



دانشگاه گولستان، مشهد، ایران

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیستم و دوم، شماره دوم، ۱۳۹۴
<http://jwfst.gau.ac.ir>

ارزیابی تأثیر نانوکوتینگ لایه‌ای کایتوزان- نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های الیاف و کاغذ لیتر پنبه

*صبرینه محسنی توکلی^۱، حسین رسالتی^۲، الیاس افرا^۳، رضا ایمانی^۴ و
هنریکی لیما تاینن^۵

^۱دانش‌آموخته دکتری تخصصی خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،
^۲استاد گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه منابع طبیعی منابع طبیعی ساری، ^۳استادیار گروه خمیر و کاغذ،
دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ^۴دکتری تخصصی خمیر و کاغذ واحد علوم و تحقیقات،
دانشگاه آزاد اسلامی، ^۵استادیار گروه مهندسی فیبر و نانو ذرات، دانشگاه اولئو فلاندا
تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۱۱/۰۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۰۹

چکیده

سابقه و هدف: یکی از منابع سلولزی مهم غیرچوبی و صنعتی در دنیا، الیاف پنبه می‌باشد. الیاف لیتر پنبه نیز به‌عنوان یکی از فرآورده‌های جانبی مهم به‌همراه الیاف پنبه تولید می‌شوند که یکی از منابع مهم الیاف سلولزی است و در صنعت کاغذسازی جهت تولید کاغذ بادوام مورد استفاده قرار می‌گیرد. پالایش رایج‌ترین روش مورد استفاده جهت بهبود پیوندپذیری بین الیاف است. در خمیرهای محتوی آلفا سلولز زیاد مانند خمیر رنگبری شده لیترپنبه، پیوند بین الیاف در اثر اعمال تیمار پالایش، توسعه اندکی می‌یابد. روش خودتجمعی لایه به لایه (LbL) روشی جدید در حوزه فناوری نانو است که برای اصلاح خواص سطح مواد جامد استفاده می‌شود. الیاف سلولزی از موادی هستند که می‌توان به کمک این روش با تشکیل چند لایه‌های پلیمری (PEM)، خواص مختلف را در سطح آن اصلاح کرد. از این‌رو در این تحقیق جهت اصلاح خواص سطحی الیاف لیترپنبه و توسعه پیوند بین الیاف، از روش خودتجمعی لایه به لایه^۱ که تکنیک جدیدی از فناوری نانو است استفاده شده است.

*مسئول مکاتبه: Sabrina_tavakkoli2000@yahoo.com

1- Self-assembly Layer-by-layer Technique, LbL

مواد و روش‌ها: از کایتوزان با وزن مولکولی متوسط (CMW) جهت تشکیل لایه‌های پلیمری کاتیونی، و از نانو الیاف سلولزی (NFC) جهت تشکیل لایه‌های آنیونی استفاده شد. آزمایش‌ها در تشکیل هر یک از لایه‌های کاتیونی و آنیونی توسط سوسپانسیون خمیری با غلظت ۰/۵ درصد و قدرت یونی ثابت ۰/۰۱ مولار نمک طعام، در محدوده pH و هم زدن متفاوت و زمان لایه‌نشانی ۱۵ دقیقه برای تشکیل یک تا سه لایه متوالی انجام شد. جذب مواد بر سطح الیاف لیتترپنبه از طریق تیتراسیون الکترولیت تحلیل شد. از خمیر اصلاح شده لیتترپنبه، کاغذهای دست‌ساز تهیه و ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن‌ها ارزیابی شد. تغییرات ایجاد شده در قابلیت پیوندپذیری بین الیاف با تشکیل لایه‌های پلیمری با استفاده از تصویربرداری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که قابلیت پیوندپذیری الیاف در لایه دوم بهبود چشمگیری یافته است. به‌علاوه، چگالی ظاهری و شاخص کشش در کاغذ حاصله به ترتیب ۱۰ درصد و ۷۶ درصد نسبت به خمیر شاهد افزایش داشته است. قابلیت پیوندپذیری الیاف با تشکیل لایه‌های پلیمری در سطح الیاف، بهبود یافته که تغییرات حاصله در سطوح الیاف با استفاده از تصویربرداری الیاف با میکروسکوپ الکترونی ارزیابی شد.

نتیجه‌گیری: تکنیک خودتجمعی لایه به لایه فرآیندی تطبیق‌پذیر، ساده و قابل اجرا است که نتایج نویدبخشی را در بهبود مقاومت شبکه الیاف لیتتر نشان داد. از این‌رو ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای ساخته شده از الیاف لیتتر اصلاح شده به واسطه افزایش جاذبه الکترواستاتیک بین پلی‌کاتیون و نقاط آنیونی موجود در سطح الیاف بهبود چشمگیری یافت.

واژه‌های کلیدی: روش لایه به لایه، لیتتر پنبه، نانوسلولز، کایتوزان، شاخص کشش

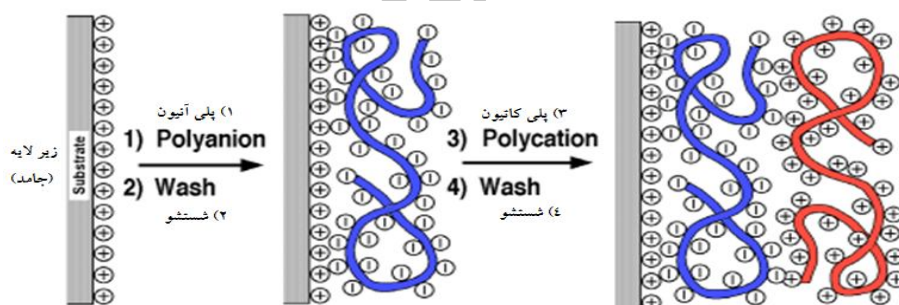
مقدمه

به‌طور کلی به‌منظور بهبود مقاومت‌های کاغذهای حاصل از الیاف لیگنوسلولزی از دو روش مکانیکی و شیمیایی استفاده می‌شود (پو و همکاران، ۲۰۰۷). ویژگی‌های الکتروشیمیایی سطح الیاف در هر دو روش توسعه پیدا کرده و در نتیجه بر همکنش بین الیاف، سطح تماس و پیوند بین آن‌ها افزایش می‌یابد. پالایش یک روش رایج مکانیکی برای این منظور است که تأثیر قابل توجهی در افزایش اکثر

