



بهبود پیوندپذیری الیاف سه بار بازیافت‌شده خمیر کاغذ کرافت با پوشش‌دهی چندلایه کایتوزان / کربوکسیل متیل سلولز

* حمیدرضا رودی

استادیار گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی
تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۸/۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۶

چکیده

سابقه و هدف: امروزه بازیافت کاغذهای باطله یک راهکار مناسب برای مصرف ضایعات کاغذی و به‌عنوان یک منبع غنی الیاف سلولزی توسعه فراوانی پیدا کرده است. با توجه به این‌که ویژگی‌های ساختاری این نوع الیاف بسیار متفاوت از الیاف بکر می‌باشند، اولین و مهمترین چالش در به‌کارگیری آن‌ها، مناسب‌سازی آن برای استفاده مجدد در صنعت کاغذسازی است. به‌نظر می‌رسد اگر این الیاف به صورت مکرر مورد استفاده قرار گیرند، قابلیت استفاده از آنها کاهش یابد. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که تکنیک لایه به لایه روش خوبی برای اصلاح خواص الیاف سلولزی و بهبود پیوندپذیری آن می‌باشد. در این تکنیک، الیاف سلولزی با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرد و طی آن ذرات عمدتاً با جاذبه الکترواستاتیکی توسط سطح الیاف جذب می‌شود. در نتیجه مقاومت شبکه الیاف به‌طور قابل ملاحظه‌ای توسعه می‌یابد. لذا در این تحقیق، امکان اصلاح و توسعه پیوندیابی الیاف کرافت سه مرتبه بازیافت‌شده با استفاده از تکنیک لایه به لایه مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: برای انجام این تحقیق، ابتدا الیاف کرافت سه مرتبه در چرخه بازیافت قرار گرفت. سپس الیاف سه‌بار بازیافت‌شده با روش لایه به لایه و با لایه‌نشانی یک در میان ۱ درصد پلیمر کایتوزان کاتیونی و ۱ درصد کربوکسیل متیل سلولز (CMC) آنیونی بر مبنای وزن خشک الیاف لایه‌نشانی شدند. لایه نشانی برای تشکیل یک، دو و سه جفت‌لایه از این پلیمرها بر روی سطح الیاف انجام گرفت. برای تشکیل جفت‌لایه‌های متوالی، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف با خشکی حدود ۰/۶ درصد به مدت ۱۰ دقیقه با محلول‌های کایتوزان و CMC توسط دستگاه DDJ بهم زده شد. از نمونه خمیر کاغذها، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه $80 \pm 5 \text{ g/m}^2$ تهیه و ویژگی‌های آن مطابق روش‌های استاندارد TAPPI مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین از نمونه‌های ذکر شده تصاویر الکترونی تهیه شد تا تغییرات در ساختار سطح الیاف مورد ارزیابی قرار گیرد.

یافته‌ها: تغییرات متناوب پتانسیل زتا حاکی از تشکیل لایه‌های متوالی جفت پلیمر کایتوزان و CMC بر روی سطح الیاف بازیافتی کرافت می‌باشد. ارزیابی مقاومت‌های کاغذ تهیه‌شده تأیید می‌کند که با تیمار الیاف سه‌بار بازیافت‌شده

کرافت با روش لایه به لایه و جذب این دو پلیمرها مقاومت‌دهنده، پیوندیابی الیاف توسعه یافته است. زیرا دانسیته ظاهری، شاخص کششی، پیوند داخلی و انرژی جذب کششی کاغذ به‌طور معنی‌داری افزایش یافته‌اند. سفتی خمشی کاغذ به‌علت افزایش دانسیته (کاهش ضخامت) کاهش قابل ملاحظه‌ای را نشان داده است. در ریزنگارهای الکترونی تهیه شده نیز تفاوت واضحی در سطح الیاف تیمار شده نسبت به الیاف تیمار نشده مشاهده شده است که بیانگر جذب پلیمرها می‌باشد که منجر به توسعه سطح پیوند یافته بین الیاف و افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود.

نتیجه‌گیری: از نتایج این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که این امکان وجود دارد که با استفاده از روش لایه به لایه و با تشکیل چندلایه‌هایی از پلیمرهای کایتوزان و CMC، قابلیت پیوندپذیری الیاف کرافت بازیافت شده را اصلاح و ویژگی‌های مقاومتی کاغذ حاصل از آن را بهبود بخشید.

واژه‌های کلیدی: کاغذ باطله، تکنیک لایه به لایه، کایتوزان، کربوکسیل متیل سلولز، پتانسیل زتا

مقدمه

امروزه بازیافت کاغذهای باطله یک راهکار مناسب اقتصادی و زیست محیطی برای مصرف ضایعات کاغذی و به‌عنوان یک منبع سرشار الیاف سلولزی در جهت کاهش فشار بر منابع جنگلی و کاهش دغدغه‌های ناشی از انباشت زباله‌های جامد، توسعه فراوانی در جوامع مدرن پیدا کرده است (۲۳)، (۲۶). به گونه‌ای که نرخ بازیافت کاغذ در برخی از این کشورها به حدود ۷۰ درصد رسیده است (۷). از این‌رو، رقابت زیادی برای استفاده از الیاف بازیافتی برای تولید انواع درجات کاغذها وجود دارد. علی‌رغم تلاش‌های گسترده برای استفاده از الیاف بازیافتی برای تولید کاغذهای مختلف، هنوز نیاز مصرف‌کننده و بازار به برخی از ویژگی‌های مطلوب و دلخواه در این نوع کاغذها برآورده نشده است (۲۴). لذا هنگامی که صحبت از الیاف سلولزی بازیافتی به میان می‌آید، اولین و مهم‌ترین چالش، مناسب‌سازی آن برای استفاده دوباره در صنعت خمیر و کاغذسازی است (۳۰).

