تحضير خلات السليلوز باستخدام بدائل محلية متوفرة بواسطة المعالجات الكيمياوية وعملية الاستلة

حميد علي حسين و ناصر عبد الحسن ناصر
جامعة الكوفة/ كلية العلوم

(NJC)

(تاريخ الاستلام ٣ / ٨ / ٢٠٠٨) **(تاريخ القبول ١٠ / ١١ /٢٠٠٨)**

الخلاصة

تم في هذا البحث تحضير خلات السليلوز من بديل محلي متوفر هو جريد النخيل (Frond midrib) عن طريق المعالجة الكيمياوية باستخدام محلول قاعدي NaOH بتركيز 3% لتقليل نسبة البنتوزان والهكسوزان والهيميسليلوز وبالتالي رفع نسبة السليلوز ، ثم تلتها عملية استلة Acetylation باستخدام مزيج من (حامض الخليك اللامائي وحامض الخليك الثلجي مع حامض معدني H_2SO_4 كعامل مساعد) المادة المحضرة شخصت باستخدام تقنية FT-IR وكذلك فحوصات درجة الانصهار والأذابة وحرق المادة المحضرة.

Abstract

Cellulose acetate has been prepared by using (frond midrib) as local substitutes via chemical treatment by 3% conc . NaOH solution ,to reduce percentages of pentosans , hexosans and hemicellulose , by extension this will increase cellulose percentage . After that acetylation done by using mixture of(acetic anhydride , glacial acetic acid , conc H_2SO_4 as Catalyst) . Prepared material characterized by FT-IR melting point , solubility and combustion of produced material.

المقدمة

خلات السيليلوز مادة بوليمرية بشكل خيوط او قطع تذوب جيدا في كل من الاسيتون، مثيل اثيل كيتون ، الكلوروفورم ولا تذوب في الماء او الكحول ، وتعتبر احد مشتقات السليلوز المهمة التي تدخل في صناعات مختلفة مثل صناعة الخيوط والالياف والافلام الشفافة وكمادة اساسية للصناعات البلاستكية المختلفة [١] كما امكن استخدامها في تصنيع اغشية بوليمرية انتقائية [٢] وتمثل خلات السليلوز احد استرات السليلوز الناتجة من عملية الاستلة Acetylation وذلك بتاثير حامض الخليك اللامائي وحامض الخليك الثلجي على السليلوز وبوجود حامض معدني كعامل مساعد ويكون السليلوز المستخدم في تصنيع المادة بشكل لب الخشب wood pulp او زغب القطن Linter cotton [١] وقد عالجت احدى براءات الاختراع [3] مسألة الخمول الموجود في السليلوز وذلك بتعريض لب الخشب المضغوط الى تيار من الهواء الساخن بحيث تكون درجة الحرارة للهواء المجفّف الخارج بين (٨٠ – ٩٥)م°وهذا المدى يضمن عدم تأثر السليلوز كيمياويا وكذلك يساعد في خفض الرطوبة الى المدى المناسب والذي يتراوح بين (٤–١٥%) وزنا .

استطاع (Amir) واخرون[٤] تحضير خلات السليلوز ثم استخدامها في تشكيل بوليمر جديد مع متعدد الاثيلين ودرست خواص البوليمر الجديد وظهر بأنه يتمتع بمواصفات جيدة ، كما تمكن (Lifeng) [٥] واخرون من تحضير خلات السليلوز باستخدام عامل مساعد صلب محمول على اوكسيد الزركونيوم (SO_4^{-2}/ ZrO_2) وبدون استخدام مذيب ودرسوا خواص الخلات المتكونة بواسطة FT-IR ، H.NMR وتم تحقيق درجة عالية من التعويض بمجموعة الاستيل .

ان الهدف من هذا البحث هو تحضير خلات السليلوز باستخدام مادة اولية هي جريد النخيل ((Frond midrib)) والذي يمثل جزء من اجزاء نخلة التمر . حيث تعتبر الاعداد الهائلة للنخيل مشجعا على استخدام اجزاء منها كمادة اولية اساسية لمختلف الصناعات وعلى سبيل المثال تبلغ اعداد الجريد المقطوعة سنويا بحدود (٢١٠ مليون) [٦] .