مقاومت‌های کاغذ دارد. پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، باعث افزایش پیوندپذیری آن می‌شود. در عین حال پالایش معایبی چون افزایش درصد نرمة‌های الیاف و کاهش سرعت آبگیری از سوسپانسیون خمیر الیاف را به دنبال دارد. از طرفی در خمیرهای محتوی آلفا سلولز زیاد مانند خمیر رنگبری شده لیتر پنبه، در اثر اعمال تیمار پالایش، پیوند بین الیاف بسیار اندک توسعه می‌یابد و با ایجاد نرمة و کوتاه شدن طول الیاف، کاغذ حاصله دارای مقاومت‌های بسیار ضعیفی است (افرا، ۲۰۰۶). یکی از منابع سلولزی مهم غیرچوبی و صنعتی در دنیا، الیاف پنبه می‌باشد که ماده خامی مناسب جهت ساخت کاغذهای اوراق بهادار و بادوام به‌شمار می‌رود. در سال‌های اخیر با توجه به افزایش قیمت جهانی الیاف پنبه، پیرامون تغییر ترکیب نهایی این کاغذها و جایگزینی بخشی از ماده اولیه الیاف پنبه با الیاف لیتر پنبه بررسی‌هایی انجام شد. لیتر پنبه به‌عنوان یکی از فرآورده‌های مهم محصولات کشاورزی، به‌صورت جانبی همراه الیاف پنبه تولید شده و در صنایع سلولزی و شیمیایی کاربرد فراوان دارد (مهدوی، ۲۰۰۳). کاغذسازان از افزودنی‌های متعددی به‌منظور افزایش کارایی در محصول نهایی و بهبود خواص مقاومتی و افزایش عملکرد در فرآیند ساخت محصول استفاده می‌کنند. در این رابطه یک چالش مطرح، به حداکثر رساندن راندمان عملیات کاغذسازی و افزایش مصرف افزودنی‌های زیست تخریب‌پذیر می‌باشد (نیکو و همکاران، ۲۰۱۱). این دسته از ترکیبات بر پایه ماکروملکول‌های ارگانیک (بیوپلیمر) بوده که اساساً از پلی ساکاریدها مانند نشاسته و مشتقات سلولز و کایتوزان به‌دست می‌آیند (نیکو و همکاران، ۲۰۱۱). بیوپلیمر کاتیونیک کایتوزان، مشتق اصلی کیتین است که دومین پلی‌ساکارید فراوان در طبیعت بعد از سلولز به‌شمار می‌رود (زاناری و همکاران، ۲۰۱۱). نانو سلولز مهم‌ترین و فراوان‌ترین نانو پلیمرزیستی است که در طبیعت وجود دارد و به‌دلیل ویژگی زیست سازگاری، زیست تخریب‌پذیری، ایمنی و ارزان بودن، سطح ویژه زیاد، مقاومت‌های مکانیکی زیاد و خواص ممانعتی و نوری مطلوب، با هدف بهبود ویژگی‌ها در محصولات متعدد از جمله کاغذسازی کاربرد فراوان دارد (یوسفی، ۲۰۱۲). نانوالیاف سلولزی به واسطه سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بین الیاف ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را افزایش می‌دهد (لیماتاین و همکاران، ۲۰۱۲). از این‌رو، پژوهشگران در تلاشند تا با استفاده از فن‌آوری‌ها و روش‌های جدید علمی، به موازات کنترل و بهینه‌سازی شاخص‌های فرآیند تولید، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را نیز بهبود بخشند (رحمانی‌نیا و همکاران، ۲۰۰۹). در این راستا، در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های نوین نانوفن‌آوری هم چون خود تجمعی لایه به لایه^۱ (LbL)، به‌عنوان یکی از روش‌های بهبود ماندگاری و

1- Self-assembly Layer-by-layer Technique, LbL

افزایش جذب مقدار افزودنی‌ها در سطح الیاف لیگنوسولوزی و در نهایت افزایش مقاومت‌های کاغذ مطرح شده است. این روش نسبتاً جدید که برای اصلاح خواص سطح مواد جامد به کار می‌رود (آگاروال و همکاران، ۲۰۰۹؛ لینگستروم و واگبرگ، ۲۰۰۸ و رایو و همکاران، ۲۰۰۹)، به‌عنوان روش لایه نشانی چند لایه‌ای پلی‌الکترولیت^۱ نیز معروف است. مهم‌ترین تفاوت استفاده از مواد افزودنی به روش رسوب لایه‌ای با سایر مکانیسم‌ها در این است که در روش خود تجمعی لایه به لایه می‌توان به تعداد نا محدودی لایه بر روی یک بستر رسوب داد که سبب عملکرد بهتر ماده موردنظر خواهد شد (رودی، ۲۰۱۲). در این روش، سطح باردار جسم جامد (زیر لایه)^۲ با یک پلی‌الکترولیت با بار مخالف تیمار می‌شود که طی آن، پلی‌الکترولیت در اثر جاذبه الکترواستاتیکی توسط سطح جذب شده و یک لایه بسیار نازک^۳ پلی‌الکترولیت بر روی سطح جسم جامد ایجاد می‌شود و پس از هر مرحله تیمار، مرحله شستشو^۴، برای حذف پلی‌الکترولیت‌های اضافی و افزایش کارایی لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده می‌شود (شکل ۱). این فرآیند می‌تواند در توالی‌های بیشتری انجام شود که باعث ایجاد چند لایه و جذب بیشتر و متنوع‌تر پلی‌الکترولیت‌های مختلف شود که باعث اصلاح یا ایجاد خصوصیات جدیدی در سطح مواد می‌شود (آگاروال و همکاران، ۲۰۰۹؛ لینگستروم و واگبرگ، ۲۰۰۸ و وانگ و همکاران، ۲۰۱۱).



شکل ۱- طرح کلی فرآیند لایه‌نشانی لایه به لایه بر سطح ماده جامد (دکر، ۱۹۹۷)

Figure 1- Schematic of the Layer-by-Layer deposition process

- 1- Polyelectrolyte multi-layers (PEM) deposition
- 2- Substrate
- 3- Ultra thin layer
- 4- Rinsing (Washing) step

روش LbL در سال ۲۰۰۲ توسط واگبرگ بر روی الیاف سلولزی آزمایش شد، نظر به این که تا کنون کارآیی روش لایه‌نشانی لایه به لایه روی خمیر لیتر رنگ‌بری شده (آلفا سلولز) بررسی نشده است، از طرفی نانو الیاف سلولزی به‌عنوان یک کمک نگهدارنده که خود به‌عنوان یک عامل تقویت کننده ویژگی‌ها به دلیل توسعه سطح نسبی پیوند در شبکه کاغذ مطرح می‌باشند، در این پژوهش با استفاده از این روش، میزان جذب کایتوزان و نانوالیاف سلولزی بر سطح الیاف لیتر پنبه رنگ‌بری شده و تأثیر آن بر خواص مقاومتی کاغذهای تهیه شده ارزیابی و مقایسه شده است.

