



دانشگاه ساه نور

دانشكده علوم  
گروه علمی شیمی

عنوان پایان نامه

**بررسی تأثیر احیاکننده ها بر ساختار شیمیایی لیگنین قلیایی باکاس ، صنوبر  
و ترکیبات مدل لیگنین**

نگارش :

جعفر عظیم وند

استاد راهنما :

دکتر سید احمد میرشکرایی

استادان مشاور :

دکتر اعظم منفرد - دکتر علی عبدالخانی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

سال تحصیلی ۱۳۸۹-۱۳۸۸

الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ

آن خدایی که بشر را علم نوشتن به قلم آموخت



عَلَّمَ الْإِنْسَانَ مَا لَمْ يَعْلَم

و به آدم آنچه را نمی دانست ، به الهام خود تعلیم داد

تقدیم به:

روان پدر شهیدم ، که با خون خود در قلمم جوهر فشاند  
به مادر پر مهرم  
و خواهران و برادران عزیزم

## تقدیر و سپاسگزاری:

### سپاس تمام کسانی را که آموختند ، تا بیاموزند

وظیفه خود می دانم تا از اساتید ارجمند آقایان دکتر سید احمد میرشکرایی ،  
دکتر علی عبدالخانی ، سرکار خانم دکتر اعظم منفرد و کلیه عزیزانی که در تهیه و نگاشت این  
رساله یاریم نمودند ، صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم .

## چکیده

زرد شدن خمیر کاغذهای مکانیکی عمدتاً به تغییرات شیمیایی ایجاد شده در لیگنین نسبت داده می شود ، به همین دلیل طی شش دهه گذشته مطالعات گسترده ای بر روی خمیر کاغذهای پربازده ، لیگنین های جداسازی شده از آنها و ترکیبات مدل لیگنین انجام گرفته و مشخص شده است که این رفتار در اثر تعامل گروه های عاملی لیگنین با بخش UV نور خورشید در ناحیه 300-400 nm صورت می گیرد .

این تحقیق با ایجاد تغییرات ساختاری و ساختمانی در دو نوع لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس، در اثر احیا آن به وسیله تابش UV و مواد شیمیایی احیا کننده سدیم بورو هیدرید ( $NaBH_4$ ) و دی تیونیت سدیم ( $Na_2S_2O_4$ ) همچنین مقایسه این تغییرات بر اساس تفاوت های اسکلتی میان دو نوع لیگنین کرافت (صنوبر) و سودا (باگاس) به وسیله طیف بینی FT-IR انجام گرفته است .

قابل توجه است که در این تحقیق ، جهت آگاهی بیشتر از تغییرات دو گروه عاملی کربونیل و پیوند دوگانه به کار رفته در ساختمان کربنی لیگنین در نتیجه اعمال احیا کننده ها ، از دو ترکیب مدل به نام های P- هیدروکسی استوفنون و P- هیدروکسی سینامیک اسید استفاده و به عنوان جزئی از الگوی لیگنین مورد تغییرات کاهشی و احیا قرار گرفته و نتایج آنها نیز مشابه دو نوع لیگنین نام برده شده در رساله - کرافت صنوبر و سودای باگاس - توسط طیف سنج FT-IR مورد بررسی قرار گرفته است .

تجزیه و تحلیل طیف های به دست آمده از طیف بینی FT-IR مشخص ساخت که از نظر حذف گروه های رنگساز کربونیلی و مقاومت در برابر اکسایش سدیم بورو هیدرید عملکرد بهتر و مناسب تری را - به صورت نسبی - نسبت به احیا کننده دی تیونیت سدیم دارد .

در مورد ترکیب مدل P- کوماریک اسید ، به نظر می رسد احیا کننده سدیم بورو هیدرید قابلیت احیا گروه های کربوکسیلیک اسیدی در ناحیه  $1698cm^{-1}$  را ندارد ، دی تیونیت سدیم نیز ، با توجه به طیف های ارائه شده ، گروه کربونیل را که در همین ناحیه ظاهر می شود ، به ترکیب دی ال تبدیل نمی نماید . ولی هر دو احیا کننده توانایی تبدیل پیوند دوگانه C=C به C-C را داشته و از این رو در نتیجه احیا پیوندهای دوگانه ، پیک ناحیه  $1628cm^{-1}$  را که مختص پیوندهای دوگانه است ، حذف می نمایند .