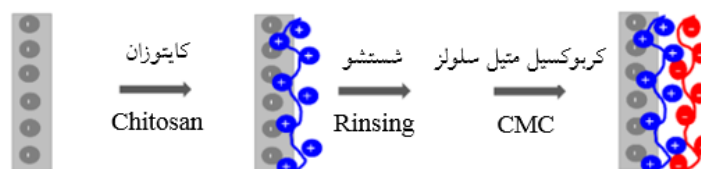
عملیات‌های مکانیکی انرژی‌بر و پرهزینه یعنی پالایش و کوبش الیاف، رایج‌ترین روش در صنعت کاغذسازی برای این منظور است (۳۰). پالایش و

کوبش با تغییرات مثبت داخلی و خارجی که در ساختار دیواره الیاف ایجاد می‌کنند، باعث افزایش انعطاف‌پذیری و پیوندپذیری آن می‌شود (۱۳، ۲۵). در نتیجه تأثیر قابل توجهی در افزایش اکثر مقاومت‌های کاغذ دارد (۸). در مقابل، این تیمارهای مکانیکی محدودیت‌های فرآیندی و فرآورده‌ای نیز ایجاد می‌کنند که عبارتند از: تخریب ساختار الیاف و افزایش قابل ملاحظه نرمه‌های الیاف (۱۷)، افزایش زمان آبگیری از سوسپانسیون خمیر کاغذ (۳۰)، کاهش نرخ تولید کاغذ (۲۱)، کاهش مقاومت‌های وابسته به طول الیاف به‌علت تخریب ساختار دیواره سلولی الیاف (۱۶) و کوتاه شدن آن (۵) که از مهم‌ترین معایب آن محسوب می‌شود. هرچه تعداد دفعات بازیافت این الیاف افزایش یابد، شدت و میزان محدودیت‌ها نیز افزایش می‌یابد (۱۱). لذا اصلاح، مناسب‌سازی و بازیابی مقاومت‌ها در الیاف بازیافتی برای دستیابی به ویژگی‌های مطلوب در محصول نهایی امری ضروری به‌نظر می‌رسد.

کاغذسازان از افزودنی‌های متعددی به‌منظور افزایش کارایی در محصول نهایی و بهبود خواص مقاومتی و افزایش عملکرد در فرآیند ساخت محصول

پلیمری، اصلاح ویژگی‌های سطح الیاف و توسعه پیوند بین الیاف می‌باشد (۱۹). این تکنیک در حوضه خمیر و کاغذ، برای افزایش مقاومت‌های کاغذ تهیه‌شده از الیاف بکر (۲۹) و الیاف بازیافتی OCC (۲۷) مورد استفاده قرار گرفته است. در برخی از تحقیقات نیز امکان ساخت کاغذهای با کاربردهای ویژه از جمله کاغذ هادی الکتریسته (۳۱)، حسگرهای کاغذی (۱) و کاغذهای فوق آبریز (۱۴) با استفاده از آن مورد بررسی قرار گرفته است. لذا این تحقیق با هدف بررسی اثر به‌کارگیری تکنیک لایه به لایه و لایه‌نشانی جفت پلیمر زیستی کایتوزان کاتیونی و کربوکسیل متیل سلولز آنیونی بر روی الیاف سه بار بازیافت شده کرافت انجام گرفته است (شکل ۱) تا در نهایت تأثیر جذب لایه‌های متوالی این دو پلیمر بر روی الیاف تیمار شده بر ویژگی‌های کاغذ نهایی مورد ارزیابی قرار گیرد.

خمیر کاغذ کرافت سه بار بازیافت‌شده
Three times recycled kraft pulp



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از پوشش‌دهی یک جفت لایه سامان یافته از کایتوزان/ کربوکسیل متیل سلولز.

Figure 1. A scheme for coating of a couple layer assembled by chitosan/carboxyl methyl cellulose.

به مدت حداقل ۴ ساعت در آب شهری با هدایت الکتریکی حدود $225 \mu\text{S}/\text{cm}$ ، براساس روش استاندارد SCAN-C 18 و با استفاده از جداساز آزمایشگاهی^۴ انجام شد. سپس مطابق استاندارد SCAN-C 24 و با استفاده از پالایشگر PFI، با دور ۶۰۰۰ در دقیقه پالایش شدند. از نمونه‌های خمیر کاغذ، براساس استاندارد SCAN-C 26 و با استفاده از دستگاه FORMAX sheet mold

استفاده می‌کنند. استفاده از تیمارهای شیمیایی همانند افزودنی‌های مقاومت خشک در بخش پایانه تر از جمله به‌کارگیری نشاسته کاتیونی، پلی آکریل آمید کاتیونی، کایتوزان و کربوکسیل متیل سلولز؛ از جمله پژوهش‌های انجام گرفته برای حل این مشکل است (۱۲). نکته بسیار مهم در استفاده از این مواد این است که اگر بتوان مقدار بیشتری از این مواد مقاومت‌دهنده را جذب سطح الیاف نمود، پیوندپذیری الیاف افزایش یافته و در نهایت مقاومت‌های کاغذ حاصله افزایش می‌یابد (۶، ۲۹). اما به دلیل استفاده تک مرحله‌ای از آن‌ها در روش‌های متداول، امکان جذب مقدار بیشتری از این پلیمرها وجود ندارد.

تکنیک نانوفناوری لایه به لایه^۱، رویکرد جالب و امیدوارکننده‌ای در فناوری نانو می‌باشد که می‌توان با کمک آن مقدار بیشتری از پلیمرها را بر روی سطح الیاف نشاناند (۶). هدف اصلی تکنیک لایه به لایه، تشکیل چندلایه پلیمری^۲، افزایش مقدار جذب ذرات

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ: خمیر کاغذ مورد استفاده در این پژوهش به صورت ورقه‌های هواخشک^۳ از الیاف کرافت بدون هرگونه ماده افزودنی تهیه شده است. آماده‌سازی و جداسازی نمونه‌های خمیر کاغذ پس از خیساندن

- 1- Layer-by-Layer nanotechnology
- 2- Polyelectrolytes multilayering (PEM)
- 3- Air-dried lap
- 4- L&W Disintegrator

مواد شیمیایی: مشخصات و ساختار شیمیایی دو پلیمر مورد استفاده در این تحقیق به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۲ ارائه شده است. جهت تهیه محلول ۱ درصد از کایتوزان، ابتدا حلال اسید استیک ۲ درصد از طریق رقیق نمودن اسید در آب مقطر تهیه شد. سپس به مقدار ۵ گرم وزن خشک کایتوزان به ارلن حاوی ۵۰۰ میلی لیتر محلول اسید استیک اضافه شد. مجموعه جهت انحلال کامل کایتوزان بر روی همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد بهم زده شد.

کاغذهای دست‌ساز تهیه شده، در پرس (در دو زمان ۲ و ۵ دقیقه‌ای) و خشک‌کن (در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت) قرار گرفته و سپس به خرده کاغذ تبدیل شدند. برای تهیه کاغذ سه‌بار بازیافت، چرخه ساخت و بازیافت کاغذ دو بار دیگر تکرار گردید. در نهایت کاغذ به خمیر کاغذ تبدیل، پس از آگیری از آن‌ها تا خشکی حدود ۳۰ درصد و پس از تعیین دقیق درصد رطوبت درون کیسه‌های نایلونی و در شرایط با درجه حرارت تقریبی ۵ درجه سانتی‌گراد نگهداری تا الیاف کرافت سه‌بار بازیافت برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گیرد.