مواد و روش‌ها

آماده‌سازی خمیر الیاف: ماده خام سلولزی مورد مصرف در این تحقیق، خمیر آلفاسلولز الیاف لیتر پنبه کارخانه لیترپاک بهشهر بود که بر اساس استاندارد Scan-C۲۴ تا درجه روانی SR ۳۵^o، پالایش شد. نمونه‌های خمیر به‌صورت کیک خمیر با درصد خشکی ۳۰-۲۰ درصد تهیه و در کیسه‌های نایلونی تحت دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شدند. درصد رطوبت کیک خمیر الیاف بر اساس استاندارد TAPPI T۴۱۲ اندازه‌گیری شد. طول و قطرالیاف خمیر و درصد نرمه‌های موجود در خمیر با استفاده از دستگاه فایبرل متسوا^۱ اندازه‌گیری شد. غلظت سوسپانسیون خمیر مورد مصرف در این تحقیق در همه تیمارها، ۰/۵ درصد بر مبنای وزن خشک خمیر ثابت در نظر گرفته شده است.

مواد شیمیایی و آماده‌سازی

کایتوزان: کایتوزان با وزن ملکولی متوسط^۲ (CMW) ۳۱۰-۱۹۰ کیلودالتون با درجه استیل‌اسیون ۸۵-۷۸ درصد از شرکت سیگما-آلدریج آلمان خریداری شد و از طریق حل نمودن کایتوزان جامد در اسید استیک ۱ درصد تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت یک ساعت با هم زدن مداوم محلول با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر از این ماده تهیه شد. pH سوسپانسیون خمیر در مرحله لایه‌نشانی با کایتوزان در محدوده ۴-۳ ثابت در نظر گرفته شد.

1- Fiber lab Metso

2- Chitosan Medium Mw (CMW)

نانوالیاف سلولزی^۱ (NFC): نانوالیاف سلولزی مورد استفاده در این تحقیق از طریق پیش‌تیمارشیمیایی بر پایه اکسیداسیون متوالی و گزینشی با پریدات و کلریت (روشی جدید و نویدبخش جهت بهبود نانوفیبرله‌سازی الیاف) از خمیر شیمیایی رنگ‌بری شده توس تهیه و با یک مرحله عبور از همگن‌ساز تحت فشار (APV۲۰۰۰- DANMARK) با فشار ۶۰۰ بار و درصد خشکی ۰/۵ درصد آماده شد (لیماتاینن، ۲۰۱۱). اسیداستیک، نمک‌طعام، اسیدکلریدریک و سود مورد مصرف در این تحقیق از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. در همه مراحل آزمایش، درتهیه تعلیق الیاف و شستشوی خمیر عمل‌آوری شده از آب یون‌زدایی شده^۲ استفاده شد. کلیه آزمایشات این تحقیق در آزمایشگاه نانو ذرات و مهندسی دانشگاه اولتو فنلاند^۳ انجام شد.

تعیین چگالی بار: به‌منظور تعیین چگالی بار الیاف خمیر اولیه، میزان گروه‌های کربوکسیلیک موجود در خمیر اولیه به روش اندازه‌گیری بار کلی الیاف از طریق تیتراسیون^۴ بر پایه استاندارد SCAN-۶۵:۰۲ CM^۵، اندازه‌گیری شد. آنالیزهای کمی بار الکتریکی پلی‌الکترولیت‌ها و ذرات موجود در محلول، بر اساس اصل جریان متناوب^۶ با دستگاه pH Müteck^۷ ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد (ویستراند و همکاران، ۲۰۰۷). محلول‌های استاندارد PDADMAC^۸ و PESNa^۹ ۰/۰۰۱ نرمال از شرکت آلدریچ خریداری شد و جهت اندازه‌گیری چگالی بار الکتریکی به روش تیتراسیون از دستگاه مذکور استفاده شد.

لایه نشانی لایه به لایه: برای اختلاط خمیرلیتر پنبه با پلی‌کاتیون و پلی‌آنیون جهت تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی-آنیونی، از دستگاه همزن آزمایشگاهی Bell Multi stir استفاده شد. اولین لایه‌نشانی، با استفاده از پلی‌الکترولیت کاتیونی کایتوزان بعد از تنظیم غلظت سوسپانسیون (۰/۵ درصد ماده خشک بر مبنای وزن خشک خمیر) توسط آب یون‌زدایی شده، میزان مصرف کایتوزان، معادل ۵ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف موجود در سوسپانسیون خمیر، بر اساس منحنی

- 1- Nano Fibrillated Cellulose
- 2- Deionided distilled water
- 3- Fiber and Particle Engineering Laboratory, University of Oulu in Finland
- 4- Charge density determination
- 5- Conductometric titration method
- 6- Streaming Current
- 7- Particle Charge Detector
- 8- Poly-Diallyl Dimethyl-Ammonium-Chloride
- 9- Polyethylene Sodium Sulphonates

ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف تعیین و ثابت در نظر گرفته شده است. غلظت نمک محیط لایه نشانی، ۰/۰۱ مولار کلرید سدیم در تشکیل لایه مثبت یا منفی به طور ثابت در نظر گرفته شده است. سوسپانسیون الیاف فوق در مرحله لایه نشانی با کایتوزان با سرعت ثابت ۷۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شد، تا پوشش یکنواختی از کایتوزان روی سطح الیاف ایجاد گردد (اریکسون و همکاران، ۲۰۰۵). در مرحله لایه نشانی با نانو الیاف سلولزی به واسطه شکستن ساختار توده‌های اولیه نانو فیبر سلولزی و توده‌های فیبری، سوسپانسیون با سرعت ثابت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه به هم زده شده است. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف با قیف بوختر و با استفاده از توری فلزی به شماره ۲۰۰ (قطر منفذ ۷۵ میکرون)، آب‌گیری و جهت جلوگیری از هدر رفت الیاف نرمه در همه موارد آب فیلتر شده زیر صافی سه مرتبه از کیک خمیر تشکیل شده روی توری عبور داده شد. سپس نمونه آب فیلتر شده زیر توری فلزی جهت تعیین بار الکتریکی سطح الیاف با دستگاه تیتراسیون PCD با سه تکرار آنالیز شدند. پس از هر مرحله عمل‌آوری، مرحله شستشو برای حذف پلی الکترولیت‌های اضافی و افزایش کارایی لایه‌نشانی در مراحل بعدی، به مدت ۱۵ دقیقه انجام و محتویات خمیر موجود روی توری دوباره آب‌گیری شد. مراحل بعدی لایه‌نشانی همانند مرحله اول تا سه لایه متوالی کاتیونی- آنیونی انجام شد.

آزمون کاغذهای دست‌ساز: بعد از تهیه نمونه‌های لایه نشانی شده، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع و با ابعاد ۱۶/۵×۱۶/۵ سانتی‌متر، طبق استاندارد ۲-۵۹۶۲ ISO تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد ISO ۱۸۷:۱۹۹۰ در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی (RH≈۵۰±۲٪) و دمایی (T≈۲۳±۱°C) تا زمان آزمایش نگهداری شدند. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها به وسیله دستگاه L&W Micrometer طبق استاندارد ISO ۵۳۴:۱۹۹۸ انجام شد. شاخص مقاومت به کشش کاغذ، توسط دستگاه L&W Tensile Strength Tester و بر اساس دستورالعمل ۲:۱۹۹۴-۱۹۲۴ ISO، اندازه‌گیری شد.