همچنین در خصوص تبدیل گروه های کربونیلی مزدوج شده در آریل کتون ها و پیوندهای دوگانه C=C که جذبشان در ناحیه  $1698cm^{-1}$  برای لیگنین کرافت صنوبر و در ناحیه  $1680cm^{-1}$  برای

لیگنین سودای باگاس ، ظاهر می گردد ؛ اثر احیا با سدیم بوروهیدرید ، پیوند دوگانه در هر دو لیگنین احیا گشته ، و با حذف این پیک ها ، به پیوند C-C تبدیل می شود .

### واژه های کلیدی :

لیگنین ، احیاکننده ، سدیم بور هیدرید ، سدیم هیدروسولفیت ، لیگنین سودای باگاس ، لیگنین کرافت صنوبر، P- هیدروکسی استوفنون ، P- هیدروکسی سینامیک اسید ، طیف بینی FT-IR

## فهرست عناوین

### صفحه

مقدمه	۱
هدف	۴

### فصل اول (کلیات)

۱-۱. تغییرات ساختاری لیگنین در نتیجه پرتودهی (تیمار نوری)	۶
۲-۱. تئوری های مربوط به برگشت رنگ/ زرد شدن/ تغییر رنگ ، در نتیجه شکل گیری گروه های رنگساز	۷
۳-۱. فاکتورهای مؤثر بر برگشت رنگ : فاکتورهای وابسته به محتوای کاغذ	۹
۱-۳-۱. ماده خام	۹
۲-۳-۱. آب فرایند	۱۰
۳-۳-۱. PH	۱۰
۴-۳-۱. مواد استخراجی	۱۱
۵-۳-۱. لیگنین و لیگنین باقیمانده	۱۲
۶-۳-۱. مکانیسم زرد شدن کاغذ	۱۳

### فصل دوم (سابقه تحقیق)

۱-۲. مطالعات اولیه	۱۶
۲-۲. مکانیسم های زرد شدن	۱۸
۱-۳-۲. تشکیل رادیکالهای فنوکسی	۱۹
۱-۳-۲-۱. حذف یک اتم هیدروژن به وسیله یک گروه کربونیل برانگیخته شده	۱۹
۲-۳-۲-۱. حذف اتم هیدروژن به وسیله اکسیژن رادیکالی	۲۳
۳-۳-۲-۱. حذف هیدروژن به وسیله رادیکال های هیدروکسیل و آلکوکسی	۲۸
۴-۳-۲-۱. فتولیز مستقیم گروههای هیدروکسیل فنولی	۳۰
۵-۳-۲-۱. گسست ساختارهای آریل اتر	۳۱
۶-۳-۲-۱. گسست واحدهای فنیل کوماران و $\beta$ -۱	۳۵
۲-۳-۲. تشکیل گروههای رنگساز	۳۸

۴۲	..... ۳-۳-۲- جلوه گیری از زرد شدن
۴۳	..... ۱-۳-۳-۲- اثر مواد افزودنی
۴۳	..... ۲-۳-۳-۲- اثر اصلاح شیمیایی
۴۳	..... ۱-۲-۳-۳-۲- احیا گروههای $\alpha$ -کربونیل
۴۴	..... ۲-۲-۳-۳-۲- هیدروژناسیون گروههای اتیلنی
۴۵	..... ۳-۳-۳-۲- حذف گروههای هیدروکسیل فنولی
۴۸	..... ۴-۲- احیاء لیگنین