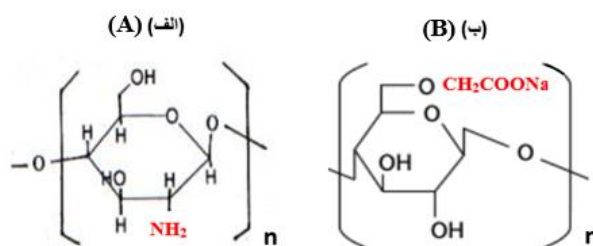
جدول ۱- مشخصات پلیمرهای مورد استفاده در این تحقیق.

Table 1. Specification of polymers used in this research.

کربوکسیل متیل سلولز CMC	کایتوزان Chitosan	واحد Unit	مشخصات فیزیکی Physical specification
Cpkelco	Seafresh	-	شرکت عرضه‌کننده Supplier
FINNFIX 10	-	-	نام تجاری Trade name
≈ 125	≈ 15	mPa.S	ویسکوزیته در ۲۵ Viscosity @ 25 °C
زرد	کرم	-	رنگ Color
آنیونی	کاتیونی	-	حالت یونی Ionic state
0.0-6.95	≈ ۰.89	-	درجه استخلاف DS
-	≈ 18	μm	اندازه ذرات Particle size
-	80	kDa	جرم ملکولی Molecular weight

قلیایی اضافه شد. به منظور انحلال کامل، سوسپانسیون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه بهم زده شد.

کربوکسیل متیل سلولز در حلال قلیایی قابل حل می‌باشد. بدین منظور پس از تهیه حلال آبی با pH حدود ۱۲ با استفاده از هیدروکسید سدیم، به مقدار ۵ گرم از کربوکسیل متیل سلولز به ۵۰۰ میلی لیتر محلول



شکل ۲- ساختارهای شیمیایی پلیمرهای مورد استفاده در این تحقیق: کایتوزان (الف) و کربوکسیل متیل سلولز (ب).

Figure 2. Chemical structure of polymers used in this research: Chitosan (A) and carboxyl methylcellulose (B).

گرفت. بار الکتریکی سطح الیاف (پتانسیل زتا) و تغییرات آن (کاتیونی و آنیونی شدن سطح الیاف پس از هر مرحله لایه نشانی) توسط دستگاه Mutek SZP06 اندازه گیری شد. سپس سوسپانسیون تیمار شده به دستگاه کاغذ دست ساز منتقل و کاغذ آزمایشگاهی با وزن پایه $5 \pm 80 \text{ g/m}^2$ براساس استاندارد TAPPI به شماره T205 sp-02 تهیه شد. بر اساس آیین نامه شماره T205 om-88، کاغذهای تهیه شده جهت مشروط سازی تحت شرایط استاندارد ($\approx 50 \pm 2\%$ RH) و ($T \approx 1 \pm 23^\circ\text{C}$) گرفتند.

ارزیابی ویژگی های خمیر کاغذ و کاغذ: خواص کاغذ دست ساز استاندارد تهیه شده از هریک از تیمارها براساس روش های مندرج در جدول ۲ تعیین گردید. این پژوهش در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با یک نمونه شاهد حاصل از سه بار بازیافت کاغذ تهیه شده از الیاف کرافت و مقایسه آن با تیمار حاصل از پوشش دهی این نمونه با ۳ دولا یه از جفت پلیمر کایتوزان/ کربوکسیل متیل سلولز و با ۵ تکرار برای هر آزمون بوده، بررسی های آماری آزمون تجزیه واریانس^۳ و گروه بندی میانگین ها با روش آزمون چند دامنه ای دانکن^۴ و در سطح معنی داری^۵ $0/05$ (سطح اطمینان^۶ ۹۵ درصد) با استفاده از نرم افزار SPSS انجام پذیرفت.

روش ها

رسوب گذاری لایه به لایه جفت پلیمر بر روی الیاف سه بار بازیافت شده: به منظور اختلاط الیاف و محلول های کاتیونی کایتوزان و آنیونی کربوکسیل متیل سلولز و تشکیل چند لایه های متوالی کاتیونی- آنیونی، از دستگاه همزن^۱ DDJ استفاده شد. بدین منظور، ۵۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون خمیر کرافت سه بار بازیافت شده حاوی ۳ گرم خمیر خشک ($\approx 0/6$ درصد خشکی) را در یک بشر یک لیتری ریخته و توسط دستگاه DDJ با محلول های تهیه شده به هم زده شد. برای اولین لایه نشانی، کایتوزان به مقدار ۱ درصد بر مبنای وزن خشک خمیر به آن اضافه شد. زمان لایه نشانی (زمان اختلاط) نیز ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در همه مراحل آزمایش، تهیه سوسپانسیون الیاف و شستشوی خمیر تیمار شده از آب یون زدایی شده تهیه شده با روش اسمزی معکوس ($\mu\text{S/cm}$ ۱۴/۵) استفاده شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف DDJ توسط دستگاه قیف بوختر بر روی کاغذ صافی واتمن^۲ شماره ۴ آبیگری شد و خمیر با آب یون زدایی شده شستشو داده شد و دوباره آبیگری از آن انجام گرفت. بعد از لایه نشانی اول، پتانسیل زتای سطح الیاف اندازه گیری شد و در صورتی که دارای بار الکتریکی مثبت بودند، مرحله بعدی لایه نشانی با کربوکسیل متیل سلولز همانند مرحله اول (به مدت ۱۰ دقیقه در pH خنثی) صورت

3- Analysis of variance (ANOVA)

4- Duncan multiple range test (DMRT)

5- Significance level

6- Confidence level

1- Dynamic Drainage Jar

2- Wattman

جدول ۲- استانداردهای تعیین ویژگی‌های کاغذ.

Table 2. The used standard for conducting experiment.