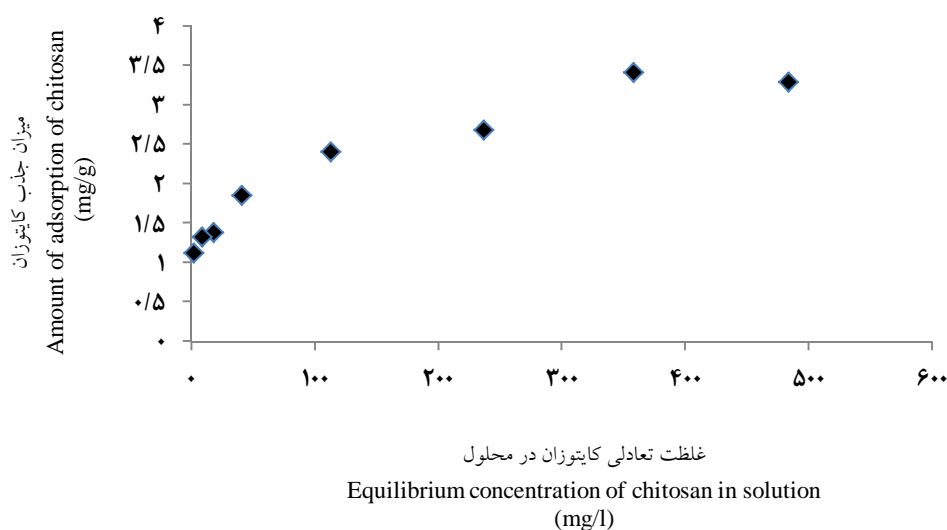
آنالیزهای تصویری: آنالیزهای تصویری روی نمونه کاغذهای ساخته شده از هر یک از مراحل لایه‌نشانی، به‌عنوان شاخصی از وجود لایه روی سطح الیاف تیمار شده، ضمن اندودسازی با لایه کربن و طلای سفید (Pd) جهت تصویربرداری با وضوح زیاد توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی (FESEM^۱) مدل Zeiss Ultra Plus انجام شد.

1- Field-Emission Scanning Electron Microscopy

نتایج و بحث

بررسی تغییرات جذب کایتوزان روی الیاف سلولزی: طول و قطر الیاف خمیر و درصد نرمة‌های موجود در خمیر به ترتیب ۰/۸۹ میلی‌متر، ۱۷ میکرون و ۱۱/۵۳ درصد، با استفاده از دستگاه فایرلب اندازه‌گیری شد. چگالی بار الیاف خمیر اولیه، به روش اندازه‌گیری بار کلی الیاف از طریق تیتراسیون بر پایه استاندارد SCAN-CM; ۶۵:۰۲، معادل ۰/۰۶۶۰۵۷ میلی‌مول بر گرم اندازه‌گیری شد. پس از لایه‌نشانی، بار الکتریکی سطح الیاف اندازه‌گیری شد تا از تشکیل لایه کاتیونی اطمینان حاصل شود. این تغییرات حاکی از تشکیل لایه کاتیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه نشانی با نانو الیاف سلولزی و جذب پلی‌مر آنیونی است. بار سطحی فیبر سلولزی منفی می‌باشد، از این رو افزودنی‌های کاتیونی پایانه‌تر نسبت به پلی‌مرهای آنیونی به میزان بیشتری بر روی الیاف سلولزی جذب می‌شوند، که در واقع این جذب بیشتر ناشی از نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین پلی‌مرهای کاتیونی و گروه‌های آنیونی روی سطح فیبر می‌باشد (فاتحی و همکاران، ۲۰۰۹). به‌منظور افزایش ماندگاری پلی‌مرهای آنیونی در سیستم دوتایی پلی‌مری، اغلب پلی‌مرهای کاتیونی قبل از پلی‌مرهای آنیونی به سوسپانسیون الیاف اضافه می‌شود. چگالی بار کایتوزان با وزن ملکولی متوسط مورد استفاده در این تحقیق ۴/۷۵ میلی‌اکی والان بر گرم بوده است از طرفی با توجه به این‌که فراوانی گروه‌های آنیونی موجود در سطح الیاف رنگ‌بری شده خمیرلینتر پنبه کمتر از خمیر سولفات چوب می‌باشد، در مقایسه با نتایج محققین قبلی که از کایتوزان با چگالی بار بیشتر و خمیر سولفات چوب استفاده نموده‌اند، میزان جذب بیشتری را بر سطح الیاف لینتر پنبه شاهد بوده‌ایم که در واقع این میزان چگالی بار زیاد می‌تواند دلیلی بر محدودیت جذب کایتوزان بر سطح الیاف سلولزی باشد. پلی‌مرهای بار الکتریکی زیاد بر جذب الیاف سلولزی محدودیت ایجاد می‌نمایند. این محدودیت جذب اساساً به دلیل نیروی دافعه گسترده بین پلی‌مرهای کاتیونی قبلاً جذب‌شده روی سطح الیاف سلولزی و پلی‌مرهای جدید کاتیونی موجود در سوسپانسیون ایجاد می‌شود (فاتحی و همکاران، ۲۰۰۹). بر اساس منحنی جذب ایزوترم کایتوزان، سطح اشباع جذب کایتوزان بر این الیاف سلولزی در حدود ۲/۶۸ میلی‌گرم بر گرم بوده است (شکل ۲) همان‌طور که در منحنی جذب ایزوترم مشاهده می‌شود پس از رسیدن به نقطه اشباع جذب بر سطح الیاف سلولزی، دافعه بین مولکول‌های جذب شده اولیه کایتوزان بر سطح الیاف و پلی‌مرهای موجود در سوسپانسیون ایجاد می‌شود که منجر به محدودیت جذب در این مرحله می‌گردد. با مقایسه منحنی جذب کایتوزان در لایه سوم در واقع به واسطه جاذبه الکترواستاتیک بین لایه مثبت و منفی در غلظت