### فصل سوم (مواد و روش ها)

۵۰	..... ۱-۳- تهیه لیگنین های کرافت صنوبر و سودای باگاس
۵۱	..... ۲-۳- استفاده از احیا کننده سدیم بورهیدراید ( $\text{NaBH}_4$ )
۵۱	..... ۱-۲-۳- احیا لیگنین کرافت صنوبر توسط سدیم بورو هیدرید
۵۱	..... ۲-۲-۳- احیا لیگنین سودای باگاس توسط سدیم بورو هیدرید
۵۱	..... ۳-۲-۳- احیا ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون توسط سدیم بورهیدراید
۵۲	..... ۴-۲-۳- احیا ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید توسط سدیم بورهیدراید
۵۳	..... ۳-۳- استفاده از احیا کننده دی تیونیت سدیم (هیدروسولفیت سدیم، $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )
۵۳	..... ۱-۳-۳- احیا لیگنین کرافت صنوبر توسط دی تیونیت سدیم
۵۴	..... ۲-۳-۳- احیا لیگنین سودای باگاس توسط دی تیونیت سدیم
۵۴	..... ۳-۳-۳- احیا ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون توسط دی تیونیت سدیم
۵۴	..... ۴-۳-۳- احیا ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید توسط دی تیونیت سدیم
۵۴	..... ۴-۳- فوتولیز (نورکافت ، تجزیه نوری)
۵۴	..... ۱-۴-۳- فوتولیز ترکیبات مدل و لیگنین های احیا نشده و احیا شده
۵۵	..... ۲-۴-۳- بررسی اثرات UV بر مواد سازنده چوب
۵۶	..... ۵-۳- اصول طیف سنج FT-IR

### فصل چهارم (بحث)

۵۹	..... ۱-۴- طیف بینی FT-IR
۵۹	..... ۱-۱-۴- دلایل پیچیدگی طیف ها
۶۰	..... ۲-۴- طیف های FT-IR در ترکیبات مدل و لیگنین ها
۶۱	..... ۳-۴- معرفی ، نمایش و تحلیل طیف های FT-IR دو ترکیب مدل و دو لیگنین صنوبر و باگاس



- ۱-۳-۴. ترکیب مدل P- هیدروکسی استوفنون ..... ۶۱
- ۱-۱-۳-۴. طیف های FT-IR در ترکیب مدل P- هیدروکسی استوفنون ..... ۶۱
- ۲-۱-۳-۴. مقایسه طیف های ارائه شده از ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون در جهت بررسی تغییرات ایجاد شده و ارائه ساختار پیشنهادی ..... ۶۵
- ۲-۳-۴. ترکیب مدل P- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۷
- ۱-۲-۳-۴. طیف های FT-IR در ترکیب مدل P- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۷
- ۲-۲-۳-۴. مقایسه طیف های ارائه شده از ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید در جهت بررسی تغییرات ایجاد شده و ارائه ساختار پیشنهادی ..... ۷۱
- ۳-۳-۴. لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۳
- ۱-۳-۳-۴. طیف های FT-IR در لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۳
- ۲-۳-۳-۴. مقایسه طیف های ارائه شده از ترکیب لیگنین کرافت صنوبر در جهت بررسی تغییرات ایجاد شده ..... ۷۷
- ۴-۳-۴. لیگنین سودای باگاس ..... ۷۸
- ۱-۴-۳-۴. طیف های FT-IR در لیگنین سودای باگاس ..... ۷۸
- ۲-۴-۳-۴. مقایسه طیف های ارائه شده از ترکیب لیگنین سودای باگاس در جهت بررسی تغییرات ایجاد شده ..... ۸۲
- ۴-۴. بررسی و مقایسه میزان فرکانس (عدد موجی) گروه های عاملی شناسایی شده ، در طیف بینی FT-IR ، برای دو لیگنین کرافت صنوبر و لیگنین سودای باگاس ..... ۸۳

