

## رفتار وابسته به pH کیتوزان بر روی الیاف اصلاح شده خمیر کاغذ کرافت

ناصر رسول پور هدایتی<sup>۱</sup>، نورالدین نظرثاد<sup>۲\*</sup> و امید رمضانی<sup>۳</sup>

۱- کارشناس ارشد، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۲- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

پست الکترونیک: [www.nazarnezhad91@gmail.com](mailto:www.nazarnezhad91@gmail.com)

۳- استادیار، گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، سوادکوه

تاریخ پذیرش: فروردین ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: دی ۱۳۹۳

### چکیده

کیتوزان به عنوان یک پلیمر طبیعی بهبوددهنده مقاومت کاغذ شناخته شده است. از این رو در این پژوهش جذب بهتر این پلیمر بر روی الیاف خمیرکاغذ کرافت اصلاح شده و افزایش کارآمدی آن بررسی شده است. اثرات کیتوزان با سه سطح ۰، ۰/۷۵ و ۱/۲۵ درصد بر روی الیاف اصلاح شده خمیرکاغذ کرافت با پراکسید هیدروژن ۳ درصد در سطوح متفاوت pH (۵/۵، ۷ و ۸/۵) آزمایش شد. نتایج نشان داد که کیتوزان در مقادیر مصرف کمتر و pH قلیایی عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن موجب افزایش گروه عاملی کربوکسیل و افزایش بار آنیونی الیاف می‌شود. بار منفی آنیونی به همراه کیتوزان منجر به تشکیل یک سیستم دوتایی می‌گردد، به نحوی که دانسیته ظاهری به ترتیب از اسیدیته اسیدی به قلیایی افزایش یافت؛ به طوری که بالاترین دانسیته ظاهری کاغذ در pH قلیایی و در سطح ۰/۷۵ درصد کیتوزان به دست آمد. همچنین شاخص‌های مقاومت‌کششی و ترکیدن کاغذ تولیدی نیز در حالت قلیایی و سطح ۰/۷۵ درصد کیتوزان مقدار بیشتری نشان دادند. درحالی‌که کیتوزان به همراه الیاف اصلاح شده خمیرکاغذ کرافت بر روی مقاومت در برابر پاره شدن کاغذ تأثیر معنی‌داری نداشت.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان، اصلاح سطح الیاف، pH، خمیرکاغذ کرافت، خواص فیزیکی و مکانیکی.

### مقدمه

کاربرد روزافزون و متفاوت فرآورده‌های کاغذی، تکوین و تکامل فنون جدید در این صنعت را امری اجتناب‌ناپذیر نموده است (Roberts, 1996). توجه به خواص مقاومتی کاغذ در زمان تولید و مصرف آن، همیشه به طور ویژه‌ای مورد توجه است. در واقع کارایی بسیاری از ماشین‌های کاغذ به طور قابل ملاحظه‌ای با پاره شدن ورقه در پایانه تر ماشین کاغذ کاهش می‌یابد (Mardon et

1988; Mcdonald & Cutshall, 1975). فراوانی پارگی‌های پایانه تر را می‌توان توسط اصلاح فرایند از جمله استفاده از فرنیس<sup>۱</sup> (مخلوط الیاف کاغذسازی و مواد افزودنی) غلیظ‌تر یا افزایش کارایی پرس‌ها کاهش داد (Seth et al., 1982). کاغذسازان مواد شیمیایی متنوعی را (مانند مواد افزودنی بهبوددهنده مقاومت تر و خشک کاغذ) به منظور افزایش عملکرد محصولات نهایی

