

منشاء و کاربرد پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده در صنایع سلولزی

مهرنوش توکلی^{۱*}، علی قاسمیان^۲

^{۱*} دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

^۲ دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

چکیده

امروزه، صنایع پلیمری به منظور کاهش اثرات زیست‌محیطی، اقدام به تولید موادی جدید با منشاء طبیعی کرده‌اند. در این راستا، دو نوع زیست‌پلیمر توسعه یافته است. اولین گروه زیست‌پلیمرها، براساس ساختارهای ماکرومولکولی موجود در طبیعت همچون سلولز، لیگنین، نشاسته، آلزینات و ... بوده که اغلب آن‌ها مشتقات حاصل از صنایع پایدار سلولزی می‌باشند. این ساختارهای سرشار از اکسیژن، اگرچه، پایداری حرارتی کمی دارند، گرمای نسبتاً کمی در طول احتراق آزاد کرده و اغلب توانایی تشکیل لایه‌ی زغالی را دارند. سایر زیست‌پلیمرها بر پایه‌ی مولکول‌های سنتزی حاصل از منابع طبیعی می‌باشند. نه تنها پلیمرها بلکه تمام مواد افزودنی مورد استفاده نیز باید برای اصلاح ویژگی‌ها و به منظور تحقق توسعه‌ی پایدار، دارای منشاء زیستی باشند. تحقیقات بی‌شماری به توسعه‌ی پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده‌ی حاصل از منابع اولیه‌ی مختلف، اختصاص یافته است. این پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده را می‌توان به تنهایی و یا به عنوان جزئی از یک سیستم پیچیده‌تر استفاده کرد. این امر به ویژه برای مولکول‌های سرشار از فسفر نظیر DNA یا فیتیک اسید و مولکول‌های دارای لایه‌ی زغالی مانند لیگنین صدق می‌کند. تمامی تحقیقات بررسی شده در این مقاله، نشان‌دهنده‌ی هدف اصلی در دستیابی و توسعه‌ی ۱۰۰٪ مواد زیستی مناسب در کاربرد-هایی است که به سطح زیادی از کندسوزکنندگی نیاز دارند. زیست‌مولکول‌های مختلف حاصل از صنایع سلولزی نیز مورد توجه ویژه در کندسوزکنندگی می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: پلیمرهای زیست‌کندسوزکننده، زیست‌توده، لایه‌ی زغالی، لیگنین، صنایع سلولزی

* نویسنده مسئول: (Tavakolimehrnoosh@yahoo.com)

۱ مقدمه

کندسوزکنندگی در بسیاری از مصارف و زمینه‌ها هم‌چون صنایع سلولزی، نساجی، حمل‌ونقل، تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، صنعت ساختمان و ... ویژگی مطلوبی می‌باشد. پلیمرهای مورد استفاده‌ی ما در زندگی روزمره سبب افزایش خطر آتش‌سوزی می‌شوند. بسیاری از این پلیمرها، به‌ویژه پرکاربردترین آن‌ها به‌آسانی و به‌شدت آتش گرفته، مقدار زیادی گرما و حرارت آزاد کرده و سبب افزایش انتشار و گسترده‌گی آتش می‌شوند. هر ساله آتش‌سوزی سبب افزایش خطر مرگ‌ومیر و مشکلات اقتصادی می‌شود که میزان آن از کشوری به کشور دیگر دارای تفاوت‌های قابل‌ملاحظه و چشم‌گیری است. این تفاوت‌ها به‌دلیل مقررات وضع شده مربوط به آتش‌سوزی در کشورهای مختلف می‌باشد که شدت آن در برخی کشورها کمتر و در برخی دیگر بیشتر می‌باشد. اما به‌طور کلی شدت و دقت این مقررات در کشورهای توسعه‌یافته به‌طور فزاینده‌ای بیشتر شده است. این کشورها برای پیشگیری از خطر آتش‌سوزی از دو راهکار اساسی استفاده می‌کنند. اولین راهکار، استفاده از وسایل محافظ در برابر آتش هم‌چون آب‌پاش‌ها و شناساگرهای دود است، راهکار دوم استفاده از موادی است که خطر ایجاد آتش را به کمترین حد ممکن می‌رسانند. این راهکار با استفاده از کندسوزکننده‌ها که در قالب مواد افزودنی به پلیمر اضافه شده و از یک یا چندین لحاظ سبب کاهش خطر آتش‌سوزی می‌شود، عملی و امکان‌پذیر می‌باشد. برای ارزیابی خطر آتش‌سوزی از پارامترهایی هم‌چون اشتعال‌پذیری، انتشار گرما، انتشار و گسترده‌گی حرارت، تیرگی دود، سمیت و ... استفاده می‌شود. از این نقطه‌نظر، کندسوزکننده‌ها اولین طبقه از مواد افزوده شده به پلیمرها می‌باشند. کندسوزکننده‌ها از نظر ماهیت شیمیایی، نحوه‌ی عملکرد و مقدار مورد استفاده تفاوت دارند. کندسوزکننده‌های هالوژن‌دار عمدتاً در فاز گازی و از طریق جلوگیری از ایجاد آتش عمل می‌کنند. استفاده از آن‌ها در مقادیر کم بسیار موثر بوده اما سبب تشکیل گازهای سمی و مقدار زیادی دود می‌شوند. تحقیقات در مورد آن‌ها در ۱۰ سال

اخیر بسیار محدود شده و کندسوزکننده‌های دیگر به تدریج جایگزین آن‌ها شدند. بنابراین گزارشات کمی در مورد استفاده از آن‌ها به‌عنوان زیست‌مواد وجود دارد. انعکاس و بازتابی که نسبت به توسعه‌ی پایدار از اوایل دهه‌ی هشتاد میلادی صورت گرفت، شیمی صنعتی را مجبور به بازنگری فعالیت‌های خود کرده و سبب مطرح شدن مفهوم شیمی سبز از اوایل دهه‌ی نود میلادی با هدف کاهش خطرات مواد شیمیایی شد. شیمی سبز بر پایه‌ی دوازده اصل استوار است که توسط آناستاز و وارنر تعیین شده است. یکی از این اصول، استفاده از مواد اولیه‌ی تجدیدپذیر است. این مد روز در حال گسترش به دلایل مختلفی مورد توجه قرار گرفته است. در وهله‌ی اول، سبب به‌وجود آمدن جایگزین‌هایی برای منابع فسیلی به‌ویژه نفت می‌شود، زیرا انتظار بر این است که این ذخایر به تدریج خشک شده و کنترل رسوبات نفتی به منشاء تقابل‌های بین‌المللی تبدیل شود. در وهله‌ی دوم، مشکلات زیست‌محیطی مربوط به تولید و استفاده از مواد پلیمری نیز باید حل شود. عوامل پیش‌رو از یک سو به محدودیت اثرات زیست‌محیطی تولید مواد نفتی مربوط بوده و از سوی دیگر به مدیریت بهتر در زمینه‌ی عمر مفید محصولات، کمپوست‌سازی و واکنش‌های احتمالی حاصل از تجزیه‌ی بیولوژیکی مرتبط است. بنابراین گرایش و تمایل به استفاده از زیست‌مواد در زمینه‌ی تحقیق و توسعه افزایش یافته است. زیست‌پلیمرها، تقویت‌کننده‌ها (مانند الیاف) برای کامپوزیت‌ها و مواد افزودنی به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. همچنین محققین به مطالعه‌ی رفتار حرارتی این پلیمرها یا کامپوزیت‌های جدید پرداخته و زیست‌کندسوزکننده‌ها را مطرح کردند [۱،۲،۳،۴،۵].

۲ آزمون‌های متداول کندسوزکنندگی

آزمون‌های متعددی برای ارزیابی سهم یک ماده در ایجاد خطر آتش‌سوزی وجود دارد. در حقیقت، هر دستورالعملی یک روش آزمون‌ی خاص یا چندین روش آزمون‌ی را برای این ارزیابی به کار می‌برد. افزون‌براین، هیچ ارتباط خاصی بین این آزمون‌ها وجود ندارد. برخی از مواد یک آزمون را با موفقیت سپری می‌کنند درحالی‌که در