## فصل ۵ (نتیجه گیری)

- ۲-۵. نتیجه گیری ..... ۹۰
- ۲-۵. پیشنهادات ..... ۹۲
- منابع : ..... ۹۳

## فهرست اشکال

### صفحه

- شکل ۱-۱. حداکثر میزان جذب گروههای رنگساز در مواد چوبی و لیگنین ..... ۸
- شکل ۱-۲. خود اکسایشی اسیدهای چرب اشباع شده ..... ۱۲
- شکل ۱-۲. میزان کاهش گروههای متوکسیل در اثر تابش ..... ۱۹
- شکل ۲-۲. شکل گیری رادیکالهای فنوکسی ..... ۲۰
- شکل ۳-۲. ساختارهای فعال نوری در لیگنین ..... ۲۰
- شکل ۴-۲. مکانیسم حذف اتم هیدروژن بوسیله گروه کربونیل برانگیخته شده و تشکیل رادیکال فنوکسی ..... ۲۱
- شکل ۵-۲. مطالعه ESR ترکیبات مدل ..... ۲۲
- شکل ۶-۲. واکنش احتمالی رادیکال کتیل ..... ۲۳
- شکل ۷-۲. مکانیسم احتمالی شکل گیری رادیکالهای فنوکسی در اثر حذف یک اتم هیدروژن به وسیله اکسیژن رادیکالی ..... ۲۴
- شکل ۸-۲. گسست پیوندهای اتیلنی حلقه بنزنی به وسیله مکانیسم اکسیژن رادیکالی ..... ۲۵
- شکل ۹-۲. نقش اکسیژن رادیکالی در مکانیسم های تشکیل گروههای رنگساز ..... ۲۶
- شکل ۱۰-۲. مکانیسم احتمالی اثر اکسیژن رادیکالی (R1 و R2 زنجیرهای پلیمری لیگنین اند) ..... ۲۷
- شکل ۱۱-۲. مکانیسم تشکیل رادیکالهای حاوی اکسیژن ..... ۲۸
- شکل ۱۲-۲. نقش رادیکالهای هیدروکسیل در واکنشهای زرد شدن کاغذ ..... ۲۹
- شکل ۱۳-۲. اثر تیمار نوری بر زرد شدن خمیر کاغذ TMP رنگبری شده و اشباع شده با اسید اسکوربیک ..... ۲۹
- شکل ۱۴-۲. نرخ زرد شدن کاغذ آغشته شده به ترکیبات مدل لیگنین در اثر نور خورشید ..... ۳۰
- شکل ۱۵-۲. مکانیسم زرد شدن ساختارهای بدون  $\alpha$  - کربونیل ..... ۳۱
- شکل ۱۶-۲. گسست فتوشیمیایی اتصالات فناسیل آریل اتر در شکل گیری جفت رادیکال فناسیل - فنوکسی ..... ۳۲
- شکل ۱۷-۲. شکل گیری کتونهای آروماتیکی جدید - اکسیداسیون نوری گروههای بنزین الکل ..... ۳۳
- شکل ۱۸-۲. مکانیسم گسست آریل گلیسرول  $\beta$  - آریل اتر و تشکیل گروههای کربونیل جدید ..... ۳۴
- شکل ۱۹-۲. گروههای رنگساز ناشی از ساختارهای  $\beta$ -۱ ..... ۳۵
- شکل ۲۰-۲. گروههای رنگساز ناشی از واحدهای فیل کوماران ..... ۳۵
- شکل ۲۱-۲. میزان زرد شدن ترکیبات مدل لیگنینی مختلف ..... ۳۶
- شکل ۲۲-۲. تشکیل گروههای رنگساز از واحدهای فیل کوماران ..... ۳۷
- شکل ۲۳-۲. مکانیسم فرضی شکل گیری کاتکول و یک واحد ارتو کینوئید از یک مدل فیل کوماران ..... ۳۸

- شکل ۲-۲۴. مکانیسم فرضی متیل زدایی و تشکیل ساختارهای O-کینوئیدی ..... ۳۹
- شکل ۲-۲۵. مکانیسم فرضی زرد شدن نوری واحدهای فنلی لیگنین ..... ۴۰
- شکل ۲-۲۶. واکنش کاهش تری متیل فسفیت ..... ۴۱
- شکل ۲-۲۷. اثر اعمال احیاء بر تضعیف پیوند کربونیل در لیگنین ..... ۴۸

## فهرست جداول

### صفحه

جدول ۳-۱. دوازده ترکیب مدل و لیگنین مورد بررسی در رساله ، - احیا نشده و احیا شده - تحت اشعه UV و تیمارنوری .....	۵۵
جدول ۴-۱. معرفی ترکیباتی که در این رساله ، طیفشان به تفکیک مورد بررسی قرار خواهد گرفت .....	۶۰
جدول ۴-۲. بررسی و تحلیل چهار طیف ارائه شده در بالا در خصوص ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون .....	۶۴
جدول ۴-۳. بررسی تغییرات و ارائه ساختار پیشنهادی در اثر اعمال احیا کننده های نوری و شیمیایی بر ترکیب p- هیدروکسی استوفنون .....	۶۶
جدول ۴-۴. بررسی و تحلیل چهار طیف ارائه شده در بالا در خصوص ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید .....	۷۰
جدول ۴-۵. بررسی تغییرات و ارائه ساختار پیشنهادی در اثر اعمال احیا کننده های نوری و شیمیایی بر ترکیب p- هیدروکسی سینامیک اسید .....	۷۲
جدول ۴-۶. بررسی و تحلیل چهار طیف ارائه شده در بالا در خصوص ترکیب لیگنین کرافت صنوبر .....	۷۶
جدول ۴-۷. بررسی تغییرات و ارائه ساختار پیشنهادی در اثر اعمال احیا کننده های نوری و شیمیایی بر ترکیب لیگنین کرافت صنوبر .....	۷۷
جدول ۴-۸. بررسی و تحلیل چهار طیف ارائه شده در بالا در خصوص ترکیب لیگنین سودای باگاس .....	۸۱
جدول ۴-۹. بررسی تغییرات و ارائه ساختار پیشنهادی در اثر اعمال احیا کننده های نوری و شیمیایی بر ترکیب لیگنین سودای باگاس .....	۸۲