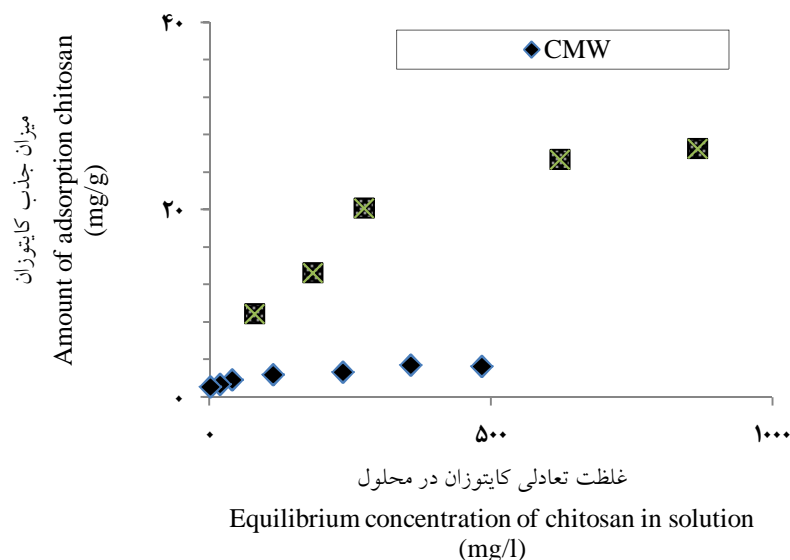
مشابه لایه اول، میزان جذب کایتوزان در لایه سوم افزایش معنی‌داری را نشان می‌دهد (شکل ۳). در لایه دوم به واسطه جذب نانو الیاف سلولزی با سطوح آنیونی بیشتر نسبت به لایه اول الیاف در مرحله دوم لایه نشانی (شکل ۴)، فراوانی بار منفی بیشتر در بستر جدید موجود، منجر به جذب مقادیر بیشتر کایتوزان در لایه سوم می‌گردد.



شکل ۲- منحنی ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف لیتر در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار.

Figure 2- Adsorption isotherm of chitosan (CMW) at 0.01 M NaCl on to the linter fibers

از این رو میزان مصرف کایتوزان، بر اساس منحنی ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف معادل ۵ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف موجود در سوسپانسیون خمیر، تعیین و ثابت در نظر گرفته شده است (شکل ۲).

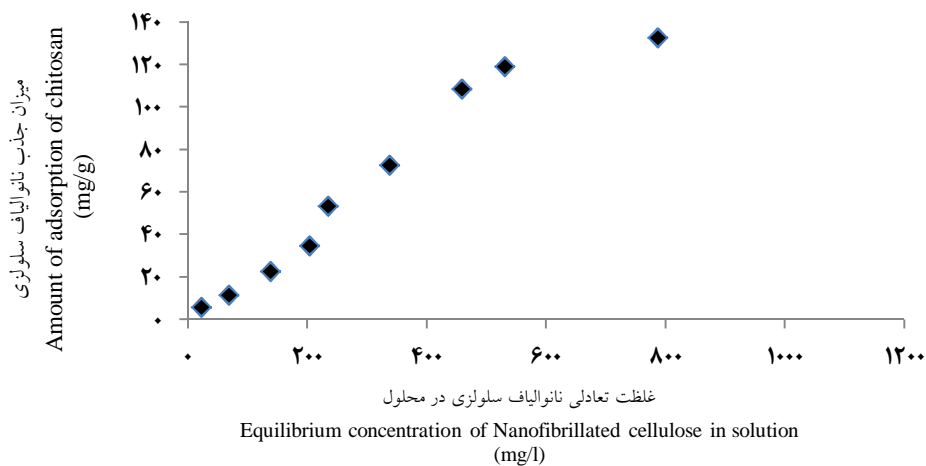


شکل ۳- مقایسه منحنی ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف لیتر در لایه اول و سوم در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار.

Figure 3- Comparison of adsorption isotherm of first and third layer of chitosan (CMW) at 0.01 M NaCl on to the linter fibers

بررسی تغییرات جذب نانو الیاف سلولزی بر روی الیاف لیتر پنبه: دومین مرحله لایه نشانی با استفاده از نانو الیاف سلولزی انجام شد و بار الکتریکی سطح الیاف بعد از لایه نشانی در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شد. این تغییرات حاکی از تشکیل لایه آنیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه نشانی بعدی با کایتوزان و جذب مجدد پلی‌مر کاتیونی است. در واقع این جذب بیشتر ناشی از نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین پلیمرهای کاتیونی و گروه‌های آنیونی روی سطح فیبر می‌باشد. چگالی بار الکتریکی نمونه نانوالیاف سلولزی مورد مصرف در این تحقیق ۱/۲۵ میلی‌اکی‌والان بر گرم بوده است که بر اساس منحنی جذب ایزوترم نانوالیاف سلولزی بر سطح الیاف تیمار شده با کایتوزان، سطح اشباع جذب نانوالیاف سلولزی بر الیاف سلولزی تیمار شده با کایتوزان، در حدود ۱۰۸ میلی‌گرم بر گرم بوده است (شکل ۴). دلیل این مقدار جذب بیشتر تغییر وضعیت بار بستر جدید الیاف پس از اولین لایه نشانی است، در واقع در این مرحله وجود کایتوزان با بار مثبت بر سطح الیاف، زمینه جذب بیشتر برای نانوالیاف سلولزی را فراهم آورده است. pH در مراحل تیمار با نانوالیاف سلولزی در محدوده ۵-۹ در

طول فرآیند لایه‌نشانی با نانوالیاف سلولزی ثابت در نظر گرفته شده است. میزان مصرف نانوالیاف سلولزی، معادل ۱۰ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف موجود در سوسپانسیون خمیر تعیین و ثابت در نظر گرفته شده است.

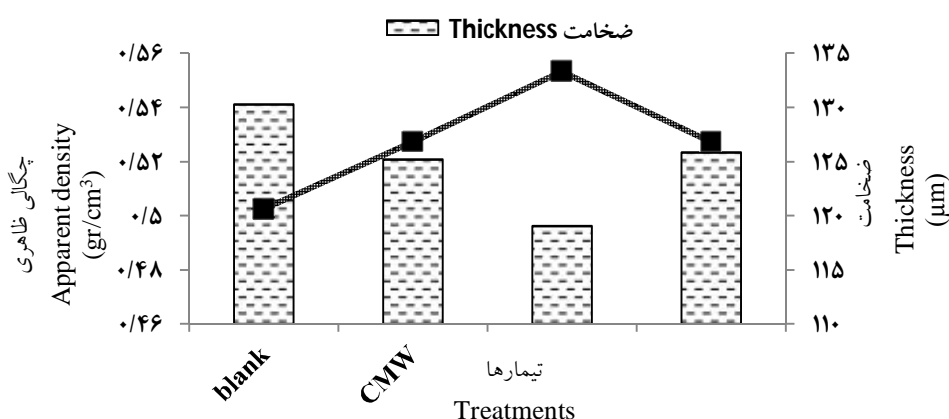


شکل ۴- منحنی ایزوترم جذب نانو الیاف سلولزی بر سطح الیاف لیتر تیمار شده با کایتوزان در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار
Figure 4- Adsorption isotherm of Nano fibrillated cellulose (NFC) at 0.01 M NaCl on to the linter treated fibers with chitosan

چگالی ظاهری: چگالی ظاهری کاغذ یکی از مهم‌ترین خواص کاغذ است که تقریباً بر روی تمام خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می‌گذارد (افرا، ۲۰۰۶). مقایسه ضخامت کاغذها در وزن پایه برابر می‌تواند به‌عنوان یکی از معیارهای پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن باشد. به‌طور کلی با افزایش آب‌دوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آب‌دوست روی می‌دهد، چگالی کاغذ افزایش و ضخامت آن در گراماژ ثابت کاهش می‌یابد که حاکی از تشکیل پیوندهای قوی‌تری بین الیاف در جهت ضخامت است (رودی، ۲۰۱۲). همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، لایه نشانی الیاف خمیر در تمام تیمارها نسبت به نمونه شاهد موجب افزایش چگالی ظاهری و در نتیجه کاهش ضخامت کاغذهای دست‌ساز گردیده است که

1- Apparent Density

خود دلیلی بر توسعه سطح پیوند بین الیاف در شبکه کاغذ می‌باشد. این تغییرات به گونه‌ای بوده است که طی تیمار لایه‌نشانی در لایه اول (کایتوزان) و دوم (نانوالیاف سلولزی)؛ افزایش چگالی ظاهری به ترتیب ۴ درصد و ۱۰ درصد و کاهش ضخامت نیز به ترتیب ۴ درصد و ۱۰ درصد بوده است.