آزمون دیگر هیچ امتیازی کسب نمی‌کنند. در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی معمولاً از ۴ آزمون اصلی برای ارزیابی ویژگی حرارتی مواد مختلف استفاده می‌کنند آزمون شاخص اکسیژن محدود (Limited Oxygen Index)، یک آزمون ساده برای اندازه‌گیری حداقل مقدار اکسیژن موجود در هوا است. نمونه به صورت عمودی قرار گرفته و از بالا مشتعل می‌شود. مواد دارای شاخص اکسیژن محدود کمتر از ۲۱٪ (مانند اکسیژن موجود در هوا) حتی بدون وجود گرمای اضافی به آسانی شعله‌ور می‌شوند. هر چه شاخص اکسیژن محدود بیشتر باشد، ویژگی کندسوز-کنندگی آن بهتر است. آزمون ۹۴ UL (Vertical Flammability) یک آزمون متداول به کار رفته برای آتش با وسعت و گستردگی زیاد می‌باشد. نمونه به صورت عمودی قرار گرفته و حرارت در سطح پائینی نمونه و به مدت ۱۰×۲ ثانیه وارد می‌شود. در این آزمون علاوه بر مدت زمان شعله‌ور شدن، نحوه‌ی گسترش و انتشار شعله نیز ثبت می‌شود. امتیاز V-0 مربوط به زمانی است که یک ماده به راحتی شعله‌ور شده و به همان سرعت خاموش می‌شود. این بهترین رتبه و امتیاز است. اگر ماده نیاز به زمان بیشتری برای شعله ور شدن داشته باشد، V-1 و V-2 مربوط به زمانی است که ماده نیاز به زمان بیشتری برای گسترش شعله دارد. اگر ماده شعله‌ور نشود، هیچ امتیازی به آن تعلق نمی‌گیرد [۲،۶،۷،۸]. آزمون گرماسنج مخروطی (Cone Calorimeter) یک آزمون مفید است زیرا اطلاعات زیادی در مورد رفتار حرارتی ماده ارائه می‌دهد. معمولاً ورقه‌هایی با ضخامت ۴ میلی‌متر در معرض یک شار حرارتی کنترل شده در حضور جرقه‌ی آتش قرار می‌گیرند. اغلب، ورقه‌ها به صورت افقی قرار می‌گیرند، شار حرارتی در سطح بالای آن ثابت بوده و در محدوده‌ی ۱۰ تا ۱۰۰ kW/m² (اصولاً شار حرارتی ۳۵ یا ۵۰ kW/m² انتخاب می‌شود) می‌باشد. تهویه‌ی هوا در این آزمون مناسب است (جریان هوا ۲۴ L/s است). در طول آزمایش غلظت اکسیژن موجود در هوا به طور مداوم ثبت می‌شود. فرآیند احتراق، اکسیژن مصرف می‌کند و سپس با اندازه‌گیری غلظت اکسیژن، میزان شدت احتراق مشخص می‌شود. در واقع، روابط تجربی Huggett بیان می‌کند که مصرف ۱ کیلوگرم

اکسیژن برابر با ۱۳/۱ مگا ژول گرمای آزاد شده برای هر ماده است. حداکثر سرعت آزادسازی گرما (W/m^2) به- عنوان پارامتر اصلی برای ارزیابی میزان خطر آتش سوزی در نظر گرفته می شود. در این آزمون، مقدار اتلاف و هدررفت جرم، تولید مونوکسید کربن و دی اکسید کربن و همچنین تیرگی دود اندازه گیری می شود. آزمون گرما- سنج جریان احتراقی- پیرولیز (Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter –PCFC) که گرماسنج بر مقیاس میکرو هم نامیده می شود، اطلاعاتی کلی در مورد رفتار یک ماده در مقابل حرارت نشان نمی دهد، با این وجود می- تواند داده های مفیدی به ویژه هنگامی که مقدار کمتری نمونه در مراحل اولیه ی توسعه ی مواد وجود دارد، ارائه دهد. چند میلی گرم از نمونه در حضور نیتروژن با سرعت گرمایی ثابت (۱ K/s) تا دمای ۷۵۰ درجه ی سانتی گراد حرارت داده می شود (پیرولیز). گازهای حاصل از تجزیه ی گرمایی (حاصل از پیرولیز) به محفظه ی احتراق فرستاده می شوند. در حضور اکسیژن و در دمای بسیار زیاد، در حدود ۹۰۰ درجه ی سانتی گراد، گازها به صورت کامل اکسید شده و مقدار آزادسازی گرما براساس رابطه ی Huggett محاسبه می شود. داده های اصلی حاصل از این روش، شدت (وات به ازای هر گرم نمونه) و دمای حاصل از حداکثر سرعت آزادسازی گرما و مقدار کل گرمای آزاد شده است [۲].

۳ مسائل، مشکلات، اهداف

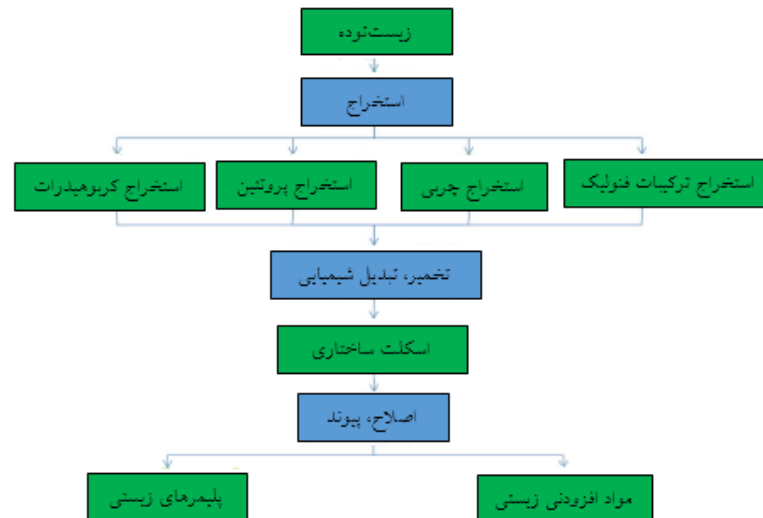
بخش زیادی از کندسوزکننده های تجاری موجود، حاصل از ترکیبات آلی نفتی (مانند ترکیبات آلی هالوژن دار، ترکیبات آلی فسفردار و ترکیبات آلی حاوی نیتروژن) می باشند. آن ها به عنوان مشتقات نفتی با مشکلاتی مانند کمبود فزاینده ی مواد نفتی، مشکلات ژئوپلیتیکی و اثرات مخرب آن ها بر پدیده ی گرم شدن جهانی، سر و کار دارند. علاوه بر این، بعضی از این ترکیبات (مانند ترکیبات هالوژن دار) سبب ایجاد خطرات زیست محیطی و سلامتی می شوند. در چشم انداز استفاده از مواد دوست دار محیط زیست، ضروری است که از اصول شیمی سبز که توسط آناستاز و وارنر [۵] تعریف شده، استفاده شود تا سبب توسعه ی مواد افزودنی زیستی برای پلیمرها شود [۹]. ممنوعیت

استفاده از بعضی از ترکیبات هالوژن‌دار و یافتن جایگزین برای آن‌ها، نیروی محرکه‌ی اصلی در توسعه‌ی مواد افزودنی زیستی جدید می‌باشد.

۴ رفتار حرارتی ماده‌ی حاصل از زیست‌توده

ترکیبات زیستی معمولاً به ترکیباتی اطلاق می‌شوند که از مشتقات زیست‌توده بوده و به‌عنوان ماده‌ی بیولوژیکی موجود در زمین که شامل گیاهان، حیوانات و میکروارگانیسم‌ها می‌باشد، تعریف می‌شود. به‌غیر از باکتری‌ها، کل زیست‌توده‌ی موجود در زمین تقریباً ۵۶۰ میلیارد تن کربن دارد. واسیلو و همکاران ترکیبات شیمیایی زیست‌توده را بررسی کردند [۱۰]. آنالیز آن‌ها براساس طبقه‌بندی کلی زیست‌توده در قالب گروه‌ها، زیرگروه‌ها، وارپته‌ها و گونه‌ها می‌باشد. حتی اگر ترکیبی بسته به گروه خود، بسیار متغیر باشد، آن‌ها قادر به شناسایی فراوان‌ترین عناصر هستند که به‌ترتیب فراوانی (از زیاد به کم) شامل کربن، هیدروژن، نیتروژن، کلسیم، پتاسیم، سیلیسیم، منیزیم، آلومینیوم، گوگرد، آهن، پتاسیم، کلر، سدیم، منگنز و تیتانیم می‌باشند. شایان ذکر است که برخی از این عناصر، اثر کندسوز-کنندگی دارند. زیست‌توده برای اینکه به‌عنوان ماده‌ی اولیه‌ی سوخت‌ها، گرما، برق و یا مواد شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، باید توسط فرآیندهای مختلف تبدیل شود. مجموعه‌ی این فرآیندها که اصطلاحاً زیست‌پالایشگاه نامیده می‌شود، مفهومی است که به‌واسطه‌ی مقایسه و در تقابل با صنعت نفت، ایجاد شده است [۱۱]. هدف زیست-پالایشگاه استخراج، جداسازی و اصلاح ترکیبات بیوشیمیایی مختلف حاصل از زیست‌توده و تبدیل این فرآورده‌ها و ترکیبات واسطه‌ای آن‌ها به محصولات با ارزش افزوده، می‌باشد. بنابراین یک روش بهتر برای چگونگی استفاده از زیست‌توده به‌عنوان کندسوزکننده، بررسی ترکیب بیوشیمیایی آن می‌باشد. چهار خانواده‌ی اصلی از این ترکیبات: کربوهیدرات‌ها، پروتئین‌ها، لیپیدها و ترکیبات فنلیک می‌باشند (شکل ۱). از این مولکول‌های زیستی می-

توان به همین صورت استفاده کرد و یا آن‌ها را از طریق تیمارهای شیمیایی یا بیولوژیکی به مشتقاتشان تبدیل کرد. بنابراین ساختارهای زیستی ایجاد شده و اصلاحات بیشتر سبب ایجاد ویژگی‌های کندسوزکنندگی می‌شود.