## فهرست نمودارها

### صفحه

- نمودار ۴-۱.** مقایسه میزان درصد عبور ، گروه های عاملی دو لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس در طیف های FT-IR برای نمونه های شاهد (احیا نشده با تابش و احیا نشده با مواد شیمیایی ..... ۸۶
- نمودار ۴-۲.** مقایسه میزان درصد عبور ، گروه های عاملی دو لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس در طیف های FT-IR برای نمونه های احیا شده با تابش و احیا نشده با مواد شیمیایی ..... ۸۶
- نمودار ۴-۳.** مقایسه میزان درصد عبور ، گروه های عاملی دو لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس در طیف های FT-IR برای نمونه های احیا شده با تابش و سدیم بورهیدراید..... ۸۷
- نمودار ۴-۴.** مقایسه میزان درصد عبور ، گروه های عاملی دو لیگنین کرافت صنوبر و سودای باگاس در طیف های FT-IR برای نمونه های احیا شده با تابش و دی تیونیت سدیم ..... ۸۷

## فهرست طیف ها

### صفحه

- طیف شماره ۱. ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون در نمونه شاهد ..... ۶۲  
(احیا نشده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۲. ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون ..... ۶۲  
(احیا شده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۳. ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون ..... ۶۳  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با سدیم بور هایدراید)
- طیف شماره ۴. ترکیب مدل p- هیدروکسی استوفنون ..... ۶۳  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با دی تیونیت سدیم)
- طیف شماره ۵. ترکیب مدل P- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۸  
در نمونه شاهد (احیا نشده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۶. ترکیب مدل P- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۸  
(احیا شده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۷. ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۹  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با سدیم بور هایدراید)
- طیف شماره ۸. ترکیب مدل p- هیدروکسی سینامیک اسید ..... ۶۹  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با دی تیونیت سدیم)
- طیف شماره ۹. ترکیب لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۴  
در نمونه شاهد (احیا نشده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۱۰. ترکیب لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۴  
(احیا شده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۱۱. ترکیب لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۵  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با سدیم بور هایدراید)
- طیف شماره ۱۲. ترکیب لیگنین کرافت صنوبر ..... ۷۵  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با دی تیونیت سدیم)

- طیف شماره ۱۳. ترکیب لیگنین سودای باگاس ..... ۷۹  
(احیا نشده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۱۴. ترکیب لیگنین سودای باگاس ..... ۷۹  
(احیا شده با تابش UV و احیا نشده شیمیایی)
- طیف شماره ۱۵. ترکیب لیگنین سودای باگاس ..... ۸۰  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با سدیم بور هایدراید)
- طیف شماره ۱۶. ترکیب لیگنین سودای باگاس ..... ۸۰  
(احیا شده با تابش UV و احیا شده شیمیایی با دی تیونیت سدیم)

## مقدمه

لیگنین یکی از بسپارهای<sup>۱</sup> ساختمانی مهم در دیواره سلولی تمامی گیاهان آلی می باشد که وظیفه حفاظت از سلول های گیاهی و استحکام دیواره سلولی آنها را بر عهده دارد. ساختار این بسپار طبیعی بسیار پیچیده می باشد، به طوریکه پس از گذشت بیش از صد سال از کشف آن، ساختارش هنوز به طور کامل مورد شناسایی قرار نگرفته است.

لیگنین شامل رنگسازهای متنوعی بوده و جاذب بسیار مستعد اشعه فرابنفش و نور مرئی می باشد، به طوریکه حدود ۹۰-۸۰٪ جذب نور چوب و خمیرهای کاغذ پر لیگنین به آن نسبت داده می شود.