شکل ۵- تغییرات چگالی ظاهری کاغذ و ضخامت با لایه‌نشانی متوالی.

Figure 5- Variations of apparent density and thickness during multilayering

کایتوزان (CMW)، کایتوزان + نانوالیاف سلولزی (CM+NFC) و کایتوزان + نانوالیاف سلولزی + کایتوزان (CMW+NFC+CM)

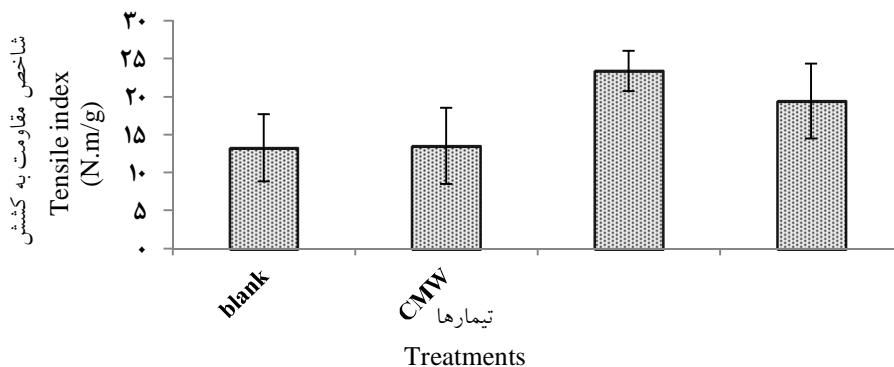
در تیمار لایه نشانی با نانوالیاف سلولزی در لایه دوم به دلیل حضور ذرات نانوالیاف نسبت به تیمار لایه اول، به دلیل توسعه سطح نسبی پیوند^۱ (RBA) بیشتر الیاف در شبکه کاغذ، موجب تشکیل کاغذی با خلل و فرج کمتر و نقاط اتصال بیشتر گردیده است. به طوری که در اثر لایه‌نشانی الیاف با کایتوزان در لایه سوم چگالی ظاهری افزایش ۴ درصدی داشته است (شکل ۵). در واقع افزایش جذب در لایه دوم منجر به افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده که به واسطه آن ضخامت کاغذ نیز کاهش یافته است (مولر، ۱۹۶۶).

شاخص مقاومت به کشش^۲: 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

1- Relative Bounded Area

2- Tensile Index

الیاف (کیفیت شکل‌گیری کاغذ) است. دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک قابل افزایش‌اند (مورر، ۱۹۹۸). با افزایش جذب مواد افزودنی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف می‌شود. تشکیل چند لایه‌های پلی‌مری مورد بررسی در این تحقیق بر روی قابلیت پیوندپذیری الیاف و مقاومت کششی کاغذ تأثیر افزایشی داشته است که با نتایج محققان مورر (۱۹۹۸) و رودی و همکاران (۲۰۱۲) تطبیق دارد. به‌علت ساختار فیزیکی و شیمیایی ناهمگن سطح الیاف سلولزی جذب در لایه اول به‌صورت جزیره‌ای^۱ می‌باشد از این رو تنها ۲ درصد افزایش در مقاومت به کشش در لایه نشانی اولیه با کایتوزان دیده می‌شود. اما با لایه نشانی‌های بعدی به‌علت پل‌زدن بین جزیره‌ها و پدیده خود ترمیم‌کنندگی^۲ سیستم LbL، عاملیت^۳ سطح الیاف افزایش و مقاومت به کشش به‌طور واضحی روند افزایشی داشته است (دکر، ۱۹۹۷) به‌طوری که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، شاخص مقاومت به کشش در همه تیمارها نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است؛ اما تنها در لایه نشانی دوم (کایتوزان- نانوالیاف سلولزی)، تفاوت معنی‌داری در شاخص مقاومت به کشش کاغذ، نسبت به نمونه شاهد گزارش شده است (شکل ۶).



شکل ۶- تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ با لایه‌نشانی متوالی

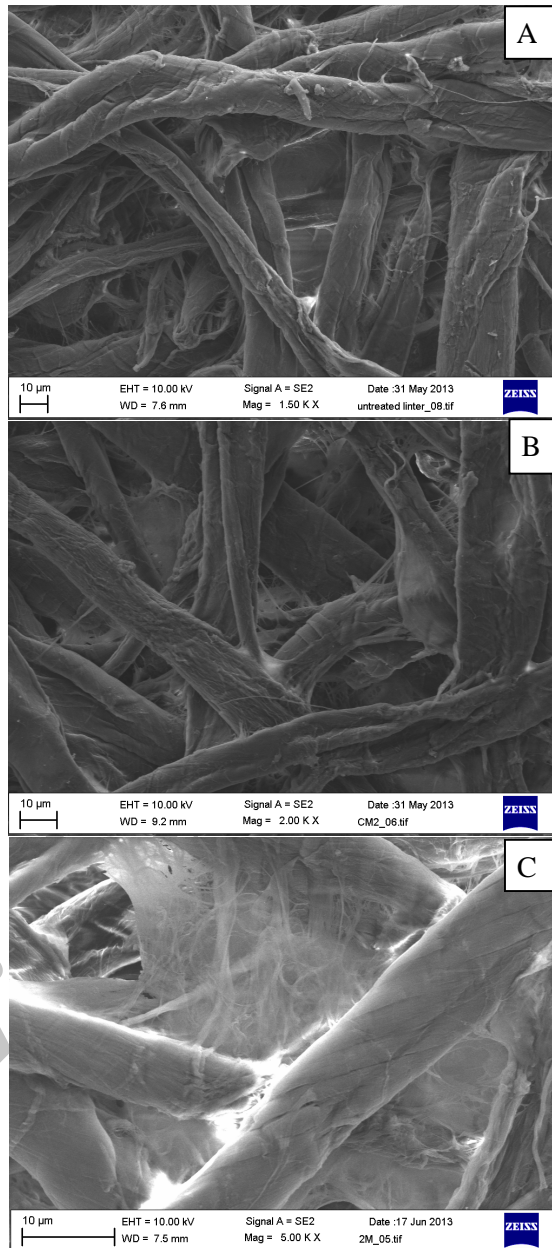
Figure 6- Variations of tensile index of papers during multilayering