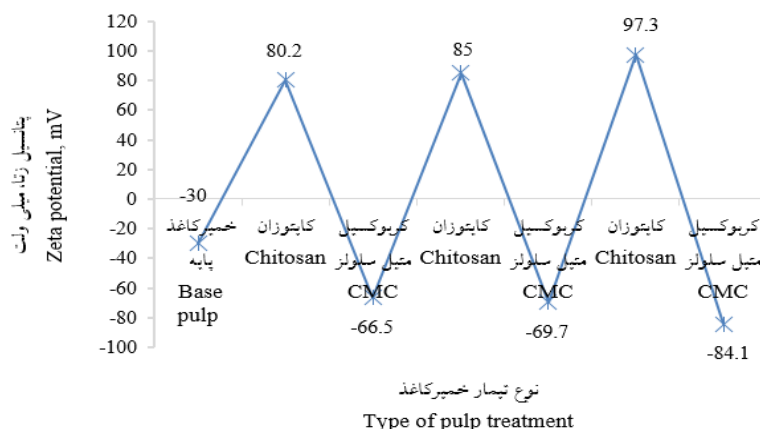
آیین‌نامه Standard	ویژگی‌های کاغذ Paper properties
T220 sp-01	برش نمونه‌های آزمونی Cut of test sample
SCAN p-7:75	دانسیتة ظاهری Apparent density
T494 om-06	شاخص کششی Tensile index
T833 pm-98	مقاومت داخلی Internal bonding
SCAN P-38	انرژی جذب کششی TEA
SCAN c-36	سفتی خمشی Bending stiffness

با افزودن کایتوزان بر شدت تغییرات پتانسیل زتا نیز افزوده شده است. به عبارت دیگر، در مرحله اول لایه نشانی با این پلیمر، پتانسیل زتای الیاف کاتیونی‌تر شده است که می‌تواند به معنی کارایی جذب ذرات پلیمری بعدی بر روی الیاف باشد. با افزودن کربوکسیل متیل سلولز پتانسیل زتا دوباره به سمت ناحیه منفی (۶۶/۵-) معکوس شده است که تشکیل لایه‌ای از ذرات پلیمر آنیونی بر روی سطح الیاف را تأیید می‌کند. در ادامه لایه‌نشانی جفت پلیمر پتانسیل زتا بصورت متناوب تغییر کرده است. این امر نشان‌دهنده جذب پیاپی کایتوزان و کربوکسیل متیل سلولز بر روی سطح الیاف کرافت بازیافت شده می‌باشد. به‌طور کلی از پتانسیل زتا به‌عنوان شاخصی از امکان تشکیل چندلایه‌ها بر روی الیاف سلولزی مختلف استفاده شده است (۲۳، ۲۴). در این تحقیقات، با اندازه‌گیری پتانسیل زتا و ارزیابی تغییرات بار الکتریکی سطح الیاف در اثر لایه نشانی‌های متوالی، جذب و تشکیل لایه‌های متوالی پلیمرهای مختلف به اثبات رسیده است.

همچنین با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل Camscan MV2300 از سطح کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافت‌شده و نیز الیاف تیمارشده با روش لایه به لایه، تصاویر الکترونی تهیه‌شده تا تغییرات در ساختار ظاهری الیاف مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج و بحث

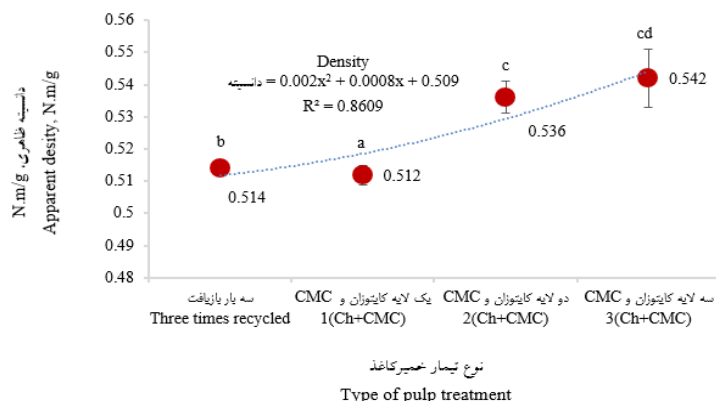
پتانسیل زتا: برای اطمینان از تشکیل متوالی لایه کاتیونی یا آنیونی بر روی سطح الیاف، پس از هر مرحله لایه نشانی پتانسیل زتای سطح الیاف اندازه‌گیری شد. پتانسیل زتای الیاف کرافت بازیافت شده در حدود ۳۰- میلی‌ولت اندازه‌گیری شد که پس از اولین لایه نشانی با کایتوزان، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت و به مقدار تقریبی ۸۰/۲ میلی‌ولت تغییر کرده است. این تغییر پتانسیل زتا حاکی از تشکیل اولین لایه (کاتیونی) و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه‌نشانی کربوکسیل متیل سلولز آنیونی و جذب ذرات پلیمر آنیونی است. همچنین همان‌طوری که از روند تغییرات پتانسیل زتا در شکل ۳ مشاهده می‌شود،



شکل ۳- تغییرات پتانسیل زتا الیاف تهیه شده از الیاف بازیافتی خمیر کاغذ کرافت. (Ch= کایتوزان، CMC= کربوکسیل متیل سلولوز) Figure 3. Variation of zeta potential for recycled fibers prepared from Kraft pulp. (Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC)

کرافت بازیافتی با سه جفت لایه از پلیمرهای کایتوزان و CMC تیمار می‌شود، دانسیته ظاهری در سطح اعتماد ۹۵ درصد به‌طور معنی‌داری از ۰/۵۱۴ گرم بر سانتی‌مترمکعب به ۰/۵۴۲ گرم بر سانتی‌مترمکعب افزایش یافته است ($P \leq 0/05$). این افزایش قابل ملاحظه دانسیته ظاهری حاکی از افزایش قابلیت پیوند بین الیاف در ساختار کاغذ می‌باشد که در اثر جذب بیشتر جفت پلیمر ایجاد شده است. گزارش شده است که با استفاده از روش لایه‌نشانی، امکان جذب پلیمر به‌مراتب بیشتر از افزودن یک مرحله‌ای آن وجود دارد (۲۹).

دانسیته ظاهری: دانسیته ظاهری کاغذ از جمله خواص فیزیکی پایه‌ای کاغذ است که سایر خواص فیزیکی و مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد و به‌طور کلی با افزایش جذب آب، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آبدوست روی می‌دهد، دانسیته کاغذ افزایش و ضخامت آن در گراماژ ثابت کاهش می‌یابد (۲۲). نتایج استفاده از لایه نشانی متوالی الیاف خمیر بازیافتی کرافت با پلیمرهای کایتوزان و CMC بر دانسیته ظاهری کاغذ و همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها براساس آزمون آماری دانکن در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج نشان می‌دهد هنگامی که الیاف



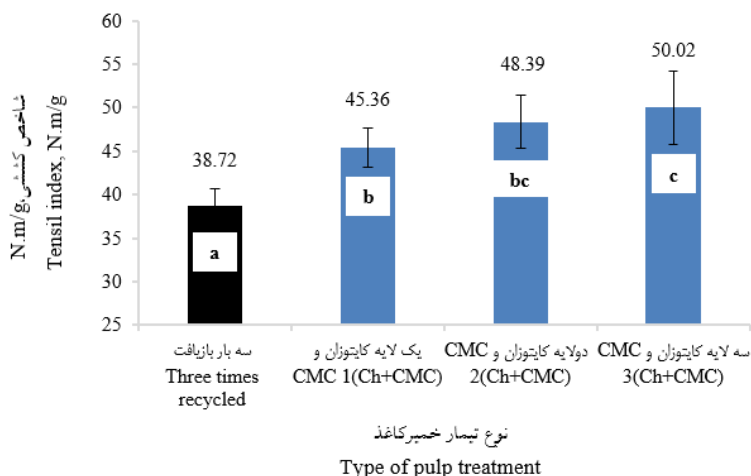
شکل ۴- دانسیته ظاهری کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ بازیافتی کرافت با تیمارهای مختلف. (CS= کایتوزان، CMC= کربوکسیل متیل سلولوز) Figure 4. Apparent density of papers made from recycled fibers with different treatments. (Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC).

