal Institute of Technology, Stockholm.

8. Schlotter, N. E. 1988. Rayon, in Mark, H. F., Encyclopedia of polymer science and engineering. 14. 45-69 (CD-ROM), Paulo Alto, Dialog information service. 2008.

9. Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., Pawlak, J. J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications. springer science + business media B.V. 17:835–848. 2010.

10. Kopcke, V. Conversion of wood and Non-wood paper-grade pulps to dissolving-grade Pulps, Doctoral Thesis in pulp and paper, Royal institute of technology, Stockholm. 2010.

11. Staudinger, H. Diehoch molecularen organischen verbindungen - kautschuk and cellulose, Springer verlag, Berlin, 2nd Edn. 1932.

12. Christoffersson, K.E. Dissolving pulp – multivariate characterisation and analysis of reactivity and spectroscopic properties. Printed in sweden by VMC- KBC Umea university. 2005.

13. Kleinert, T. N., and Salze, E. Recovery of cellulose from fibrous plant raw materials - by continuous decomposition process using aq. aliphatic alco-hols or ketones. Patents DE2644155, AT 7706645. 1977.

14. Strunk, P. Characterization of cellulose pulps and the influence of their properties on the process and production of viscose and cellulose ethers. Department of chemistry, Printed in sweden by VMC- KBC Umeå university. 2012.

15. Sixta, H. Handbook of pulp, Volume 1&2, Wiley-VCH verlag GmbH & Co.KG&A, Weinheim. 2006.

خمیرها(فیلم‌های سلولز بازسازی شده) مانند سلوفان، سلولز استات و غیره به دلیل زیست تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری نیز از دیرباز در صنعت بسته‌بندی مورد استفاده بوده و امروزه پیشرفت‌های عظیمی در این زمینه صورت گرفته که می‌توان به فیلم‌های خوراکی بر پایه سلولز اشاره کرد. این فیلم‌های سلولزی به دلیل خواص ویژه‌ی مکانیکی و ممانعتی در برابر نفوذ رطوبت و گازها رقابت گسترده‌ای در صنعت بسته‌بندی ایجاد کرده است. به همین دلیل، مروری کامل بر این خمیرها و کاربردهای مشتقات آن در صنعت بسته‌بندی حائز اهمیت بوده و مطالعات صورت گرفته، امری اجتناب‌ناپذیر است.

۶- منابع

۱. نیکخواه دافچاهی، م. تولید و ارزیابی خمیر

حل‌شونده از صنوبر با استفاده از فرآیند سودا

آتراکینون. پایان‌نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه علوم

کشاورزی و منابع طبیعی گرگان. ۱۳۹۰.

2. Krassing, H.A. Cellulose; structure, Accessibility and reactivity, Polymer monographs Vol. 11. Gordon and breach science publishers, Amesterdam. 1993.

3. Bajpai, P. Biotechnology for pulp and paper processing. Springer, NewYork. 2012.

4. Hinck, J. F., Casebier, R. L., and Hamilton, J. K. In Pulp and Paper Manufacture (O.V.Ingruder, J. J. Kocurek, and W.Wong,Eds.), vol. 4,Tappi press, Atlanta, pp. 213–243. 1985.

5. Sixta, H., Harms, H., Dapia, S., Parajo, J.C., Puls, J., Saake, B., Fink, H.P and Roder, T. Evaluation of new organosolv dissolving pulps. Part I: Preparation, analytical characterization and viscose processability. Cellulose 11.73–83. 2004.

6. Shanshan, G., Jianqing, W., Zhengwei, J. Preparation of cellulose films from solution of bacterial

- breach science publishers, Amsterdam. 6-42. 1996.
27. Sjostrom, E. Wood chemistry, Fundamentals and application. Academic press, New York. 1981.
28. Harworth, W. N. The structure of carbohydrates. *Helvetica chimica acta* 11. 534-548. 1928.
29. Peelman, N., Ragaert, P., Meulenaer, B. D., Adons, D., Peeters, R., Cardon, L., Impe, F. V., Devlieghere, F. "Application of bioplastics for food packaging", *Food science & technology* 32. 128-141. 2013.
30. Paleologou, M. Dissolving pulps: technical challenges and opportunities. Panel discussion on dissolving pulps, *paperweek*. 2012.
16. Fischer, S., Thummler, K., Volkert, B., Hettrich, K., Schmidt, I., and Fischer, K. Properties and applications of cellulose acetate. *Macromol. Symp.* 262, 89-96. 2008.
17. Gehmayr, V., Sixta, H. Dissolving pulps from enzyme treated kraft pulps for viscose application. 2011.
18. Li, R., Zhang, L., Xu, M. 2011. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water: Structure and properties. *Carbohydrate polymers* 87: 95- 100
19. Turbak, A. A critical review of cellulose solvent systems. *ACS Symposium series 58*, American chemical society . 1977.
20. Payen, A. Troisieme memoire surle development vegetaux *Extrait des memoires del.Academie Royale des Sciences: Tomes III des savants entranges*, Imprimerie royale, Paris. 1842.
21. Granstrom, M. Cellulose Derivatives: Synthesis, Properties and Applications. Laboratory of organic chemistry, Department of chemistry, Faculty of science university of helsinki finland. 2009.
22. Osorio, F., Molina, P., Matiacevich, S., Enrione, J., and Skurtys, O. Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings
23. Puls, J., Saake, B., Parajo, J. C., Abad, S., Sixta, H., Harm, H., Fink, H. P., Weigel, P., Al Ghatta, H., and Glionna, A. Comparative production of dis- solving pulps by Acetosolv-, formacell- and milox-pulping. *proceedings of ISWPC.7-10* . 1999.
24. Zhang, Y., Ji, Q., Qi, H., and Liu, Z. Structure and properties of regenerated cellulose film with fluorocarbon coating. *Physics procedia* 32. 706 - 713. 2012.
25. Sundberg, J., Toriz, G., and Gatenholm, P. "Moisture induced plasticity of amorphous cellulose films from ionic liquid", *Journal of Polymer.* 54. 6555-6560. 2013.
26. Krassig, H. Cellulose, Polymer monographs Volume 11, Gordon and

آدرس نویسنده

کرمانشاه- خیابان سعدی- کوچه یارمحمدی-

پلاک ۱۵۲ کدپستی: ۶۷۱۸۷-۵۳۵۵۵