شکل ۱- مواد افزودنی زیستی حاصل از زیست‌توده در پلیمرها [۲]

۴-۱ کربوهیدرات‌ها

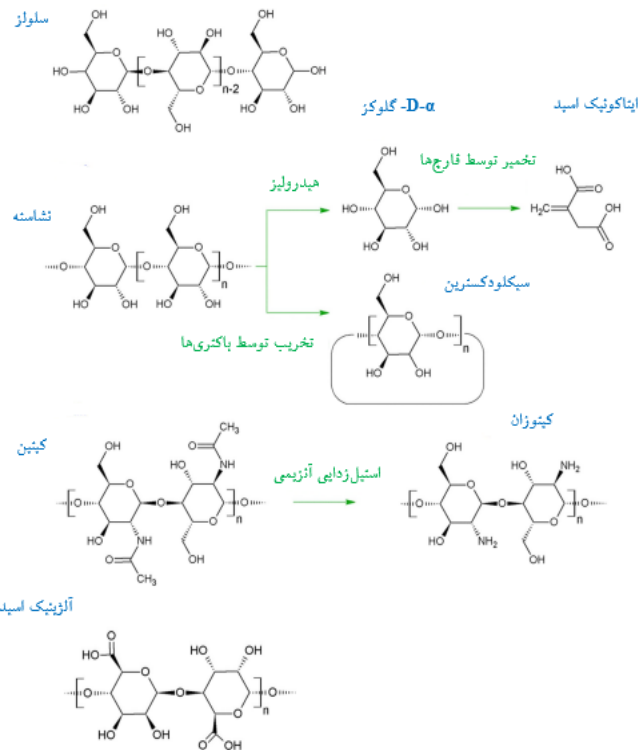
کربوهیدرات‌ها که در بیوشیمی به عنوان ساکاریدها نیز شناخته می‌شوند، مولکول‌های بیولوژیکی حاوی اتم‌های کربن، هیدروژن و اکسیژن می‌باشند. آن‌ها شامل ترکیباتی با وزن مولکولی کم مانند قندها (گلوکز، لاکتوز) و ترکیبات پیچیده‌تری همچون الیگو و پلی‌ساکاریدها می‌باشند. ترکیباتی مانند پلی‌ساکاریدها و به‌ویژه سلولز، نشاسته و کیتوزان اغلب به عنوان کندسوزکننده به کار می‌روند. سلولز، ماده‌ی اصلی در ساختار دیواره‌ی سلولی گیاهان است. به دلیل اینکه برآورد شده که گیاهان سالانه ۵۰ تا ۱۰۰ میلیارد تن سلولز تولید می‌کنند، سلولز فراوان‌ترین منبع ماده‌ی آلی موجود در زمین است. سلولز یک هموپلیمر خطی است که از واحدهای D- گلوگز با اتصالات β -۱-۴- گلیکوزیدی تشکیل شده است [۱۲] (شکل ۲). درجه‌ی پلیمریزاسیون سلولز خالص بسته به منبع آن از ۱۰۰۰ تا

۳۰۰۰۰ متغیر است. زنجیرهای پلی ساکاریدی جداگانه و منفرد توسط پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر متصل شده و ساختار فیبری به نام میکروفیبریل ها را تشکیل می دهند که قطر آن در حدود ۲۵ نانومتر است. بخش هایی از میکروفیبریل ها که میسل نامیده می شوند، به صورت منظم چیده شده اند و سبب ایجاد ویژگی های کریستالی سلولز می شوند. میکروفیبریل ها به صورت رشته های مارپیچی به یکدیگر متصل شده و ماکروفیبریل ها را تشکیل می دهند. در مقیاس بزرگتر، ترتیب و قرار گرفتن ماکروفیبریل ها کنار یکدیگر سبب تشکیل الیاف سلولزی می شود که به عنوان تقویت کننده دیواره ی سلول های گیاهی عمل می کند. تخریب و تجزیه ی حرارتی سلولز در دمای بین ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه ی سانتی گراد و در یک مرحله، صورت می گیرد، بیشترین مقدار کاهش وزن در دمای حدود ۳۷۰ درجه ی سانتی گراد مشاهده می شود (شکل ۳). سلولز در دمای کمتر از ۳۰۰ درجه ی سانتی گراد در معرض واکنش های آب زدایی قرار می گیرد که سبب ازدست دادن مقدار ناچیزی از وزن آن می شود. واکنش های آب زدایی ممکن است بین مولکولی و یا درون مولکولی باشند و سبب تشکیل اتصالات عرضی و پیوندهای دوگانه می شوند. این امر سبب تشکیل ترکیب واسطه ای سلولز فعال یا انیدروسولوز می شود. در دمای بیشتر از ۳۰۰ درجه ی سانتی گراد، تخریب اصلی مربوط به دی پلیمریزه شدن می باشد که از طریق شکستن پیوندهای گلیکوزیدی انجام می شود. تخریب سلولز سبب تشکیل انواع مختلفی از انیدروساکاریدها می شود که مهم ترین آن ها لووگلوکوزان (۱، ۶، انیدرو-β-D-گلوکو پیرانوز) می باشد که نشان دهنده ی بازده مواد فرار تا ۶۰٪ است. در طول این مرحله، مقدار حلقه های بنزن و فوران در فاز چگال به تدریج افزایش می یابد درحالی که گروه های آلیفاتیک از بین می روند. در درجه حرارت زیاد (۸۰۰ درجه ی سانتی گراد) لایه ی زغالی پایدار و متشکل از ۱۵٪ وزن اولیه، مشاهده می شود. ماده ی باقیمانده ی حاصل دارای ساختاری مشابه لایه ی زغالی لیگنین است. افزون بر این، مسیر تخریب و تجزیه ی سلولز بسته به شرایط گرمایی و وجود سایر ترکیبات در محیط اطراف، تغییر می کند. بنابراین در مقدار گرمای

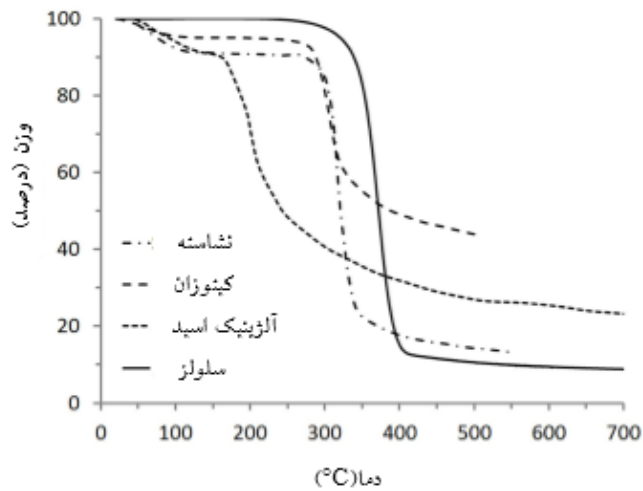
اندک، واکنش‌های آب‌زدایی مطلوب بوده و بازده تشکیل لایه‌ی زغالی افزایش می‌یابد [۱۳]. دورز و همکاران نشان دادند که وجود مقدار کمی از لیگنین در الیاف کتان به دلیل آزادسازی و انتشار ترکیبات اسیدی است که سبب افزایش آب‌زدایی و به دنبال آن افزایش تشکیل لایه‌ی زغالی در اثر دی‌پلمریزه شدن می‌شوند و مسیر تخریب و تجزیه‌ی سلولز را تغییر می‌دهد [۱۴]. نشاسته پلیمری است که به عنوان منبع ذخیره‌ی انرژی توسط گیاهان تولید می‌شود [۱۵]. نشاسته به شکل گرانول‌هایی با قطر بین ۱ تا ۲۰۰ میکرومتر می‌باشد. فرمول شیمیایی نشاسته بسیار شبیه سلولز بوده و مانند آن از واحدهای D-گلوکز تشکیل شده است. در واقع نشاسته شامل دو نوع ماکرومولکول است: آمیلوز که یک پلیمر خطی است که واحدهای گلوکز از طریق پیوند α ۱-۴ به یکدیگر متصل شده‌اند و آمیلوپکتین که پلیمری شاخه‌ای است که در آن انشعابات از طریق پیوند α ۱-۶ به یکدیگر متصل شده‌اند. ۱۵ تا ۲۵٪ نشاسته حاوی آمیلوز با وزن مولکولی 2×10^6 تا 0.2 تا 75 تا 85 ٪ نشاسته حاوی آمیلوپکتین با وزن مولکولی بیشتر، 100 تا 400×10^6 g/mol می‌باشد. تقریباً ۷۰ میلیون تن نشاسته سالیانه در سراسر جهان تولید می‌شود. منحنی گرما-وزن‌سنجی نشاسته در جو خنثی، دو کاهش وزن عمده را نشان می‌دهد (شکل ۳). اولین کاهش وزن در دمای کم تا ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ناشی از پدیده‌ی تبخیر و آب‌زدایی فیزیکی است. در واقع نشاسته، ماده‌ای بسیار هیگروسکوپیک است [۱۶]. دومین کاهش وزن ناشی از آب‌زدایی شیمیایی و تخریب حرارتی نشاسته بوده و از دمای ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد شروع می‌شود. در این محدوده‌ی دمایی، پدیده‌ی چگالش بین گروه‌های هیدروکسیل مشاهده می‌شود که سبب تشکیل پیوندهای اتری می‌شود. چگالش ممکن است در درون حلقه‌ی گلوکزی نیز رخ دهد و سبب شکستن آن شود. پیوندهای کربن-کربن و همچنین گروه‌های آلدهیدی تشکیل می‌شوند. پدیده‌ی کربن‌سازی در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به وقوع می‌پیوندد که سبب افزایش کربن‌های آروماتیک نسبت به کربن‌های آلیفاتیک می‌شود. تخریب حرارتی نشاسته در دمای زیاد سبب تشکیل ۱۵ تا ۲۰٪