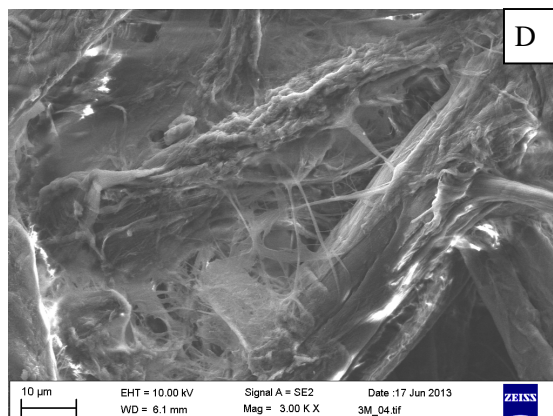
کایتوزان (CMW)، کایتوزان + نانوالیاف سلولزی (CM+NFC) و کایتوزان + نانوالیاف سلولزی + کایتوزان (CMW+NFC+CM)

- 1- Island like adsorption
- 2- Self-healing
- 3- Functionality

شاخص مقاومت به کشش در خمیر شاهد ۱۳/۲۸ کیلونیوتن‌متر بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد و با افزایش تعداد لایه‌های کایتوزان جذب شده و نانوالیاف سلولزی، این ویژگی در لایه دوم تیمار کایتوزان- نانوالیاف سلولزی تقریباً به ۲۳/۳۸ کیلونیوتن‌متر بر کیلوگرم رسیده است که نشان می‌دهد مقاومت کششی کاغذ به اندازه ۷۶ درصد، افزایش داشته است این افزایش در لایه سوم نیز به اندازه ۴۶ درصد بوده است (شکل ۶).

بررسی ساختار سطحی الیاف: تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی FESEM، می‌تواند به‌عنوان شاخصی از ایجاد لایه روی سطح الیاف به‌کار گرفته شود (شکل ۷). الیاف تیمار نشده دارای ساختاری کاملاً متفاوت نسبت به الیاف تیمار شده می‌باشند. وجود لایه‌های کایتوزان و نانوالیاف سلولزی روی سطح الیاف تیمار شده، بیانگر آن است که عملیات تیمار بر روی الیاف به خوبی انجام شده است و اتصالات فیبری به واسطه جذب یک در میان پلی‌کاتیون و پلی‌آنیون تقویت می‌شود. در حین شکل‌گیری کاغذ و خشک شدن، پیوند هیدروژنی بین الیاف سلولزی مقاومت کاغذ را تأمین می‌نماید، ولی با عملیات لایه نشانی خواص سطحی الیاف تغییر و تا حدی از احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی در سطح تماس بین الیاف مجاور کاسته می‌شود. بنابراین، در این مرحله جهت شکل‌گیری کاغذ، جاذبه الکترواستاتیک بین الیاف لایه نشانی شده با مواد افزودنی موجب تقویت مقاومت کاغذ می‌گردد. از این رو افزایش قابل ملاحظه‌ای در شاخص مقاومت کشش کاغذهای دست‌ساز الیاف تیمار شده با کایتوزان و نانو الیاف سلولزی وجود دارد که در واقع نانوالیاف سلولزی با داشتن سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بیشتر بین الیاف، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را نسبت به تیمار کایتوزان به‌طور معنی‌داری افزایش می‌دهند.





شکل ۷. تصاویر میکروسکوپی الیاف تیمار نشده (A)، تیمار شده با کایتوزان (B)، کایتوزان- نانوالیاف سلولزی (C)، کایتوزان- نانوالیاف سلولزی- کایتوزان (D).

Figure 7- (A) FESEM images of blank fibers, (B) treated fibers with CMW, (C) treated fibers with CMW/NFC, (D) treated fibers with CMW/NFC/CMW.

نتیجه‌گیری کلی تحقیق و پیشنهادات

به‌طور کلی تیمار LbL، فرآیند مؤثری برای اصلاح خصوصیات سطح الیاف می‌باشد. با افزایش جذب الکترواستاتیکی یک ماده بر روی الیاف، می‌توان خصوصیات آنرا بهبود بخشید و یا حتی خصوصیات جدیدی در آن ایجاد کرد. نتایج این تحقیق نشان داد که با لایه نشانی لایه به لایه با کایتوزان با وزن ملکولی متوسط و نانوالیاف سلولزی بر روی الیاف لیتتر پنبه شاخص مقاومت به کشش کاغذ، به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است. در لایه نشانی به‌صورت LbL به‌نظر می‌رسد که در تعداد لایه‌های کمتر، هنوز زیرلایه اثر زیادی بر خواص لایه‌ها دارد. در حالی که در تعداد لایه‌های بیشتر، خواص لایه‌ها متأثر از محیط اطراف (سوسپانسیون الیاف) می‌باشد که حاوی محلول پلی‌الکترولیت‌های با بار مخالف است. وجود تعادل بار الکتریکی ذرات یون‌های مثبت- منفی در سطح مشترک آخرین لایه و محیط پیرامون، عامل مهمی در تعادل و پایداری جذب ذرات کاتیونی یا آنیونی می‌باشد. نانو سلولز ضمن نقش تقویت‌کنندگی در فرآیند نشانی از بار آلودگی محیط‌زیست می‌کاهد. از طرفی هزینه زیاد تولید نانوالیاف سلولزی در ازای بازده کم تولید این ماده، به‌کارگیری گسترده آن را برای تقویت فرآورده‌های کاغذی متداول، تاکنون از لحاظ اقتصادی در مقیاس صنعتی غیر ممکن ساخته است. با این وجود نتایج تحقیقات اخیر دلالت بر رفع گام به گام موانع پیش‌رو دارد.

سپاسگزاری

بدین وسیله بر خود لازم می‌دانم از استاد گرامی یوکو نی نیماکی، دکتر هنریکی لیلماتاین بابت راهنمایی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغ‌شان در حین انجام آزمایشات و هم‌چنین یانی و یارنو مسولان آزمایشگاه مهندسی فیبر و ذرات دانشگاه اولئو فنلاند قدردانی و تشکر نمایم.