طریق افزایش سطح نسبی پیوند، تعداد پیوند و مقاومت ذاتی الیاف می‌باشد (۱۸، ۲۷). در نتیجه باعث افزایش مقاومت پیوند داخلی کاغذ می‌شود. تأثیر افزایش جذب دو پلیمر کایتوزان و CMC بر این ویژگی را می‌توان با توجه به تغییرات دانسیته ظاهری کاغذهای تهیه شده پیش‌بینی کرد. اضافه کردن متوالی این جفت پلیمر در سیستم لایه به لایه باعث افزایش دانسیته (کاهش ضخامت ورقه کاغذ) شده است که حاکی از تشکیل پیوندهای قوی‌تری بین الیاف در جهت ضخامت است. شکل ۶، تغییرات مقاومت پیوند داخلی کاغذ را در اثر تیمار لایه به لایه پلیمرهای کایتوزان و CMC نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود اختلاف بین میانگین‌های مقاومت داخلی کاغذ تیمارنشده و کاغذ تیمار شده با لایه‌نشانی این دو پلیمر به لحاظ آماری معنی‌دار می‌باشد ($P \leq 0/05$). مقاومت داخلی کاغذ با دو جفت لایه از پلیمرهای کایتوزان و کربوکسیل متیل سلولز از $98/77$ به $159/1$ J/m^2 افزایش قابل ملاحظه‌ای داشته است. گستردگی سطح تماس ملکولی و افزایش تعداد مؤثر تماس‌ها در اثر نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی، عامل اصلی توسعه مقاومت‌ها در سیستم لایه به لایه بیان شده است (۲۰).

شاخص کششی: مقاومت کششی از جمله خواص مهم مقاومتی کاغذ است که تحت تأثیر عواملی از قبیل مقاومت ذاتی الیاف، مقاومت پیوند بین الیاف، تعداد پیوند (سطح پیوند یافته) و توزیع الیاف (کیفیت شکل‌گیری کاغذ) است. دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته به‌طور قابل ملاحظه‌ای به وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک قابل افزایش هستند (۲۲). هر عاملی که بتواند باعث افزایش میزان سطح نسبی پیوند دار^۱ الیاف شود، باعث بهبود مقاومت کششی کاغذ می‌شود (۱۵). با افزایش جذب این مواد، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف می‌شود. شکل ۵ تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ را در اثر لایه‌نشانی متوالی سطح الیاف کرافت باز یافتی را با دو پلیمر کایتوزان و CMC را نشان می‌دهد. مقاومت به کشش کاغذ از حدود $38/72$ $N.m/g$ در کاغذ باز یافتی به حدود $50/02$ $N.m/g$ به میزان $29/18$ درصد افزایش یافته است. با تشکیل لایه‌های Ch/CMC، مقدار بیشتری از پلیمرها جذب شده، سطح تماس در الیاف افزایش می‌یابد. عامل محرک در فرآیند لایه به لایه جهت توسعه پیوندپذیری الیاف، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی/آنیونی پلیمر و سطح یونیزه الیاف می‌باشد (۳۲). در نتیجه با تشکیل تعداد بیشتر پیوندهای بین لیفی، مقاومت‌های کاغذ افزایش می‌یابد (۶).

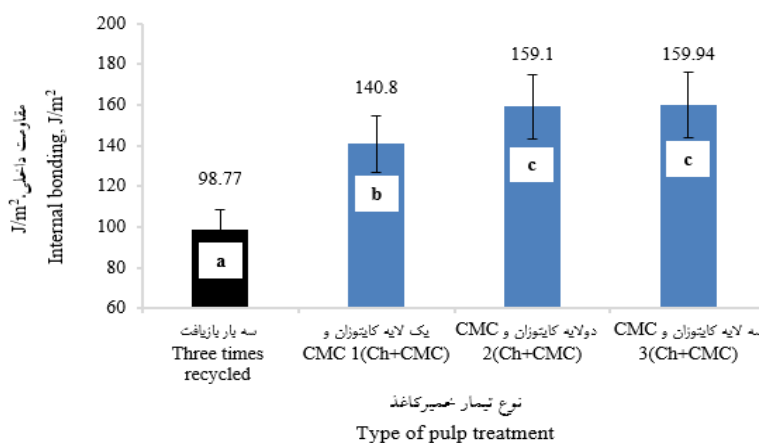
مقاومت داخلی: این آزمون به بررسی کیفیت پیوند بین الیاف در جهت Z یا همان پیوند داخلی بین الیاف در ضخامت ورقه کاغذ می‌پردازد. از ویژگی‌های این آزمون، تأثیرپذیری زیاد آن از افزودنی‌های مقاومت دهنده از جمله، نشاسته کاتیونی، کایتوزان و CMC، از

1- Relative bonded area (RBA)



شکل ۵- شاخص کششی کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ بازیافتی کرافت با تیمارهای مختلف. (CS = کایتوزان، CMC = کربوکسیل متیل سلولز)

Figure 5. Tensile index of papers made from recycled fibers with different treatments. (Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC)



شکل ۶- مقاومت داخلی کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ بازیافتی کرافت با تیمارهای مختلف. (CS = کایتوزان، CMC = کربوکسیل متیل سلولز)

Figure 6. Internal bonding of papers made from recycled fibers with different treatments. (Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC).