مواد باقیمانده می‌شود. صنایع نشاسته نه تنها شامل استخراج و پالایش نشاسته می‌باشد بلکه سبب تولید مشتقات نشاسته نیز می‌شود. نشاسته را می‌توان توسط اسیدها و یا آنزیم‌ها به کربوهیدرات‌های ساده‌تر هیدرولیز کرد که دکسترین نامیده می‌شود. برای مثال، سیکلودکسترین از طریق تخریب نشاسته توسط باکتری باسیلوس آمیلوباکتر تشکیل می‌شود (شکل ۲). سیکلودکسترین مولکولی است که می‌تواند توسط سایر ترکیبات ریزپوشانی شود و به همین دلیل بسیار مورد توجه صنایع غذایی و دارویی است. از سایر پلی‌ال‌ها مانند سوربیتول و ایزوسورباید نیز می‌توان در ساختار کندسوزکننده‌ها استفاده کرد. تخمیر، فرآیند دیگری است که نشاسته را به مشتقاتش تبدیل می‌کند. برای مثال استفاده از قارچ‌هایی مانند اسپرژیلوس ایتاکونیک و یا اسپرژیلوس ترئوس امکان تبدیل گلوکز یا ملاس را به ایتاکونیک اسید فراهم می‌کنند (شکل ۲). تخمیر انگور برای تهیه شراب، تارتاریک اسید تولید می‌کند. از دو اسید آلی ذکر شده به عنوان ماده‌ی اولیه در تولید کندسوزکننده استفاده می‌شود. فیتیک اسید، سیکلیک اسید اشباع شده می‌باشد و مولکول اصلی ذخیره‌سازی فسفر یافت شده در دانه‌های گیاهان است. این ماده، مهم‌ترین مهارکننده‌ی جذب آهن است که به کمبود آهن کمک می‌کند. بیوستنز فیتیک اسید از D- گلوکز - ۶- فسفات آغاز می‌شود. با استفاده از آنزیم‌های مختلف، گروه‌های فسفردار به تدریج جایگزین گروه‌های هیدروکسیل گلوکز می‌شوند. کیتوزان کوپلیمری تصادفی متشکل از D- گلوکز و N- استیل - D- گلوکز است که توسط پیوند β -۱-۴ به یکدیگر متصل شده‌اند [۱۷]. این ماده از طریق استیل‌زدایی شیمیایی یا آنزیمی کیتین که ماده‌ی اصلی در پوسته‌ی میگو (و یا سایر سخت‌پوستان) است، به دست می‌آید (شکل ۲). در محصولات تجاری موجود، درجه‌ی استیل‌دار کردن از ۶۰٪ تا ۱۰۰٪ متغیر است. تولید جهانی کیتوزان سالیانه در حدود $10^3 \times 20$ تن می‌باشد و بازار رو به رشدی به ویژه در آسیا دارد. در جو خنثی، تخریب حرارتی کیتوزان در ۳ مرحله انجام می‌شود (شکل ۳). اولین کاهش وزن در دمای کمتر از ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به علت از دست دادن آب سست پیوندی، صورت

می‌گیرد [۱۸]. دومین و اصلی‌ترین مرحله‌ی تخریب در دمای بین ۲۵۰ تا ۳۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بوده و ناشی از آب‌زدایی بیشتر، استیل‌زدایی و دی‌پلیمریزه شدن کیتوزان می‌باشد. کاهش وزن ناچیزی در دمای بیشتر از ۴۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌علت واکنش تجزیه‌ی مواد باقیمانده، مشاهده می‌شود. مقدار زغال تشکیل شده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۴۰٪ است. موسوت و همکاران نشان دادند که این مقدار زغال زمانی که تخریب تحت فشار هوا باشد، بسیار کمتر (تقریباً ۲۰٪) است [۱۹]. این محققین با مقایسه‌ی میان کیتین و کیتوزان، نشان دادند که درجه‌ی استیل‌زدایی سبب تغییر در ویژگی هیگروسکوپیک و ثبات حرارتی کربوهیدرات می‌شود. آلزینات‌ها به مشتقات آلزینیک اسید و خود آلزینیک اسید اطلاق می‌شود [۲۰]. این کربوهیدرات‌ها در دیواره‌ی سلولی جلبک قهوه‌ای به‌عنوان نمک‌های کلسیم، منیزیم و سدیم آلزینیک اسید، موجود می‌باشند. آلزینیک اسید یک کوپلیمر متشکل از مانوریک اسید و گلوکرونیک اسید و دارای واحدهای تکرار شونده با اتصال β - ۱ - ۴ - می‌باشد (شکل ۲). نسبت و توزیع کومونومرها تعیین‌کننده‌ی پارامترهایی برای چگونگی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی پلیمر می‌باشد. بنابراین، آلزینات‌ها را می‌توان به‌عنوان پلی‌ساکارید آنیونی در نظر گرفت. سوارز و همکاران رفتار حرارتی آلزینیک اسید و آلزینات سدیم را بررسی کردند [۲۱]. در فشار نیتروژن، دو مرحله‌ی اصلی تخریب صورت می‌گیرد (شکل ۳). آلزینات‌ها در دمای کم در معرض فرآیند آب‌زدایی قرار می‌گیرند. مقدار رطوبت در آلزینات سدیم (۱۵٪) نسبت به آلزینیک اسید (۱۰٪) بیشتر است. مرحله‌ی اصلی تخریب در دمای بین ۱۵۰ تا ۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام می‌شود. در آلزینیک اسید باقی‌مانده‌های کربنی تشکیل می‌شود که مقدار آن در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بسته به نظر محققین مختلف، بین ۲۱٪ تا ۲۶٪ می‌باشد [۲۲، ۲۳]. سوارز و همکاران برای آلزینات سدیم مقدار مواد باقیمانده‌ی ۲۲٪، عمدتاً کربنات سدیم، به‌دست آوردند.



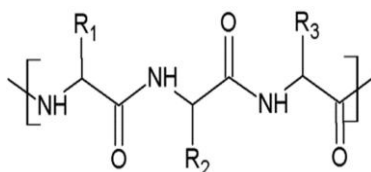
شکل ۲- نمونه‌هایی از کربوهیدرات‌های مورد استفاده در سیستم‌های کندسوزکننده [۲]



شکل ۳- منحنی‌های گرماوزن‌سنجی مربوط به برخی از کربوهیدرات‌ها [۲]

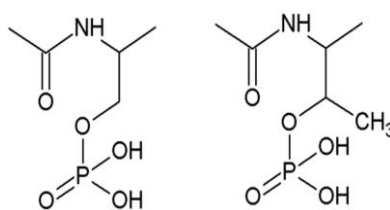
۴-۲ پروتئین‌ها

پروتئین‌ها، پلیمرهای بیولوژیکی خطی هستند که در سلول‌های زنده یافت می‌شوند [۲۴]. آن‌ها از توالی آمینو-اسیدها با اتصالات پپتیدی ساخته می‌شوند (شکل ۴). تنها ۲۰ آمینواسید طبیعی وجود دارد که براساس قطبیت و بار زنجیره‌ی جانبی، طبقه‌بندی می‌شوند. پروتئین‌ها ساختار بسیار پیچیده‌ای دارند که در ۴ سطح ساختاری تعریف می‌شوند. ساختار اولیه مربوط به توالی آمینواسیدهای موجود در ماکرومولکول می‌باشد. ساختار ثانویه مربوط به ساختمان موضعی زنجیره‌ی پروتئین است که توسط پیوندهای هیدروژنی تثبیت شده است. پیوندهای هیدروژنی مرتبط با گروه‌های کربونیل و آمینی می‌باشند و سبب تشکیل ساختارهای مارپیچی α و صفحه‌ای β می‌شوند. سومین ساختار براساس تا خوردن و پیچیدن یک پروتئین واحد تعریف می‌شود که شکل کلی آن از طریق برهم‌کنش‌های مختلف، تثبیت می‌شود. پروتئین‌های گلوبولار، فیبری و غشائی دارای ساختار سوم هستند. و در نهایت ساختار چهارم به ساختار تشکیل شده توسط چندین پروتئین اطلاق می‌شود. پروتئین‌ها، نقش‌های متنوعی را در سلول‌های زنده ایفا می‌کنند. آنزیم‌ها که خانواده‌ی بزرگی از پروتئین‌ها هستند در واکنش‌های بیوشیمیایی به‌عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند. سایر پروتئین‌ها در سیستم‌های ارتباطی به‌عنوان حسگر عمل کرده و فعالیت‌های سلول را کنترل می‌کنند. آن‌ها همچنین برای انتقال مولکول‌های کوچک‌تر نیز به کار می‌روند. در نهایت، پلی‌پپتیدهایی مانند پروتئین‌های فیبری، نقش ساختاری دارند و سبب ایجاد سفتی اجزاء و ترکیبات سلولی می‌شوند.