جذب نور توسط لیگنین به عنوان یکی از اجزای ساختمانی چوب، موجبات تغییر رنگ سطحی چوب را فراهم می آورد که همین موضوع باعث کاهش زیباییهای ظاهری چوب برای کاربردهای آن در محیط های داخلی خواهد شد. علاوه بر آن ترکیبی از نور، رطوبت و حرارت در محیط های خارجی و اثرات آن بر ساختار چوب - به ویژه لیگنین - می تواند شبکه لیگنوسلولزی را به طور کامل تخریب نماید. این موضوع نیز کاهش ویژگی های مکانیکی چوب را به همراه خواهد داشت.

وجود لیگنین در ترکیب خمیرهای کاغذ به مرور زمان باعث تغییر رنگ کاغذ خواهد شد. این پدیده تحت عنوان "نور زردی"<sup>۲</sup> کاغذ معروف است. رخداد این پدیده، کاربرد این نوع خمیرها را تنها به تولید محصولات کاغذی با عمر کوتاه مانند کاغذهای روزنامه، کاغذ مجلات، آگهی های تبلیغاتی و ... محدود می نماید؛ در حالیکه بازده این نوع خمیرها در مقایسه با نوع شیمیایی آنها بسیار بالا بوده و علاوه بر آن تولید آنها به سرمایه گذاری اولیه کمتری نیاز دارد. طی سال های اخیر تلاش های بسیاری جهت روشن ساختن مکانیسم پدیده تغییر رنگ لیگنین جهت جلوگیری از وقوع و یا حداقل به تعویق انداختن آن صورت گرفته است.

بر اساس تحقیقات انجام شده گروه های  $\alpha$ -کربونیل، گروه های هیدروکسیل فنولی و حتی گروه های  $\alpha$ -هیدروکسیل از گروه های عاملی اساسی در توالی واکنش های تغییر رنگ لیگنین می باشد. اکسیداسیون رادیکال های فنوکسی به ساختارهای رنگی از نوع کینونی در حضور اکسیژن حالت پایه، به عنوان یک مسیر کلیدی درگیر در پدیده تغییر رنگ لیگنین می باشند.

---

1. Polymer  
2. Photo yellowing



طی چند دهه اخیر تنوعی از تغییرات شیمیایی ساختار لیگنین شامل حذف کاهشی گروه های کربونیل ، بلوکه کردن گروه های هیدروکسیل فنولی و گروه های هیدروکسیل آلیفاتیک صورت گرفته است . از آن جمله می توان به احیاء<sup>۱</sup> ساختار لیگنین که واکنش اصلی در انجام آزمایشات این پایان نامه می باشد ؛ اشاره نمود .

بنابراین با توجه به اهمیت لیگنین به عنوان یک پلیمر فراوان طبیعی ، و نیز فراورده جانبی صنایع تولید خمیر کاغذ شیمیایی (فرایندهای سودا ، کرافت ، سولفیت) ، و نیز به عنوان ماده موجود در ساختار کاغذهای لیگنین دار (CMP ، RMP ، TMP و نظایر آن) ، با وجود مطالعات و تحقیقات فراوان انجام شده ، انجام تحقیقات و بررسی های بیشتر همچنان ضروری به نظر می رسد . با توجه به پیچیدگی های ساختاری این پلیمر شبکه ای ، به صورت بکر یا تغییر یافته در طی فرآیندهای جداسازی آزمایشگاهی و صنعتی ، بکارگیری روش های غیر مستقیم و در مواردی غیر متعارف برای کسب اطلاعات بیشتر از ساختار این پلیمر ، به ویژه کیفیت و کمیت گروه های رنگساز موجود در آن ، همواره مفید واقع شده اند . همچنین تلاش های خوبی به عمل آمده تا ارتباط های بین نتایج حاصل از این روش ها و دستاوردهای حاصل از فنون اسپکتروسکوپی (FT-IR ، UV ، NMR و ...) مشخص گردد . نتیجه این تلاش ها ، کسب اطلاعات مفید و جدید از ساختار شیمیایی لیگنین ها بوده است .