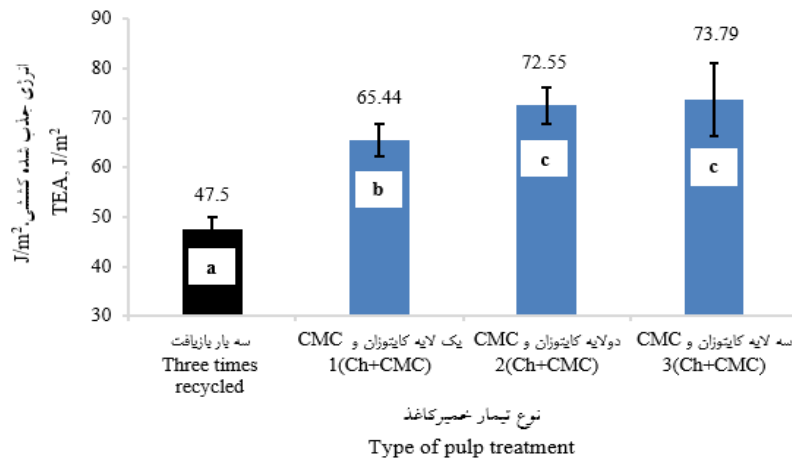
آزمون آماری دانکن در شکل ۷ ارائه شده است. همانطور که ملاحظه می شود با افزایش تعداد لایه های پلیمری تشکیل شده بر روی الیاف کرافت بازیافتی، میزان TEA کاغذ به طور معنی داری توسعه یافته است ($P \leq 0.05$). افزایش TEA بر این نکته تأکید دارد که انرژی مورد نیاز برای گسیختگی کاغذ تیمار شده در سیستم چندلایه Ch/CMC بیشتر از زمانی است الیاف تیمار نشده برای تهیه کاغذ مورد

انرژی جذب کششی: انرژی جذب شده کششی که به اختصار TEA نامیده می شود به عنوان یک شاخص بسیار مهم از مقاومت کاغذ شناخته می شود (۱۰). با لایه نشانی سه جفت لایه از دو پلیمر کایتوزان و CMC بر روی الیاف بازیافتی کرافت، TEA کاغذ تهیه شده بطور چشمگیری از $47/5 \text{ J/m}^2$ در کاغذ تیمار نشده به $73/79 \text{ J/m}^2$ در کاغذ تیمار شده افزایش یافته است. گروه بندی میانگین های TEA بر اساس

چندلایه کایتوزان/ کربوکسیل متیل سلولز تفاوت واضحی وجود دارد. سطح الیاف تیمارشده با چندلایه دارای ناهمواری^۱ بیشتر، و به‌علت ژلاتینی شدن سطوحی شبیه آنچه که در فیبریله شدن خارجی^۲ اتفاق می‌افتد، دیده می‌شود و این ساختار در الیاف تیمارنشده قابل مشاهده نیست.

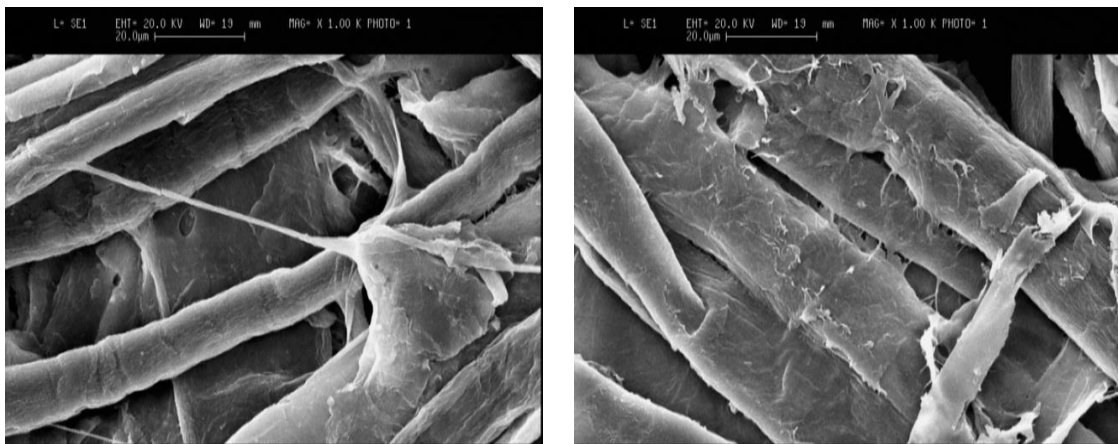
استفاده قرار گرفته است (۳۰). علت آنرا می‌توان مستقیماً به نقش افزایش گام به گام و جذب مقدار بیشتر پلیمرها در سیستم لایه به لایه نسبت داد که در نهایت منجر به توسعه قابلیت تماس و پیوند الیاف شده است (۲۹).

در تأیید نتایج فوق، همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود بین الیاف تیمارنشده و تیمارشده با



شکل ۷- انرژی جذب کششی کاغذهای تهیه شده از خمیر کاغذ بازیافتی کرافت با تیمارهای مختلف. (CS = کایتوزان، CMC = کربوکسیل متیل سلولز)

Figure 7. TEA of papers made from recycled fibers with different treatments. (Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC).



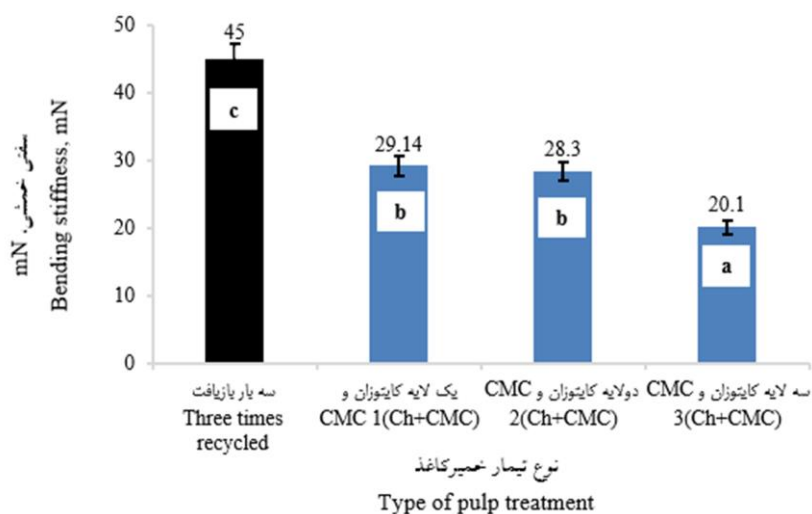
شکل ۸- ریزنگار SEM تهیه شده از الیاف بازیافتی، تیمارنشده (چپ)، الیاف تیمارشده با چندلایه کایتوزان/ کربوکسیل متیل سلولز (راست).

Figure 8. SEM micrographs prepared from recycled fibers; untreated (left), fibers treated by chitosan/carboxyl methyl cellulose multilayers (right).