شکل ۴- ساختار شیمیایی پروتئین‌ها [۲۴]

باید خاطر نشان کرد که بعضی از پروتئین‌های به‌کاررفته در انتقال سیگنال و اطلاعات ممکن است در معرض اصلاحات فسفریلاسیون و فسفرزدایی قرار گیرند. کازئین (پروتئین شیر) و فسویتین (پروتئین تخم مرغ) نمونه‌های شناخته شده‌ای از فسفوپروتئین‌ها هستند. باقیمانده‌های آمینواسید که توسط گروه‌های فسفات اصلاح می‌شوند، معمولاً سرین، ترئونین و یا تیروزین هستند (شکل ۵).



شکل ۵- نمونه‌هایی از باقیمانده‌های فسفوپروتئین (فسفوسرین و فسفوترئونین) [۲]

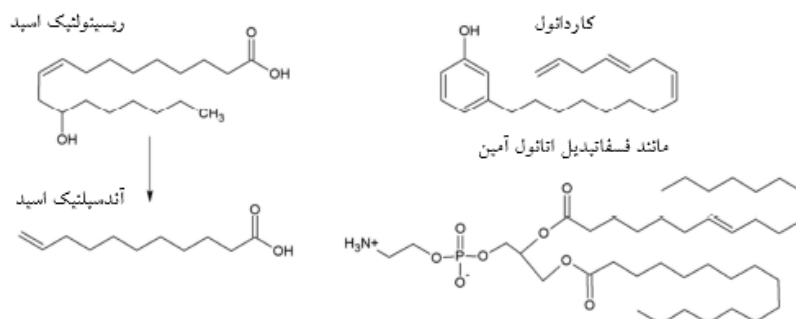
ثبات حرارتی و محصولات حاصل از پیرولیز پروتئین‌ها کاملاً به ترکیبات آمینواسیدی آن‌ها بستگی دارد [۲۵]. برای مثال، موکانو و همکاران تخریب حرارتی کازئین را بررسی کردند [۲۶]. آن‌ها دریافتند که کازئین در دمای کمتر از ۱۷۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به‌علت آزادسازی آب فیزیکی باقیمانده در پروتئین، کاهش وزن ناچیزی دارد. در فشار نیتروژن، مرحله‌ی اصلی تخریب در دمای بین ۲۵۰ تا ۳۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و با انتشار دی‌اکسید کربن، مونو-کسید کربن، آب، آمونیاک و ایزوسیانیک اسید صورت می‌گیرد. تخریب و تجزیه سبب ثبات حرارتی مواد باقیمانده شده و مقدار آن‌ها در دمای ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۲۵٪ می‌باشد. ساختار اولیه‌ی پروتئین‌ها یعنی توالی آمینواسیدها از طریق اطلاعات ژنتیکی حاصل از دی‌اکسی ریبونوکلیئیک اسید (Deoxyribonucleic - DNA Acid) به‌دست می‌آید. بنابراین می‌توان گفت که پروتئین‌ها و DNA در بیوسنتز ارتباط نزدیکی با یکدیگر دارند. DNA ساختار پیچیده‌ای متشکل از فسفات-دی‌اکسی ریبوز با پایه‌ی (آدنین، سیتوزین، گوانین و یا تیمین) متصل به

حلقه‌ی قندی دارد [۲۷]. این مولکول به دلیل داشتن همزمان نیتروژن و فسفر، در زمینه‌ی کندسوزکنندگی بسیار مورد توجه است.

۴-۳ لیپیدها

لیپیدها گروهی از مولکول‌های طبیعی هستند که اصلی‌ترین وظایف بیولوژیکی آن‌ها، ذخیره‌ی انرژی، انتقال سیگنال و مواد ساختاری در دیواره‌های سلولی است. آن‌ها معمولاً به‌عنوان مولکول‌های آب‌گریز و یا دو خصلتی شناخته می‌شوند که حداقل یک قسمت از آن‌ها غیرقطبی است [۲۸]. هیچ طبقه‌بندی کلی از لیپیدها با توجه به تنوع ساختار شیمیایی آن‌ها وجود ندارد. فاهی و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطابق با قوانین IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)، طبقه‌بندی جامعی از لیپیدها ارائه دادند که متشکل از ۸ طبقه است: اسیدهای چرب (مانند ریسینولئیک اسید)، گلیسرول لیپیدها، گلیسرول فسفولیپیدها (مانند فسفاتیدیل اتانول آمین)، اسفنگو لیپیدها، استرول لیپیدها، پرنول لیپیدها، ساکارو لیپیدها و پلی‌کتیدها [۲۹]. به این لیپیدهای واقعی، می‌توان ترکیبات دیگری با ویژگی لیپیدی افزود: لیپیدهای فنلیک (مانند کاردانول)، ترپن‌ها (ساپونین) و استروئیدها. برخی از لیپیدهای فوق‌الذکر در شکل ۶ نشان داده شده است. ثابت حرارتی و مکانیسم‌های تجزیه‌ی لیپیدها کاملاً به ماهیت آن‌ها بستگی دارد. بنابراین نمی‌توان شمای کلی از آن را ترسیم کرد. اگرچه آنالیز حرارتی برخی از روغن‌های گیاهی (آفتاب‌گردان، سویا، کرچک، جوجوبا) نشان می‌دهد که تجزیه در محدوده‌ی دمایی ۵۰۰-۳۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد صورت می‌گیرد و در درجه حرارت زیاد، هیچ‌گونه ماده‌ی باقیمانده‌ای به‌جا نمی‌ماند [۳۰-۳۲]. احتراق لیپیدها به دلیل دارا بودن زنجیره‌های هیدروکربنی در ساختار آن‌ها، بسیار گرمازا است. بنابراین به‌نظر می‌رسد لیپیدها کاندیدای مناسبی برای زیست‌کندسوزکنندگی نیستند. با این وجود سال‌های متمادی است که از روغن‌های گیاهی و مشتقات آن‌ها به‌عنوان پایه‌های اصلی در شیمی پلیمر و با هدف اطمینان از تولید پایدارتر مواد ماکرو-

مولکولی، استفاده می‌شود [۳۳]. با توجه به دارا بودن گروه‌های عاملی مختلف (هیدروکسیل‌ها، کربوکسیلیک اسید-ها، پیوندهای دوگانه)، شمار زیادی از واکنش‌ها ممکن است به‌وقوع بپیوندد. بنابراین از بعضی از مشتقات لیپیدی مانند آندوسیلینیک اسید و یا کاردانول در تهیهی مونومر حاوی فسفر استفاده می‌شود که به‌عنوان کندسوزکنندهی واکنشی به‌ویژه در پلیمرهای گرماسخت به‌کار می‌روند. علاوه‌براین در بین لیپیدهای فوق‌الذکر برخی از آن‌ها به‌دلیل ترکیب شیمیایی خاص خود می‌توانند در کارهای آتی مورد استفاده قرار گیرند. فسفولیپیدها و اسفنگولیپیدها دو دسته از لیپیدها هستند که در ساختار خود اتم‌های فسفر و نیتروژن دارند. با توجه به تاثیر این اتم‌ها بر رفتار حرارتی پلیمرها، این لیپیدها، ماده‌ی اولیه‌ی بالقوه‌ای برای زیست‌کندسوزکننده‌های جدید محسوب می‌شوند.