ان الاطلاع على الادبيات المتيسرة حول المكونات الكيمياوية لاجزاء النخلة تمهيدا لاستخدامها كمواد اولية يبين قلة هذه الادبيات وانها لاتتناسب واهمية هذه الشجرة المباركة .

ان اول اشارة لتحضير عجينة اللب من اجزاء النخلة (الاوراق) ذكرت من قبل الباحث (Numan) [٧] وذلك في عام (١٩٣٥) ، كما اشار (Ezzat) [٨] الى انه من السهل تقنيا تحضير اللب Pulp المستخدم للصناعات المختلفة مثل صناعة الورق وذلك باستخدام (اوراق النخيل) كمادة اولية .

كما درس (Bukhaev) [٩] جريد النخيل دراسة معمقة من ناحية المكونات الكيمياوية وبين انه يحتوي على نسبة جيدة من السليلوز الكلي Holocellulose تبلغ (٥٥,٦%) وبين كذلك ان نسبة الالفا – سليلوز ((السليلوز الحقيقي)) هي (٣٣,٥%) وهذه النسبة اعلى عما موجود في ساق العثق والكرب .

ولم نجد بين االادبيات المتوفرة مايشير الى تحضير خلات السليلوز باستخدام سليلوز مصدره جزء من اجزاء نخلة التمر

الجزء العملي

١- الأجهزة المستخدمة

- مطياف فورير للأشعة تحت الحمراء ، نوع
FTIR Spectrophotometer 8400S , Shimadzu , Japan .

- جهاز قياس درجة الانصهار، نوع
Melting point apparatus IA 9300, Electrothermal , UK .

- مجفف كهربائي ،
Oven U40 , memmer t, Germany

- ميزان حساس
Sensitive balance , Sartorius BL 210 S , Germany .

٢- تهيئة المادة الأولية:

اخذت المادة الأولية ((جريد النخيل)) بهيئتها الطبيعية الجافة وبعد تنظيفها تم تقطيعها الى اجزاء صغيرة حتى تتعرض المادة باجمعها الى العملية القادمة (المعالجة الكيمياوية) والحصول على أفضل النتائج .

٣-المعالجة الكيمياوية للمادة الأولية

وضع (9.0) غم من المادة الأولية المهيئة على شكل اجزاء صغيرة في دورق دائري سعة (٥٠٠)مللتر واضيف اليها (١٥٠) مللتر من محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز ٣% ، ومن ثم سخن المزيج عند (١١٠)م° باستخدام التصعيد (Reflex) لمدة (٣) ساعات ، بعدها تم فصل المادة الصلبة بالترشيح واجراء عملية الغسل بالماء المقطر لمرات عديدة للتخلص من المادة القلوية واخيرا تم تجفيفها بمجفف كهربائي عند (٧٠)م° لمدة ساعة ونصف .

٤- تحضير مادة خلات السليلوز [١]

اضيف (٣,٥) غم من المادة التي تمت معالجتها كيمياويا الى وسيط تفاعل الاستلة والمكون من (١٠) مللتر من حامض الخليك اللامائي مع (١٦,٥) مللتر من حامض الخليك الثلجي و(١) مللتر من حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد وتم رج المزيج بشكل مستمر مع تثبيت درجة حرارة التفاعل عند (٧)م° وذلك باستخدام حمام ثلجي ولمدة (٥) ساعات ، بعدها رشحت المادة الناتجة وغسلت بالماء المقطر الدافئ (40)م° لعدة مرات ومن ثم جففت المادة عند (70)م° لمدة ساعة ونصف .