از جمله تحقیقات انجام شده ، مطالعه برگشت رنگ خمیر کاغذهای لیگنین دار - ناشی از تغییرات شیمیایی در لیگنین - بر اثر تیمارهای حرارتی کاغذ است . همچنین مطالعات مفیدی در زمینه پایداری نوری - ثبات روشنی - کاغذهای لیگنین دار از طریق تیمارهای کاهنده به منظور حذف گروه های کربونیلی در ساختار لیگنین یا مسدود کردن گروه های فنولی در ساختار لیگنین باقیمانده در کاغذ از طریق واکنش های آلکیلاسیون یا استیلاسیون گزارش شده است .

استفاده از سدیم بور هیدرید و دی تیونیت سدیم به عنوان یک واکنشگر شیمیایی کاهنده در رنگبری تکمیلی خمیر کاغذ در مورد خمیر قلیایی صنوبر و باگاس مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج مطلوبی حاصل شده است . ایجاد تغییرات شیمیایی ، مستقیماً بر روی لیگنین و سپس مطالعه آن از نظر شاخص های نوری هم ، روشی دیگر بوده ، که توسط تعدادی از محققین انجام شده است . این تحقیق با هدف بررسی تغییرات ساختاری و ساختمانی لیگنین ، در اثر احیا آن به وسیله تابش UV و مواد شیمیایی احیا کننده سدیم بورو هیدرید ( $NaBH_4$ ) و دی تیونیت سدیم ( $Na_2S_2O_4$ ) همچنین مقایسه این تغییرات بر اساس تفاوت های اسکلتی میان دو نوع لیگنین کرافت (صنوبر) و سودا (باگاس) به وسیله طیف بینی FT-IR انجام گرفته است . با توجه به اینکه لیگنین یکی از

اجزای ثابت تشکیل دهنده ساختار چوب و خمیرهای مکانیکی است و در اثر تحریک نوری متحمل واکنش های فتوشیمیایی گشته ، و تغییراتی را در ساختار و رنگ این بسیار به وجود می آورد ؛ لازم است تا با انجام تحقیقاتی از این نوع و شناسایی رفتار نوری انواع لیگنین ها ، راهکارهای مناسبی را جهت ثبات نوری لیگنین در صنایع مختلف چوب و کاغذ مورد بررسی قرار گیرد . با توجه به پیچیده بودن ساختار لیگنین و وجود نکات مبهم در خصوص مکانیسم های تغییر شیمیایی ساختار لیگنین و نیز پیچیدگی مکانیسم های تغییر رنگ آن ، از ترکیبات مدل P- هیدروکسی استوفنون و P- هیدروکسی سینامیک اسید - جهت اهداف بازگو شده و در کل ، شناسایی هر چه بیشتر ماکرومولکول لیگنین برای ایجاد تغییرات رنگی در تولید چوب و کاغذ استفاده گردید.

## هدف

این تحقیق با هدف بررسی تغییرات ساختاری و ساختمانی لیگنین، در اثر احیا آن به وسیله تابش UV و مواد شیمیایی احیا کننده سدیم بور هایدراید ( $NaBH_4$ ) و دی تیونیت سدیم ( $Na_2S_2O_4$ ) همچنین مقایسه این تغییرات بر اساس تفاوت های اسکلتی میان دو نوع لیگنین کرافت (صنوبر) و سودا (باگاس) به وسیله طیف بینی FT-IR انجام گرفته است. در واقع نوع تحقیق ماهیتی بنیادی خواهد داشت. با توجه به اینکه لیگنین یکی از اجزای ثابت تشکیل دهنده ساختار چوب و خمیرهای مکانیکی است و در اثر تحریک نوری متحمل واکنش های فتوشیمیایی گشته، و تغییراتی را در ساختار و رنگ این بسپار به وجود می آورد؛ لازم است تا با انجام تحقیقاتی از این نوع و شناسایی رفتار نوری انواع لیگنین ها، راهکارهای مناسبی را جهت ثبات نوری لیگنین در صنایع مختلف چوب و کاغذ مورد بررسی قرار دهیم. در حال حاضر به جزء مواردی محدود، کاربرد نتایج این نوع تحقیقات در صنعت محدود است؛ ولی با توجه به پیشرفت روز افزون فناوری و با عنایت به پژوهش های گسترده ای که در سراسر جهان در خصوص این موضوع مهم در جریان است، امید است تا در سال های نه چندان دور، این نوع تحقیقات کمک شایانی به بهبود کیفیت رفتار نوری لیگنین بنماید.

# فصل اول

(کلیات)