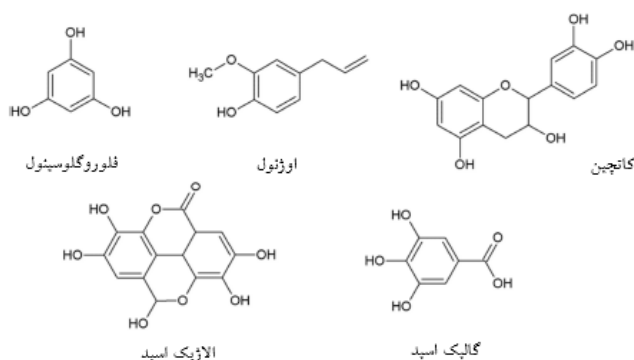


شکل ۶- مثال‌هایی از لیپیدهای مورد استفاده در سنتز و تولید زیست‌کندسوزکننده [۲۶]

۴-۴ ترکیبات فنلیک

پلی‌فنل‌های طبیعی گروهی از مولکول‌های آلی یافت شده در گیاهان هستند که به‌دلیل دارا بودن واحدهای فنلیک دارای یک و یا چند گروه هیدروکسیل، ساختار پیچیده با وزن مولکولی زیادی دارند. آن‌ها حاصل از متابولیسم ثانویه گیاهان بوده و از طریق مسیر شیکیمات به‌دست می‌آیند [۳۴]. آن‌ها از مولکول‌های ساده مانند هیدروکینون گرفته تا ساختارهای بسیار پلیمری مانند تانن‌ها، متغیر هستند. پلی‌فنل‌ها را می‌توان براساس توالی موجود

در ساختار کربنی آن‌ها، طبقه‌بندی کرد. بنابراین پلی‌فنل‌های ساده دارای توالی C_6 (مانند فلوروگلوکوسینول)، فنلیک اسیدها دارای توالی $C_1 - C_6$ ، فلاونوئیدها دارای توالی $C_6 - C_3 - C_6$ (مانند کاتچین)، لیگنین‌ها دارای توالی $(C_3)_n - C_6$ و تانن‌های متراکم دارای توالی $(C_6 - C_3 - C_6)_n$ می‌باشند. مولکول‌هایی که به‌عنوان ماده‌ی اولیه برای کندسوز-کنندگی، بسیار مورد توجه محققین هستند عمدتاً متعلق به فنل‌های ساده مانند فلوروگلوکوسینول و یا اوژنول و ساختار-های پلیمری (تانن‌ها و لیگنین‌ها) می‌باشند (شکل ۷).

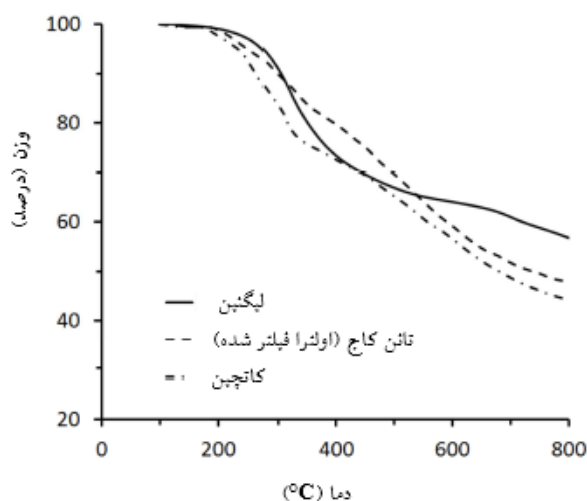


شکل ۷- ترکیبات فنلیک [۳۳]

لیگنین دومین پلیمر طبیعی فراوان پس از سلولز و اولین پلیمر آروماتیک است. لیگنین به‌طور عمده در گیاهان مرتفع و در برخی از جلبک‌ها یافت می‌شود. لیگنین با ایجاد استحکام و محافظت در برابر تجزیه با ویژگی ضدآب خود، نقش مهمی را در ویژگی‌های مکانیکی دیواره‌های سلولی ایفا می‌کند. از نظر شیمیایی، لیگنین پلیمری متشکل از مونولیگنول‌ها است. لیگنین از ۳ مونومر اصلی تشکیل شده است: کوماریل اسید، کانفیریل اسید و سیناپیل اسید. مقدار هر مونومر بسته به نوع گیاه، گونه، اندام و بافت مورد نظر متغیر است. بربو و واسیل به بررسی تجزیه‌ی حرارتی لیگنین پرداختند [۳۵]. در مقایسه با سایر اجزای زیست‌توده، لیگنین دارای دامنه‌ی تخریب وسیعی در محدوده‌ی دمایی ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد می‌باشد (شکل ۸). با توجه به منحنی گرماوزن‌سنجی، اولین کاهش وزن در

محدوده‌ی دمایی ۱۰۰ تا ۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به‌علت آزادسازی آب فیزیکی پیوندی موجود در ماده‌ی اولیه صورت می‌گیرد. به‌طور دقیق‌تر، تجزیه از دمای تقریباً ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد آغاز می‌شود. در مرحله‌ی اول (۲۶۰-۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) فرآورده‌هایی با وزن مولکولی کم که حاصل از شکستن زنجیره‌ی جانبی پروپانوئیدی می‌باشد، آزاد می‌شوند. سپس مرحله‌ی اصلی تخریب (۴۵۰-۲۷۵ درجه‌ی سانتی‌گراد) به‌دلیل شکست زنجیره‌ی اصلی، شکستن پیوند کربن-کربن، β گسستگی و شکستن پیوندهای آریل اتری اتفاق می‌افتد. در این مرحله مقدار زیادی متان تشکیل می‌شود. در دمای بیشتر از ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، نوآرایی مجدد و تراکم ساختار آروماتیک صورت می‌گیرد که سبب شکل‌گیری بازده لایه‌ی زغالی معنی‌دار (۵۷٪ در ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) و آزادسازی دی‌هیدروژن در فاز گازی می‌شود. تاننها زیست‌مولکول‌های فنلی هستند که در قسمت‌های مختلف گیاهان (پوست، برگ، ریشه، میوه) یافت می‌شوند. آنها نقش عمده‌ای در دفاع در برابر آفات دارند. دو نوع از تاننها، قابل تشخیص هستند: تانهای هیدرولیز‌شدنی که بر پایه‌ی گالیک اسید و یا الازیک اسید هستند. تانهای متراکم که بر پایه‌ی کاتچین و یا فلاونول هستند (شکل ۷). گوگلر و همکاران، تخریب حرارتی تانهای استخراج شده از پوست کاج را بررسی کردند [۳۶]. آنها دریافتند که تجزیه در محدوده‌ی دمایی گسترده‌ای (۸۰۰-۱۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد) صورت گرفته و بستگی به نحوه‌ی استخراج و مقدار خالص‌سازی دارد. صرف‌نظر از نوع فرآیند، در دمای بیشتر، مقدار زیادی از لایه‌ی زغالی (بیشتر از ۳۰٪) تشکیل شد. بیشترین مقدار باقیمانده‌ی زغالی (۴۸٪) پس از اولترافیلتراسیون (Ultrafiltration) تانها به‌دست آمد و بسیار شبیه به کاتچین خالص بود (شکل ۸). در نتیجه، پیش‌بینی اینکه کدام‌یک از زیست‌مولکول‌های فوق‌الذکر با توجه به ترکیب و رفتار حرارتی خود برای کندسوزکنندگی مناسب می‌باشند، کار دشواری است. اگرچه معیارهای اساسی وجود دارند که شاخص‌های مناسبی در این زمینه می‌باشند از جمله:

- ثبات حرارتی مناسب و سازگار با فرآوری پلیمر
- توانایی تشکیل لایه‌ی زغالی مناسب
- وجود گروه‌های عاملی (هیدروکسیل، کربوکسیلیک اسید، آمین، پیوندهای دوگانه) که توانایی ایجاد اصلاحات شیمیایی را داشته باشند.
- وجود عناصر شناخته شده دارای فعالیت کندسوزکنندگی (فسفر، نیتروژن، سیلیکون و ...)



شکل ۸- منحنی‌های گرم‌وزن‌سنجی مربوط به لیگنین، تانن‌های کاج و کاتچین [۳۶، ۱۴]

۵ راهکارهایی برای ایجاد کندسوزکنندگی توسط ترکیبات زیستی

راهکارهای اصلی برای دستیابی به کندسوزکنندگی پلیمرها در تحقیقات مختلفی، بررسی شدند [۳۷، ۳۸]. نحوه‌ی عملکرد کندسوزکننده‌ها براساس ماهیت مکانیسم‌های موجود (فیزیکی و یا شیمیایی) و محل انجام مکانیسم‌ها (فاز گازی و یا فاز تغلیظ شده) می‌باشد. در تمام سیستم‌های زیست کندسوزکننده، بهبود رفتار حرارتی پلیمرها توسط روش برتری که اصطلاحاً "عامل لایه‌ی زغالی" نامیده می‌شود، به دست می‌آید. این بدان معناست که عامل

مورد نظر بر روی سطح نمونه و در طول احتراق، لایه‌ی زغالی ایجاد می‌کند. لایه‌ی زغالی تاثیر مثبت دوگانه‌ای دارد: (i) از یک سو، بخشی از اتم‌های کربن تشکیل دهنده‌ی ساختار پلیمر و موجود در مواد باقیمانده، ثابت می‌ماند و سبب کاهش میزان سوخت فرار و در نتیجه کاهش گرمای آزاد شده‌ی حاصل از واکنش احتراق، می‌شوند. (ii) از سوی دیگر، لایه‌ی زغالی مانند پوششی محافظ عمل می‌کند که سبب کاهش انتقال گرما به پلیمر زیرین و اصلاح سینتیک پراکنش سوخت شعله می‌شود. اگر لایه‌ی منبسط شده تشکیل شود، عامل لایه‌ی زغالی بیشتر می‌شود. این پدیده اصطلاحاً پدیده‌ی خودتورمی نامیده می‌شود. در این حالت، ضروری است که یک گاز به‌عنوان عامل دمشی عمل کند و همزمان با فرآیند تشکیل زغال، آزاد شود. تحقیقات مشابه، براساس روش‌هایی صورت گرفته است که در آن‌ها از منابع تجدیدپذیر به‌عنوان سیستم‌های کندسوزکننده استفاده می‌شود. به عبارت دیگر، (i) به‌عنوان ترکیب ویژه و منحصر به فرد برای کندسوزکنندگی، (ii) در ترکیب با کندسوزکننده‌های سنتی و متداول حاوی فسفر و نیتروژن، (iii) پس از اصلاح شیمیایی، (iv) پس از اصلاح شیمیایی و پیوستن به زنجیره‌ی پلیمری می‌باشد [۲].