- 1- Roughness
- 2- External fibrillation

خمشی^۲ به مدول الاستیسیته و ضخامت کاغذ بسیار وابسته است (۲۳). همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود در مقایسه با الیاف کرافت تیمارنشده، در سیستم چندلایه پلیمری Ch/CMC، سفتی خمشی کاغذ به‌طور معنی‌داری کاهش یافته است ($P \geq 0.05$). مسلماً در سیستم Ch/CMC، افزایش دانسیته ظاهری کاغذ (کاهش ضخامت) علت کاهش مقاومت خمشی می‌باشد (۴). چون الیاف بازیافتی برای تهیه کاغذهای بسته‌بندی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد، این موضوع از این نظر در مورد این نوع کاغذها حائز اهمیت است که افزایش زیاد دانسیته کاغذ اثر منفی بر برخی خصوصیات مهم آن از جمله مقاومت خمشی دارد (۲۴).

سفتی خمشی: تغییرات سفتی خمشی کاغذ در اثر تیمار الیاف کرافت سه بار بازیافت شده با چندلایه‌های پلیمری Ch/CMC و همچنین گروه‌بندی میانگین‌ها براساس آزمون دانکن در شکل ۹ ارائه شده است. تیمار الیاف بازیافتی کرافت با تغییر در ساختار کاغذ به‌علت افزایش میزان RBA در شبکه کاغذ، اثر معکوسی بر ویژگی سفتی خمشی کاغذ داشته است. به‌طور کلی، در اکثر کاربردهای بسته‌بندی، ویژگی استحکام خمشی کاغذ به‌عنوان مهم‌ترین مقاومت مکانیکی باید از مقادیر بالایی برخوردار باشد. این ویژگی به‌خصوص در تبدیل کارتن، محافظت از محتوای بسته‌بندی‌شده و مقاومت به هنگام رویهم چیده‌شدن بسیار مهم است (۳). رفتار خمشی کاغذ از جمله مقاومت خمشی^۱ و سفتی



شکل ۹- سفتی خمشی کاغذهای تهیه شده از خمیرکاغذ بازیافتی کرافت با تیمارهای مختلف. (حروف نایکسان روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد، CS = کایتوزان، CMC = کربوکسیل متیل سلولز)

Figure 9. Bending stiffness of papers made from recycled fibers with different treatments. (Dissimilar letters represent statistically significant at 95 % confidence level, Chitosan= Ch, Carboxyl methyl cellulose= CMC).

نتیجه‌گیری کلی

کربوکسیل متیل سلولز، پتانسیل زتای مثبت و منفی بالایی اندازه‌گیری شده است. و این امر امکان جذب الکترواستاتیک ذرات جفت پلیمر را افزایش می‌دهد. در نتیجه با لایه نشانی متوالی Ch/CMC بر روی الیاف کرافت بازیافت شده بدون تخریب ساختار الیاف که معمولاً در تیمارهای مکانیکی پالایش و کوبش اتفاق می‌افتد، پارامترهای پیوندپذیری بین الیاف توسعه یافته، دانسیته ظاهری کاغذ و نیز شاخص‌های مقاومتی کاغذ (به جز سفتی خمشی) افزایش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد.

با افزایش جذب الکترواستاتیکی پلیمرها بر روی الیاف سلولزی، می‌توان خصوصیات آنرا اصلاح و یا حتی خصوصیات جدیدی در آن ایجاد کرد. در این تحقیق برای اصلاح ویژگی‌های سطحی الیاف کرافت بازیافت شده از این تکنیک استفاده شد. تکنیک لایه به لایه قابل اجرا در شرایط معمولی، بدون فعل و انفعالات دقیق و پیچیده شیمیایی و با فناوری ساده، پتانسیل زیادی را برای اصلاح خواص الیاف سلولزی نشان داده است. نتایج کلی این تحقیق نشان داد که این روش فرآیند مؤثری برای اصلاح پتانسیل زتا سطح الیاف می‌باشد. با تشکیل چندلایه کایتوزان/

paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibres. *Journal of Colloid and Interface Science*. 292: 38-45.

7. Ervasti, I., Miranda, R., and Kauranen, I. 2016. A global, comprehensive review of literature related to paper recycling: A pressing need for a uniform system of terms and definitions. *Waste management*. 48: 64-71.
8. Fernando, D., Muhi, D., Engstrand, P., and Daniel, G. 2011. Fundamental understanding of pulp property development under different thermomechanical pulp refining conditions as observed by a new Simons' staining method and SEM observation of the ultrastructure of fiber surfaces. *Holzforschung*. 65(6): 777-786.
9. Gharekhani, S., Sadeghinezhad, E., Kazi, E.S.N., Hooman Yarmand, H., Badarudin, A., Safaei, M., and Mohd Zubir, M.M. 2015. Basic effects of pulp refining on fiber properties—A review. *Carbohydrate Polymers.*, 115: 785-803.
10. Ghasemian, A., Ghaffari, M., and Ashori, A. 2012. Strength enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. *Carbohydrate Polymers.*, 87(2): 1269-1274.

منابع

1. Agarwal, M., Lvov, Y.M., and Varahramyan, K. 2006. Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology*. 17(21): 5319-5325.
2. Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B., Kotov, N., Varahramyan, K., and Lvov, Y.M. 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibrils coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. *Nanotechnology*. 20(21): 215602-215610(2009).
3. Bachaman, J.S. 1968. Stiffness: its importance and its attainment, In: 12th Eucepa conference: multiply board. Berlin. Germany. 8-16.
4. Boufi, S., Gonzalez, I., and Delgado-Aguilar, M.Q. 2016. Angels Pelach M., Mutje P., Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate Polymers*. 154: 151-166.
5. Ellis, R.L., and Sendlachek, K.M. 1993. Recycled versus virgin-fiber characteristics: A comparison in secondary fiber recycling. R.J. Spangenberg (ed.). TAPPI Press. Atlanta. GA.
6. Eriksson, M., Notley, S.M., and Wagberg, L.J. 2005. The influence on