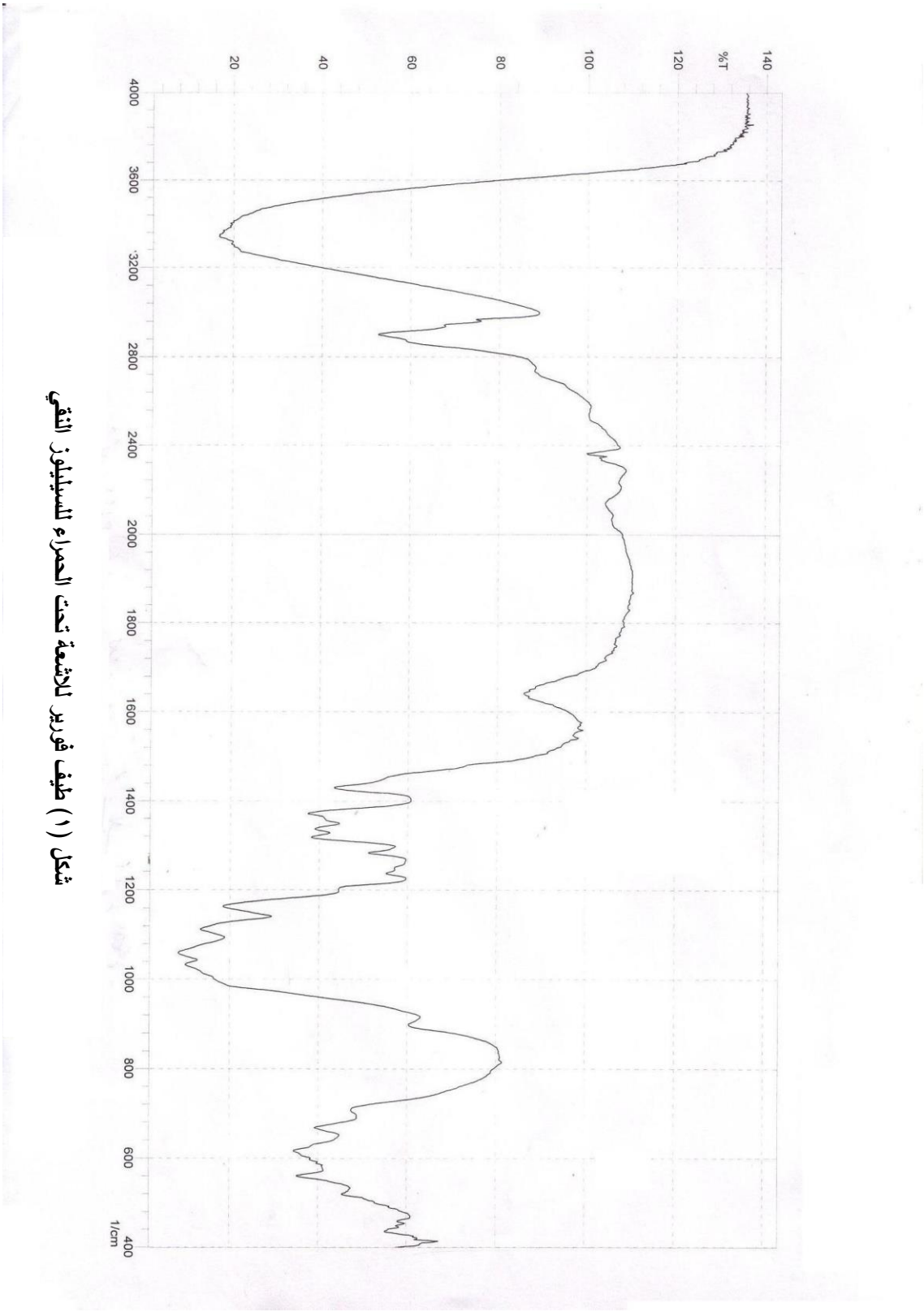
النتائج والمناقشة

طيف الاشعة تحت الحمراء للسليلوز

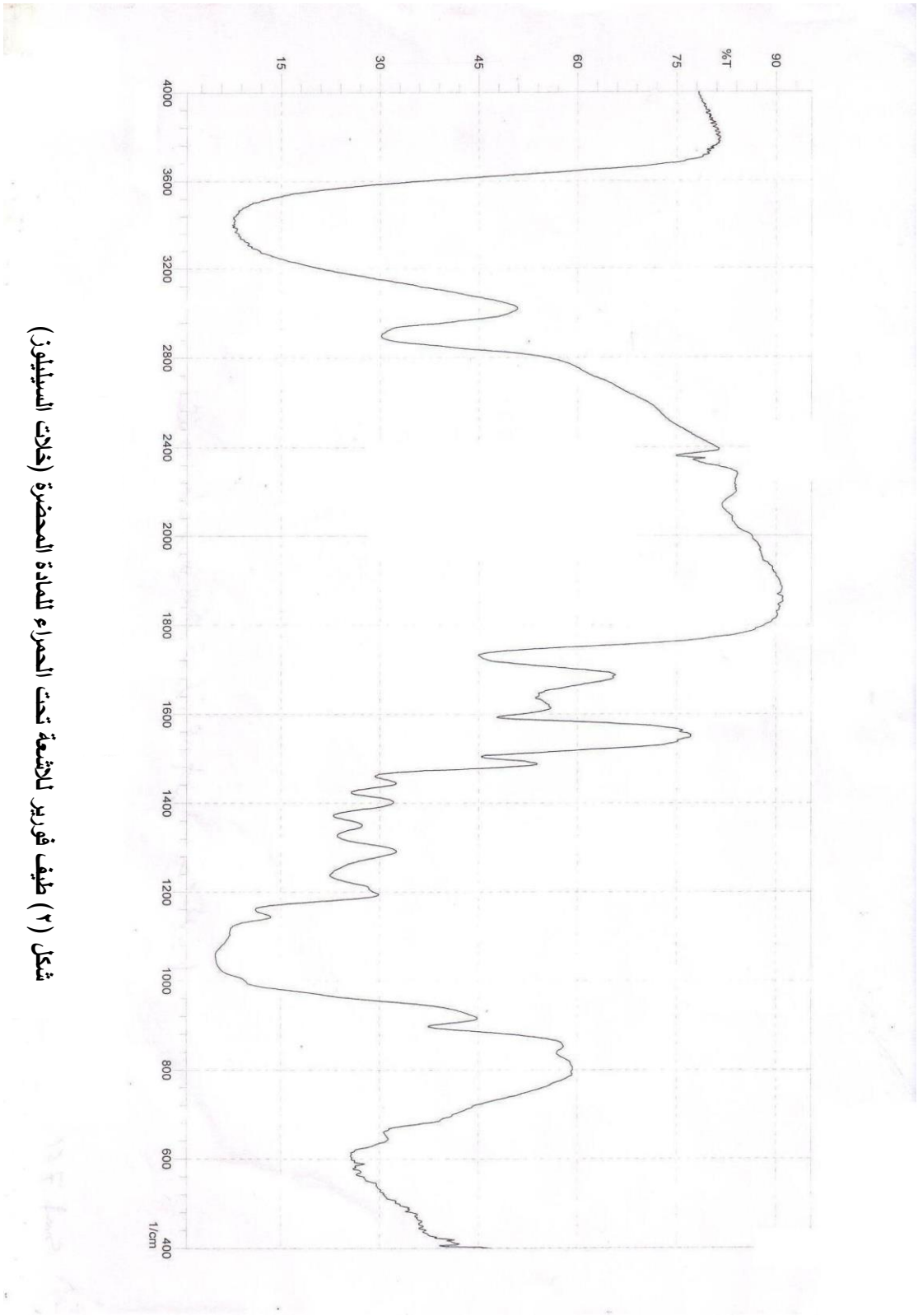
يبين الشكل (١) طيف فورير للاشعة تحت الحمراء للسليلوز النقي (تم تجهيزه من شركة Merck بنقاوة 98%) .

ان من اهم القمم المميزة في هذا الطيف هي القمة عند (3350)سم$^{-1}$ التي تعود الى مط (stretching) مجموعة (-OH) الموجودة في وحدة الكلوكوز المكونة لجزئية السليلوز ، والقمة الاخرى عند (2900) سم$^{-1}$ العائدة الى مط أصرة (C – H) الاليفاتية . طيف الاشعة تحت الحمراء للمادة المحضرة ((خلات السليلوز)).