۶ فرصت‌های پیش‌روی افزایش استفاده از زیست‌کندسوزکننده‌ها در مقیاس صنعتی

بسیاری از زیست‌مولکول‌ها و فرآیندهای سبز مورد استفاده دارای راهکارهای مناسب برای بازدارندگی در برابر آتش می‌باشند. بدیهی است که تمام راهکارهای ارائه شده در تحقیقات مختلف در مقیاس صنعتی تولید و ارزیابی نمی‌شوند. بنابراین در بین پیشنهادات ارائه شده، پیش‌بینی اینکه کدام محصول در سال‌های آتی با موفقیت مورد استفاده قرار می‌گیرد، کار دشواری است. اما به نظر می‌رسد ۳ ملاک اصلی را باید مدنظر قرار داد: کارآیی فنی، اثرات سلامتی و زیست‌محیطی و بازده اقتصادی [۲].

۶-۱ معیارها و ضوابط کاربردی و عملکردی آتش

اولین معیار مورد بررسی، ویژگی حرارتی و مربوط به آتش می‌باشد. آیا زیست‌کنندسوزکننده‌های جدید قادر به برآوردن ویژگی‌های مربوط به تنظیم آتش و حرارت می‌باشند؟ در بیشتر تحقیقات علمی که پیش از این ذکر شد، از چهار آزمون اصلی برای ارزیابی ویژگی‌های اشتعال‌پذیری استفاده شد: شاخص اکسیژن محدود، UL-۹۴، گرما-سنج مخروطی و میکروگرماسنج احتراقی. پارامترهای اصلی حاصل از این آزمون‌ها، اشتعال‌پذیری، سرعت سوختن، بازده تشکیل زغال و خوداطفائی می‌باشند. مقایسه‌ی سیستم‌های کندسوزکننده‌ی مختلف کار پیچیده‌ای است زیرا آن‌ها اغلب در پلیمرهای مختلف و فرآیندهای مختلفی به کار می‌روند و توسط آزمون‌های متفاوتی ارزیابی می‌شوند. اگرچه می‌توان شمای کلی از آن را تصور کرد. همان‌طور که پیش از این شرح داده شد، راهکار اساسی به کار رفته در صورت استفاده از ترکیبات زیستی، اصطلاحاً عامل ممانعتی نامیده می‌شود که از طریق افزایش تشکیل لایه‌ی زغالی و تقویت آن، به دست می‌آید. بنابراین، عنصر کلیدی و اصلی برای مقایسه، بازده تشکیل زغال می‌باشد. بازده تشکیل زغال نه تنها به مقدار مواد افزودنی بلکه به وجود عنصر فعالی مانند فسفر در ساختار نیز بستگی دارد [۲].

۶-۲ معیارها و ضوابط زیست‌محیطی و سلامتی

در ۱۰ سال اخیر، مصرف برخی از متداول‌ترین زیست‌کنندسوزکننده‌ها به دلیل ایجاد مشکلات سلامتی و زیست-محیطی به تدریج متوقف شده است. برخی از این ترکیبات به اصطلاح هالوژن‌دار دارای تجمع زیستی هستند، بعضی از آن‌ها مخل‌غدد ترش‌حی، مخل سیستم عصبی و سرطان‌زا هستند. ایجاد و توسعه‌ی زیست‌کنندسوزکننده‌های جدید برای جلوگیری از بروز چنین مشکلاتی می‌باشد. هدف از تنظیم قوانین ثبت، ارزیابی، صدور مجوز و محدودیت مواد شیمیایی (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemical - REACH) و نقش آژانس مواد شیمیایی اروپا (European Chemical Agency- ECHA)، ترویج محافظت از سلامت و محیط

زیست بشر است. طبیعی بودن محصولات لزوماً به معنای بی خطر بودن آنها نیست. بسیاری از ترکیبات زیستی ذکر شده در این مقاله، بی ضرر هستند. هرچند بی خطر بودن آنها باید همیشه مورد بررسی قرار گیرد. به عنوان مثال، برخی از زیست فنل‌های طبیعی یافت شده مانند کاتچول و یا هیدروکینون، مقداری سمیت نشان دادند [۳۹]. در کنار تمام ویژگی‌های ذاتی سلامتی و زیست محیطی محصولات، تمام اصول شیمی سبز در تولید زیست کندسوزکننده‌های جدید باید مدنظر قرار گیرد و ارزیابی چرخه‌ی زندگی برای تعیین عوامل موثر این محصولات، مورد استفاده قرار گیرد [۲].

۶-۳ معیارها و ضوابط اقتصادی

نکته‌ی آخر و مهم اینکه، کلید موفقیت کلی، استفاده از ماده‌ی اولیه‌ی مقرون به صرفه و فرآیندهای کم هزینه می‌باشد. از بین مواد اولیه‌ی ذکر شده، مشتقات حاصل از صنایع پایدار، مناسب‌ترین آنها می‌باشند. به عنوان مثال، صنایع سلولزی نظیر صنایع چوب زیست مولکول‌های مختلفی مانند سلولز، لیگنین، لیگنوسولفونات و وانیلین تولید می‌کنند که مورد توجه ویژه برای کندسوزکنندگی می‌باشند. لیگنین از سایر گیاهان مختلف و به ویژه، به عنوان محصول جانبی نیز استخراج می‌شود. برآورد شده است که تولید سالیانه‌ی جهانی لیگنین بیشتر از ۵۰ میلیون تن می‌باشد. کیتوزان زیست مولکول دیگری است که چشم انداز مثبتی دارد. روند رو به رشدی در استفاده از کیتین مشتق شده از پوسته‌ی سخت پوستان و کیتوزان در زیست پزشکی، تغذیه و فرآوری مواد غذایی وجود دارد. بازار جهانی کیتوزان در سال ۲۰۱۵، ۲۱/۴ هزار تن برآورد شده است. مشکل اصلی استفاده از کیتوزان، هزینه‌ی تولید زیاد آن است. با این وجود، در کندسوزکنندگی از این بازار رو به رشد استفاده کرده و کاربرد جدیدی از کیتوزان را ارائه می‌دهد [۲].

۷ نتیجه گیری

در حقیقت، گرایش و تمایل جهانی برای جایگزینی بخش قابل توجهی از پلیمرهای نفتی توسط پلیمرهای زیستی به منظور بهبود اثرات زیست محیطی محصولات نهایی وجود دارد. در بسیاری از مصارف و کاربردهای صنعتی پلیمرهای کاملاً زیستی و یا تا اندازه‌ای زیستی جایگزین پلیمرهای کاملاً فسیلی شده‌اند. این امر عمدتاً برای مصارف با طول عمر کوتاه نظیر بسته‌بندی به کار می‌رود. برای مصارف و کاربردهای با دوام بیشتر براساس دستورالعمل‌های متداول در حوزه‌ی صنایع سلولزی، ساخت‌ساز، حمل‌ونقل، محصولات الکتریکی و الکترونیکی و نساجی، موارد خاصی نظیر مقاومت در برابر کهنه شدن یا کندسوز کنندگی باید مدنظر قرار گیرند. متعاقباً از سال ۲۰۰۵ بسیاری از تحقیقات علمی از کندسوز کننده‌های حاصل از پلیمرهای فسیلی به کندسوز کننده‌های به‌دست آمده از پلیمرهای زیستی تغییر جهت دادند. طراحی مواد افزودنی برای پلیمرها از جمله کندسوز کننده‌ها که برپایه‌ی منابع تجدیدپذیر باشند، برای دستیابی به رویکرد شیمی سبز سازگار، لازم و ضروری است. اگرچه استفاده از مواد پلیمری کاملاً زیستی هدف مطلوبی است، در این راستا دو نکته را باید مدنظر قرار داد. نکته‌ی اول اینکه، حتی اگر در ابتدا از زیست‌منابع استفاده شود، اغلب آن‌ها باید برای به‌دست آوردن ماده‌ی مناسب اصلاح شوند. در برخی موارد، پلیمر سنتزی نهایی یا کندسوز کننده نسبت به اینکه منبع زیستی داشته باشد، بیشتر منبع نفتی دارد. نکته‌ی دوم اینکه، زیست‌پایه بودن لزوماً به معنای سبز بودن نیست.