منابع

1. Afra, E. 2006. Properties of paper an introduction, Aisi press, Tehran, 360p. (translated in persian)
2. Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B.S., Kotov, N., Varahramyan, K. and Lvov, Y.M. 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers, *Nanotechnology*, 215602, 1-8 (20).
3. Alongi, J., Carosio, F., Frache, A. and Malucelli, G. 2013. Layer by Layer coating assembled through dipping, vertical or horizontal spray for cotton flame retardancy. *Carbohydrate polymers*, (92): 114-119
4. Decher et al. 1992. Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III: Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolyte on charged surface, *Thin solid film*, 210: 5p.
5. Decher, G. 1997. Fuzzy Nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites, *science*, 277 (5330), 6p.
6. Eriksson, M., Notley, S.M. and Wagberg, L. 2005. The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes on to wood fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 292: 38-45.
7. Fatehi, P., Qian, L., Kititerakun, R., Rirksomboon, T. and Xiao, H. 2009. Complex formation of modified chitosan and carboxymethyl cellulose and its effect on paper properties. *TAPPI Journal*, 8(6): 29-35.
8. Hamzeh, Y. and Akbar, R. 2008. Principals of papermaking chemistry, University of Tehran press, Tehran, 424.
9. Hubbe, M. 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent- A review, *BioResource*. 1(2): 37p.
10. Imani, R., Talaiepour, M., Dutta, J., Ghobadine Zhad, M., Hemmasi, A., Nazhad, M. 2011. Production of antibacterial filter paper from wood cellulose. *BioResouces*, 6(1): 891-900.
11. Limmatainen, H., Visanko, M., Sirvio, J.A., Hormi, O.E.O. and Niinimaki, J. 2012. Enhancement of Nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation. *Biomacromolecules*, (13): 1592-1597.
12. Lu, Z., Eadula, S., Zheng, Z., Xu, K., Grozdits, G. and Lvov, Y. 2007. Layer-by-Layer nanoparticle coatings on lignocellulose wood microfibers, *Colloids and surfaces*, 292: 56-62.

13. Lingstrom, A. and Wagberg, L. 2008. Polyelectrolyte multilayers on wood fibers. Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 328: 233-242.
14. Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z. 2006. Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper, *Nordic pulp and paper Research Journal*, 21: 552-557.
15. Maurer, H. 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry, *Starch/Stärke*, 50: 396-402.
16. Mahdavi, S. 2003. Linter of cotton as an important source of alpha cellulose in world. The first congress on cellulose processing & utilizations, university of Tehran.
17. Nicu, R., Bolou, E. and Desbrieres, J. 2011. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end Papermaking Systems. *Cellulose Chem. Technol.*, 45(1-2): 105-111.
18. Rahmaninia, M., Mirshokraei, S.A., Ebrahimi, G. and Nazhad, M.M. 2009. Improving drainage and strength of OCC pulp using cationic starch-nanosilica system, PhD Thesis, University of Tehran, February. 90p. (in persian)
19. Rudi, H., Ebrahimi, Gh., Hamzeh, Y., Behrooz, R. and Nazhad, M.M. 2012. The Effect of Degree of Substitution of cationic starch on Multi-layer Formation of Ionic Starches in Recycle Fibers. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 25(1): 11-18.
20. Ryu, J., Youn, H.J., Chin, S.M. and Lee, S. 2009. Properties of handsheet made of multilayered fibers with polyelectrolytes at different pH and conductivity. PhD Thesis, Department of forest sciences, college of Agriculture and life sciences, Seoul national university, Korea.
21. Wang, Z., Hauser, P.J., Laine, J. and Rojas, O.J. 2011. Multilayers of low charge density polyelectrolytes on thin films of carboxymethylated and cationic cellulose, *Journal of adhesion science and technology*, 25: 643-660.
22. 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, *JPPS*, 28: 222-228.
23. Wagberg, L., Winter, L. 1999. Application of Wet End Paper Chemistry, Chapter 1, papermaking Chemicals and their Functions, Blackie Academic and Professional.
24. Wistrand et al. 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: 17p.
25. Khanari, K., Syverud, K. and Stenius, P. 2011. Emulsions Stabilized by microfibrillated cellulose: The effect of hydrophobization, Concentration. *Dispersion Science and Technology*, 32: 447-452.
26. Yousefi, H. and Mashkour, M. 2012. Application and Commercialization of nanocellulose. First Nanotechnology and its Application in Agriculture and Natural Resources Conference. University College of Agriculture and Natural Resources. University of Tehran-Karaj.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 22 (2), 2015
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Evaluating the Effects of Chitosan-Nanocellulose Layer-by-Layer Nanocoating on the Cotton Linter Fibers and the Paper Properties

***S. Mohsenitavakkoli¹, H. Resalati², E. Afra³, R. Imani⁴ and H. Liimatainen⁵**

¹Ph.D. of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources., Iran, ²Professor of Pulp and Paper Technology, Sari University of Natural Resources, Iran, ³Assistant Prof., Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, ⁴Ph.D. of Wood and Paper Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, ⁵Assistant Prof., Fiber and Particle Engineering Laboratory, University of Oulu FI- Finland
Received: 01/25/2014 ; Accepted: 05/30/2014

Abstract

Background and objectives: Cotton fibres are one of important non-wood and industrial cellulosic resources in the world. Cotton linters are produced as a by-product accompanies with cotton fibers which is used as a significant cellulosic sources in paper industry for producing durable paper. Refining is the most common method used for improvement of bonding potential in fibers. The inter-fiber bonds in high alpha cellulose pulps such as bleached cotton linter can be only slightly developed by action of refining. Layer-by-Layer self-assembly technique is a novel method in nanotechnology for modification of the surface properties of solid materials. Among these material cellulosic fibers can undergo surface changes by formation of polyelectrolyte multi-layers (PEM) using layer-by-layer method. Therefore, In order to modify the surface properties of linter fibers and develop the fiber-to-fiber bonds, the Layer-by-Layer self-assembly method (LbL), a novel technique in nanotechnology, was used in present research.

Materials and methods: Medium molecular weight chitosan were used to form cationic layers while Nano fibrillated cellulose (NFC) were used to form anionic layers. The experiments for making 1 to 3 alternate cationic and anionic layers were performed using linter pulp suspension at 0.5 % consistency, NaCl ionic strength of 0.01 M, different levels of pH and stirring at layer deposition time of 15 min. Adsorption of polymer on the surface of linter fibers was analyzed by

*Corresponding author: Sabrina_tavakkoli2000@yahoo.com

electrolyte titration. Standard hand sheets were made from samples of the modified linter fibers and their physical and strength properties were determined. Changes in inter-fiber bond ability due to polymer depositions were evaluated by field emission scanning electron microscopy (FESEM).

Results: The results showed, apparent density and also bonding ability was improved significantly at second layer, whereas the apparent density and tensile index of the sheet was increased by 10% and 76% compared to untreated fibers at second layer. Bonding ability of fibers was improved by polyelectrolyte multilayering (PEM) on the surface of cotton linter fibers which was visualized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM).

Conclusion: Layer-by-layer assembly is a versatile, simple, and easy to use technique that is showed promising results in improving the strength of the cotton linter fiber network. Accordingly, physical and strength properties of the papers made of modified linter fibers were significantly improved because of the increased electrostatic attraction between polycation and anionic existed sites on the fiber surface.

Keywords: Layer-by-Layer technique, Cotton linter, Chitosan, Nano fibrillated cellulose, Tensile index