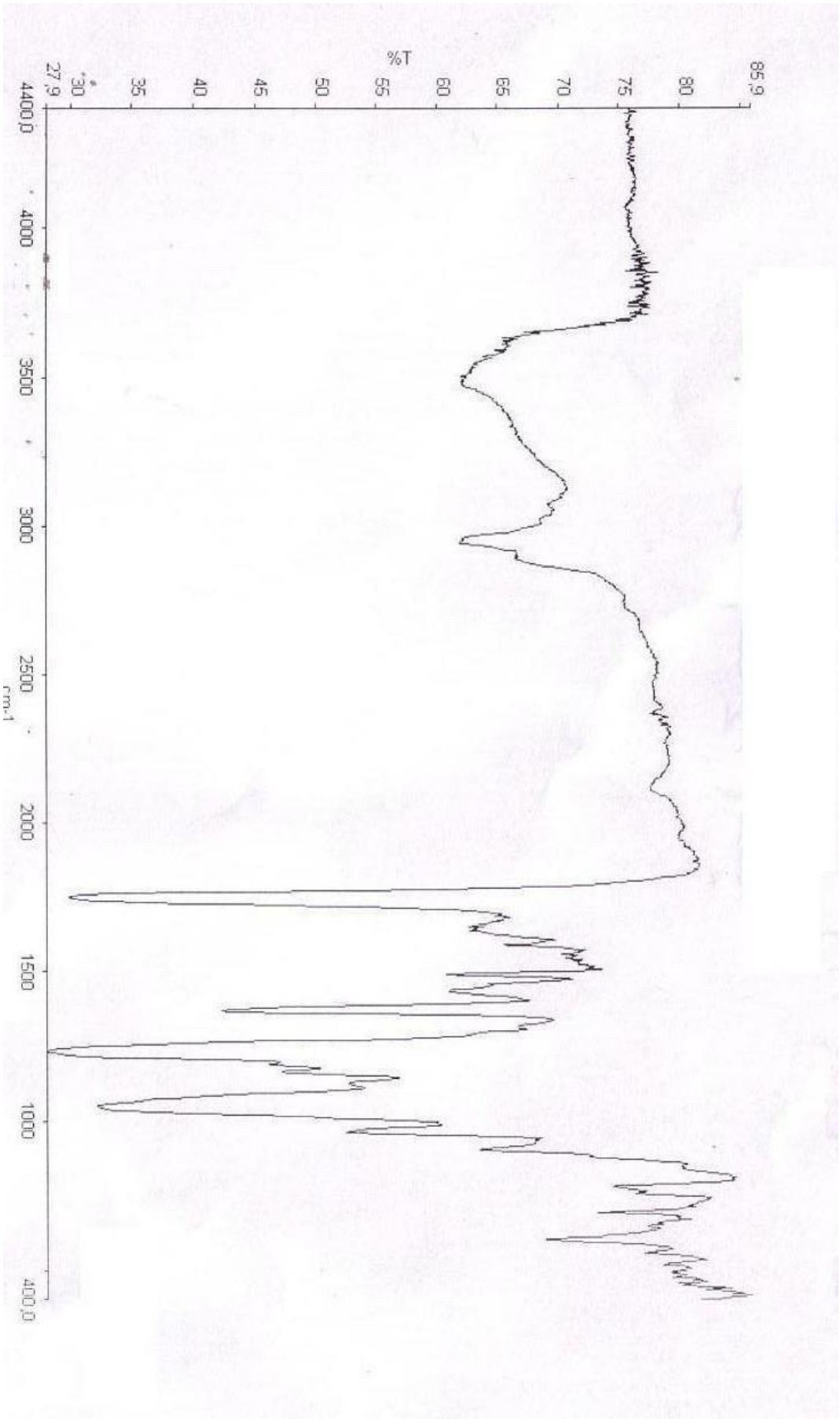
يبين الشكل (٢) طيف الأشعة تحت الحمراء لخلات السليلوز . ان من اهم القمم المميزة لتكون خلات السليلوز والتي اشارت اليها العديد من المصادر [١١,١٠,٤] هي القمة عند (١٧٥٠) سم$^{-1}$ ، اذ يلاحظ من الشكل (٢) وجود هذه القمة والعائدة الى مط كاربونيل (C=O) مجموعة الخلات . كما ان القمة عند (١٢٤٠) سم$^{-1}$ تعود الى مط أصرة (O–C) العائدة الى مجموعة الخلات أي (O-CO-CH3) اما القمة العريضة بحدود (٣٤٠٠) سم$^{-1}$ فإنها تعود الى مط مجموعة (-OH) مما يشير الى عدم حصول استلة مجاميع الـ(OH) الثلاثة في وحدة الكلوكوز الموجودة في تركيب خلات السليلوز ، أي حصول الاستلة لمجموعة أو لمجموعتين فقط من اصل ثلاثة مجاميع والنوع المتكون في هذه الحالة هو النوع المطلوب صناعيا والمسمى ((الخلات الثنائية)) وبالامكان مقارنة هذه القمم المميزة في طيف خلات السليلوز المحضرة مع القمم الموجودة في الشكل (٣) والذي يمثل طيف الاشعة تحت الحمراء القياسي لخلات السليلوز ، مما يبين ويؤكد تكون المادة المحضرة موضوع البحث .