۱. توکلی م، قاسمیان ع، بررسی اثر عوامل مختلف شیمیایی بر قابلیت کندسوزی کاغذ و محصولات لیگنوسلولزی، فصلنامه علمی- ترویجی علوم و فنون بسته‌بندی، ۳۵، ۳۷-۲۸، ۱۳۹۷.
2. Sonnier R., Taguet A., Ferry L., Lopez-Cuesta J.M., Towards Bio-Based Flame Retardant Polymers, *Springer Briefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, Switzerland*. **2018**.
3. Mngomezulu M.E., John M.J., Jacobs V., Luyt, A.S., “Review on Fammability of Biofibres and Biocomposites,” *Carbohydrate Polymers*. 111, 149–182, **2014**.
4. Nguyen, T.M., Chang S.C., Condon, B., “The Comparison of Differences in Fammability and Thermal Degradation Between Cotton Fabrics Treated with Phosphoramidate Derivatives,” *Polymers for Advanced Technologies*. 25(6), 665–672, **2014**.
5. Anastas P.T., Warner J.C., Green Chemistry: Theory and Practice, *Oxford: Oxford University Press*. **1998**.
6. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P., “New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites,” *Materials Science & Engineering R-Reports*. 63, 100-125, **2009**.
7. Hornsby P.R., Chapter 7: “Fire-Retardant Fillers,” *In Fire Retardancy of Polymeric Materials., Wilkie, C. A. & Morgan, A. B., Eds., CRC Press*. 163-182, **2010**.
8. Wang N., Liu Y., Xu C.H., Liu Yu., Wang Q., “Acid-Base Synergistic Flame Retardant Wood Pulp Paper with High Thermal Stability,” *Journal of Carbohydrate Polymer*. 178, 123–130, **2017**.
9. Biron M., Biobased Additives and Their Future, <http://polymeradditives.specialchem.com/tech-library/article/bio-based-additives-their-future>. **2011**.
10. Vassilev S.V., Baxter D., Andersen L.K., Vassileva C.G., An Overview of the Chemical Composition of Biomass, *Fuel*. 89, 913-933, **2010**.
11. Dubois J.L., Refinery of the Future: Feedstock, Processes, Products, in Biorefinery: From Biomass to Chemicals and Fuels, *Berlin: De Gruyter*. 19-47, **2012**.
12. Richmond P.A., Occurence and Functions of Native Cellulose, in Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose, *New-York: Marcel Dekker, Inc*. 5-23, **1991**.
13. Shen D.K., Gu S., The Mechanism for Thermal Decomposition of Cellulose and Its Main Products, *Bioresour. Technol*. 100, 6496-6504, **2009**.
14. Dorez G., Ferry L., Sonnier R., Taguet A., Lopez-Cuesta J.M., Effect of Cellulose, Hemicellulose and Lignin Contents on Pyrolysis and Combustion of Natural Fibers, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 107, 323-331, **2014**.

15. Zobel H.F., Molecules to Granules: A Comprehensive Starch Review, *Starch/Stärke*. 40, 44-50, **1988**.
16. Liu X., Wang Y., Yu L., Tong Z., Chen L., Liu H., Li X., Thermal Degradation and Stability of Starch Under Different Processing Conditions, *Starch/Staerke*. 65,48-60, **2013**.
17. Logithkumar R., Keshavnarayan A., Dhivya S., Chawla A., Saravanan S., Selvamurugan N., A Review of Chitosan and Its Derivatives in Bone Tissue Engineering, *Carbohydr. Polym.* 151, 172-188, **2016**.
18. Britto D.de., Campana-Filho S.P., Kinetics of the Thermal Degradation of Chitosan, *Thermochim. Acta.* 465, 73-82, **2007**.
19. Moussout H., Ahlafi H., Aazza M., Bourakhouadar M., Kinetics and Mechanism of the Thermal Degradation of Biopolymers Chitin and Chitosan Using Thermogravimetric Analysis, *Polym. Degrad. Stab.* 130, 1-9, **2016**.
20. McHugh D J., A Guide to the Seaweed Industry. 441, **2003**.
21. Soares J.P., Santos J.E., Chierice G.O., Cavalheiro E.T.G., Thermal Behavior of Alginic Acid and Its Sodium Salt, *Eclet. Quim.* 29, 57-63, **2004**.
22. Kim J.S., Pathak T.S., Yun J.H., Kim K.P., Park T.J., Kim Y., Paeng K.J., Thermal Degradation and Kinetics of Alginate Polyurethane Hybrid Material Prepared from Alginic Acid as a Polyol, *J. Polym. Environ.* 21, 224-232, **2013**.
23. Anastasakis K., Ross A.B., Jones J.M., Pyrolysis Behaviour of The Main Carbohydrates of Brown Macro-Algae, *Fuel.* 90, 598-607, **2011**.
24. Whiteford D., Proteins: Structure and Functions, *John Wiley & Sons, Ltd.* **2005**.
25. Structure P., Acids A., Chapter 12. Analytical Pyrolysis of Proteins, *Tech. Instrum. Anal. Chem.* 20, 373-397, **1998**.
26. Mocanu A.M., Moldoveanu C., Odochian L., Paius C.M., Apostolescu N., Neculau R., Study on the Thermal Behavior of Casein Under Nitrogen and Air Atmosphere By Means of the TG-FTIR Technique, *Thermochim. Acta.* 546, 120-126, **2012**.
27. Bates A.D., Maxwell A., DNA Topology, *Oxford University Press*, **2005**.
28. Christie W.W., Han X., Lipid Analysis: Isolation, Separation, Identification and Lipidomic Analysis, *Cambridge: Woodhead Publishing Ltd.* **2012**.
29. Fahy E., Subramaniam S., Brown H.A., Glass C.K., Merrill A.H., Murphy R.C., Raetz C.R.H., Russell D.W., Seyama Y., Shaw W., Shimizu T., Spener F., VanMeer G., VanNieuwenhze M.S., White S.H., Witztum J.L., Dennis E.A., A Comprehensive Classification System for Lipids, *J. Lipid Res.* 46- 839-861, **2005**.
30. Bedier A.H., Hussein M.F., Ismail E.A., El-emary M.M., Jojoba and Castor Oils as Fluids for the Preparation of Bio Greases: A Comparative Study, *International Journal of Scientific & Engineering Research.* 5, 755-762, **2014**.
31. By P., "World's Largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher The Oil Palm Wastes in Malaysia."

32. Gouveia De Souza A., Oliveira Santos J.C., Conceição M.M., Dantas Silva M.C., Prasad S., A Thermoanalytic and Kinetic Study of Sunflower Oil, *Brazilian J. Chem. Eng.* 21, 265-273, **2004**.
33. Montero De Espinosa L., Meier M.A.R., Plant Oils: The Perfect Renewable Resource for Polymer Science?!, *Eur. Polym. J.* 47, 837-852, **2011**.
34. Romani A., Lattanzio V., Quideau S., Recent Advances in Polyphenol Research, *Volume 4. oxford: Wiley Blackwell.* **2014**.
35. Brebu M., Vasile C., Thermal Degradation of Lignin- A Review, *Cellul. Chem. Technol.* 44, 353-363, **2010**.
- 36- Gaugler M., Grigsby W J., Thermal Degradation of Condensed Tannins from Radiata Pine Bark, *J. Wood Chem. Technol.* 29, 305-321, **2009**.
37. Camino G., Costa L., Luda di Cortemiglia M.P., Overview of Fire Retardant Mechanisms, *Polym. Degrad. Stab.* 33, 131-154, **1991**.
38. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J.M., Dubois P., New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports.* 63, 100-125, **2009**.
39. Michałowicz J., Duda W., Phenols- Sources and Toxicity, *Polish J. Environ. Stud.* 16, 347-362, **2007**.

The Origin and Application of Flame Retardant Biobased Polymers in Cellulosic Industry

MehrnooshTavakoli^{1*}, Ali Ghasemian²

Abstract:

Nowadays, In order to reduce environmental footprint, polymer industry has started to develop new materials based on natural resources. Two kinds of biobased polymers can be developed. The first one corresponds to macromolecular structures existing in nature as cellulose, lignin, starch, alginate and so-on that most of them are probably the ones that derived from well-established cellulosic industries. Nevertheless, the thermal stability of these rich in oxygen structures are limited, they release relatively little heat during burning and are often able to char. Other biobased polymers are made up of molecules synthesized from natural resources. Not only polymers but also all additives used to modify their properties can be biobased to meet sustainable development. Intensive research is devoted to develop flame retardant biobased polymers from various raw resources. These flame retardant biobased polymers can be used directly as they are, alone or as a component of a more complex system. This is especially true when the molecules are phosphorus-rich as DNA or phytic acid or charring as lignin. All the efforts reviewed in this paper, show that a major objective is to develop 100 % biobased materials suitable for applications requiring high flame retardancy level. Different biomolecules from the cellulosic industry are also the most promising in flame retardancy.

Keywords: Flame retardant Biobased Polymers, Biomass, Charring Layer, Lignin, Cellulosic Industry

1*- Mehrnoosh Tavakoli- Ph.D. Student of Pulp & Paper Industry, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood & Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources.

(Email: Tavakolimehrnoosh@yahoo.com)

2- Ali Ghasemian- Associate Professor, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood & Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources.

(Email: ali.ghasemian1960@yahoo.com)

* Corresponding Author: Mehrnoosh Tavakoli