21. Malton, S., Kuys, K., Parker, I., and Vanderhoek, N. 1998. Adsorption of cationic starch on eucalypt pulp fibers and fines. *Appita Journal.*, 51(4): 292-298.
22. Maurer, H. 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry. *Starch/Stärke.*, 50: 396-402.
23. Miranda, R., Bobu, E., Grossmann, H., Stawicki, B., and Blanco, A. 2010. Factors influencing a higher use of recovered paper in the European paper industry. *Cellulose Chemistry and Technology.*, 44(10): 419-430.
24. Navaee-Ardeh, S. 2007. A new model for maximizing the bending stiffness of a symmetric three-ply paper or board. *Pulp and Paper Canada.*, 108(4): 45-47.
25. Nugroho, D.D.P. 2012. Low consistency refining of mixtures of softwood & hardwood bleached kraft: Effects of refining power, Thailand, Asian Institute of Technology.
26. Ristola, P. 2012. Impact of waste-to-energy on the demand and supply relationships of recycled fiber, Ph.D. Aalto University School of Science, Espoo, Finland.
27. Rudi, H., Hamzeh, Y., Ebrahimi, G., Behrooz, R., and Nazhad, M.M. 2012. Influence of pH and Conductivity on Properties of Paper Made of Polyelectrolyte Multilayered Recycled Fibers. *Industrial and Engineering Chemistry Research.*, 51(34): 11054-11058.
28. Tesfaye, T., Sithole, B., Ramjugernath, D., and Chunilall, V. 2017. Valorisation of chicken feathers: Application in paper production. *Journal of cleaner production.*, 164: 1324-1331.
29. Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P. 2002. Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part 1: Modification of paper strength. *Journal of pulp and paper science.*, 28(7): 222-228.
30. Wistara, N., and Young, R. 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper Part I. Physical and
11. Gonzalez, I., Boufi, S., Pelach, M.A., Alcalá, M., Vilaseca, F., and Mutje, P. 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources.*, 7(4): 5167-5180.
12. Gurnagul, N. 1995. Sodium hydroxide addition during recycling: effects on fiber swelling and sheet strength. *Tappi Journal.* 78(12): 119-124.
13. Haavisto, S., Koskenhely, K., and Paulapuro, H. 2008. Effect of fiber flocculation and filling design on refiner loadability and refining characteristics. *Bio Resources.* 3(2): 403-424.
14. Hongta, Y. 2008. Fundamentals, Preparation and characterization of super hydrophobic wood fiber products, Ph.D. thesis of Paper Science and Engineering, School of Chemical and Biomolecular Engineering. Georgia Institute of Technology. Georgia. USA.
15. Hubbe, M. 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. *Bioresource.*, 1(2): 281-318.
16. Hubbe, M.A., Venditti, R.A., and Rojas, J.O. 2007. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. *BioResources.* 2(4): 739-788.
17. Jones, B.W., Venditti, R., Park, S., Jameel, H., and Koo, B. 2013. Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocelluloses. *Bioresource Technology.* 147: 353-360.
18. Koubaa, A., and Koran, Z. 1995. Measure of the internal bond strength of paper/board. *Tappi Journal.*, 78(3): 103-111.
19. Lingstrom, R. 2006. Formation of polyelectrolyte multilayers on fibers: influence on wettability and fiber/fiber interaction. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 296(2): 396-408.
20. Lundstrom-Hamala, L., Johansson, E., and Wagberg, L. 2010. Polyelectrolyte multilayers from cationic and anionic starch: Influence of charge density and salt concentration on the properties of adsorbed layers. *Starch/Stärke.*, 62(2): 102-114.

32. Xing, Q., Eadula, S.R., and Lvov, Y.M. 2007. Cellulose Fiber-Enzyme Composites Fabricated through Layer-by-Layer Nanoassembly. *Biomacromolecules.*, 8(6): 1987-1991.
31. Wistrand, I., Lingstrom, R., and Wagberg, L. 2007. Preparation of electrically conducting cellulose fibers utilizing polyelectrolyte multilayers of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulphonate) and poly (allyl amine). *European Polymer Journal.*, 43(1): 4075-4091.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 25 (4), 2018

<http://jwfst.gau.ac.ir>

DOI: 10.22069/jwfst.2018.15806.1775

Bonding improvement of three times recovered Kraft fibers through coating of chitosan/carboxyl methyl cellulose multilayers

***H.R. Rudi**

Assistant Prof., Dept., of Biorefinery Engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Received: 10/29/2018; Accepted: 12/17/2018

Abstract

Background and objectives: Paper recycling has been greatly developed as a suitable approach to use waste paper and as a huge source of cellulose fibers in recent years. Regarding to the structural characteristics of these fibers, which differ largely from those virgin fibers; the first and most important challenge of their application is to modify them for reusing in papermaking industry. It seems that if these fibers are repeatedly used, their applicability will reduce. Although the impact of recycling number for these types of fibers on the paper properties has always been taken into consideration, but there are not many reports available in the literature review. Recent studies show that layer-by-layer technique is a good way for modifying the cellulose fibers characteristics and improving its quality. In this technique, cellulosic fibers and counter-ionic particles are placed in an interaction media. During the interaction, ionic particles are absorbed by fibers surface mainly via electrostatic absorption. Thus, the fibers network strength would improve considerably. Therefore, in the current study, the Kraft paper recovered three times at first. The possibility of modifying of three times recovered Kraft fibers has been investigated using layer-by-layer a technique in order to develop the bonding potential of the fibers. **Materials and methods:** Kraft fibers were first recycled three times. Then, the three times recycled fibers were treated by 1 % cationic chitosan and 1 % anionic carboxyl methyl cellulose (CMC), based on the oven dry (OD) weight of fibers, by using layer-by-layer method. The treatment was applied to form one, two and three double layers of pair polymers on the fiber surface. To form a consecutive double layer, 500 ml of fiber suspension with consistency of about 0.6 % was mixed with chitosan and CMC solutions for 10 minutes by using dynamic drainage jar (DDJ) machine. Paper sheets with base weight of about 80 ± 5 g/m² were prepared from the pulp samples and their characteristics were evaluated according to TAPPI standard methods. In addition, SEM micrographs were prepared from the papers to evaluate the changes in the structure of the fiber surface.

Results: The alternate variation of zeta potential confirmed the formation of chitosan and CMC layers on the surface of Kraft recycled fibers. The evaluation of paper strengths showed that the fibers bonding has been developed by treating the three times recycled Kraft fibers with layer-by-layer method, through absorbing of these two strength-enhancing polymers. Meanwhile, paper apparent density, tensile index, internal bonding, and tensile energy absorption have significantly increased. However, the bending stiffness of the paper has shown a significant decrease due to the increased in paper density (decrease in thickness). In addition, based on SEM results there was a clear difference between the surface of treated and untreated fibers, which indicated the absorption of polymers, leading to the development of bonds between the fibers, and paper strength.

Conclusions: It can be concluded that it is possible to modify the bonding-ability of three times recycled Kraft fibers by using layer-by-layer technique. This method can be applied to assemble multilayers of chitosan and CMC polymers on the fiber surfaces, to improve the strength properties of the resulting paper.

Keywords: Recycled paper, Layer-by-layer technique, Chitosan, Carboxyl methyl cellulose, Zeta potential

*Corresponding author: h_rudi@sbu.ac.ir