شكل (١) طيف فوريير للأشعة تحت الحمراء للسيليلوز النقي



شكل (٢) طيف فوريير للاشعة تحت الحمراء للمادة المحضرة (خلات السيليلوز)



شكل (٣) طيف فوريير للاشعة تحت الحمراء لخلات السيليلوز النقية

دراسة بعض الخصائص الفيزياوية للمادة المحضرة :

يبين الجدول (١) بعض الخصائص الفيزياوية لخلات السليلوز المحضرة ، مثل درجة الانصهار واللون والمظهر الخارجي والذوبانية في مذيبات مختلفة .

جدول رقم (١) : بعض الخصائص الفيزياوية للمادة المحضرة

الخاصية	درجة الانصهار م°	اللون	المظهر الخارجي	الذوبانية ((بعد ٢٤ ساعة))				
				الاسيتون	الماء المقطر	الكلوروفورم	الايثانول	مثيل اثيل كيتون
النتيجة	٢٤٠	قهوائي مسمر	قطع ابرية الشكل	تذوب	لاتذوب	تذوب	لاتذوب	تذوب

اذ كانت المادة المحضره على شكل قطع ابرية الشكل ذات لون قهوائي مسمر ولم تكن من النوع الذي يكون لونه ابيض اذ ان هذا الاخير يتم الحصول عليه من القطن ، اما فيما يخص الذوبانية ، فلم تذوب المادة المحضرة بعد (٢٤) ساعة في كل من الماء المقطر والايثانول وكانت ذائبة في كل من الاسيتون ، الكلوروفورم ، مثيل اثيل كيتون .

اخيرا تم حرق كمية قليلة من المادة واتضح انها تحترق بصعوبة نوعا ما وهو ماتبينه المصادر العلمية [١] .

الاستنتاجات

١. يتبين من خلال النتائج انه بالامكان تحضير خلات السليلوز من سليلوز جريد النخيل كمادة اولية حيث ان هذه المادة متوفرة بكميات كبيرة في بلدنا مما يشجع على استخدامها للحصول على مادة اولية اساسية تدخل في كثير من الصناعات .
٢. بينت نتائج البحث ان الخلات المتكونة هي من النوع الثنائي ((وهو النوع المرغوب والمستخدم صناعيا)) ، بسبب امتلاكه ثبات كيمياوي عالي .
٣. ان المواد الاولية التي استخدمت لتحضير خلات السليلوز لاتختلف بنسبها عن المواد الاولية والمستخدمة لتحضير هذه المادة على المستوى الصناعي والمطبقة عالميا.

References

1. N. Shreve ., ***Chemical process industries*** . 1977 , 4th Ed . , Mc. Graw Hill .
2. S.K. Hoon , J.K. Yong ,.***J . Chem Mater***. 2001 , **13** , 1720 .
3. U.S patent 5114535. ***Process for the production of cellulose acetate from wood pulp*** . 1992.
4. A. Al-Ahmed , et al . ***J. Synthetic Metals*** . 2004 , **149** , 29 .
5. Y. Lifeng , et al . ***J. polymer Research*** 2006 , **13** (**5**) , 375 .
6. Central statistical organization , Republic of Iraq 1981 Dept of Agricultural statistics , Ministry of planning .
7. Sh. Numan , Unpublished Report . 1935 , Forest Product Lab , Wilsconsin , USA .

8. S. Ezzat . ***J . Cellulose Chemistry and Technology*** , 1974, **8**,627 .
9. V. Bukhaev , F.S.Zaki. ***J. Date palm*** ,1983, **2(1)** , 129 .
10. K. Nakamato . ***Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*** , 1970, 2nd edition , John wiley and Sons , inc , P:224 .
١١. اج .دادلي ، أ.فلمنك ، ***الطرق الطيفية في الكيمياء العضوية*** ١٩٨٦. ترجمة د. جورج يوناثـــان ، ط١ ، شـــركة التـــايمس للطبـــع والنشر المساهمة ، ص٩٢ .
12. M.P Stevens . ***Polymer Chemistry – An introduction*** . 1999, 3rd ed Oxford University , Oxford .