و همچنین بهره‌وری از فرایند تولید استفاده می‌کنند (Nicu et al., 2010). از طرفی خصوصیات سطح الیاف کاغذسازی، بر تمایل آنها به جذب افزودنی‌های مختلف شیمیایی تأثیر می‌گذارد. به طوری که جذب و ماندگاری پلی‌الکترولیت‌های افزودنی مثل افزودنی‌های مقاومت خشک، رزین‌های مقاومت‌تر و یا پلی‌الکترولیت‌های افزایشنده ماندگاری توسط ذرات موجود در سوسپانسیون کاغذسازی بشدت تحت تأثیر بار الکترواستاتیکی قرار دارد. الیاف سلولزی به دلیل داشتن گروه‌های اسیدی که در زمان پخت شیمیایی و رنگ‌بری خمیرکاغذ ایجاد می‌شوند تا حدودی خاصیت آنیونی دارند. این گروه‌های اسیدی ممکن است کربوکسیلیک (COOH) و یا در بعضی از موارد گروه‌های سولفونیک (SO<sub>3</sub>H) باشند. گروه کربوکسیل یک گروه عاملی قابل یونی شدن است که در الیاف چوبی وجود دارد و از نظر شیمی پایانه‌تر به دلیل اثر آن بر بار سطحی الیاف اهمیت خاصی دارد (Roberts, 1996). مقدار کربوکسیل خمیرکاغذ بر کارایی رزین‌ها مؤثر است، زیرا گروه‌های کربوکسیل یونیزه شده آنیونی، محل‌های جذب خوبی برای مولکول‌های رزین هستند و هر چه درصد گروه کربوکسیل الیاف بیشتر باشد، جذب و ماندگاری رزین‌ها سریع‌تر و بیشتر خواهد شد. یکی از شیوه‌های کاربردی برای افزایش مقدار گروه کربوکسیل الیاف، فرایند اکسایش با پروکسید هیدروژن است (Smook, 1992). مطالعات مختلف نشان داده‌اند که پروکسید قلیایی در افزایش بار الیاف خمیرکاغذ کرافت مؤثر است (Barzyk, 1997). همچنین با بررسی خمیرکاغذ کرافت سوزنی‌برگان مشخص شد که در نتیجه تیمار با پروکسید قلیایی، بار الیاف افزایش می‌یابد. افزایش مقدار گروه کربوکسیل الیاف منجر به افزایش مقاومت کاغذ از جمله افزایش شاخص کشش کاغذ می‌شود. با مطالعه مقدار گروه کربوکسیل خمیرکاغذ کرافت سوزنی‌برگ که با توالی‌های مختلف رنگ‌بری شدند مشخص گردید که پروکسید هیدروژن بار الیاف را به مقدار ۲۰٪ افزایش می‌دهد (Zhang et al., 2008).

(Zhang et al., 2005). در واقع یون هسته‌دوست پروکسید هیدروژن (HOO<sup>-</sup>) یک اکسیدکننده ملایم است که عمدتاً با گروه‌های کربونیل ترکیب می‌شود (Sjostrom, 1992). خاصیت آنیونی الیاف سبب می‌شود تمایل الیاف به جذب مواد افزودنی کاتیونی زیاد گردد (Toven, 2003). دلیل اصلی برای استفاده از مواد پلیمری کاتیونی در صنایع کاغذسازی، اصلاح ویژگی‌های مختلف کاغذ است. کیتین<sup>۱</sup> با نام شیمیایی B-D (1-4) N-ACETLY-GLUCOSAMINE پس از استیل‌زدایی، به کیتوزان<sup>۲</sup>، با نام شیمیایی B-D (1-4)-2-AMINO-2-DEOXY-A-GLUCAN تبدیل می‌شود که به واسطه حذف گروه استیلی و ایجاد گروه آمینی، خاصیت قلیایی پیدا کرده و یک پلیمر مستقل با خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوت محسوب می‌شود. این دو پلیمر، پلی‌ساکارید ازت‌دار طبیعی هستند که در ساختمان شیمیایی هر کدام بیشتر از ۵۰۰۰ مونومر گلوکز آمین وجود دارد (Muzzarelli, 1985; Moore & Roberts, 1980). این پلیمر بعد از سلولز به‌عنوان دومین پلی‌ساکارید طبیعی فراوان در طبیعت مطرح می‌باشد (Aider, 2005). شباهت کیتوزان به سلولز سبب شده است تا سازگاری خوبی با سلولز چوب داشته باشد (Ashori et al., 2005; Nicu et al., 2010). در یک محیط به اندازه کافی اسیدی، گروه‌های آمینه پروتونه شده و کیتوزان به‌عنوان یک پلی‌الکترولیت کاتیونی عمل می‌کند (Laleg & Pikalik, 1990). با بررسی اثر کیتوزان به‌عنوان ماده افزودنی مقاومت‌تر و خشک بر روی خمیرکاغذهای کرافت رنگ‌بری‌شده بامبو و آکاسیا مشخص گردید که کیتوزان سبب افزایش مقاومت در حالت تر، کشش، ترکیدن و پارگی کاغذ در غلظت ۰/۵ تا ۱ درصد کیتوزان بکار رفته می‌گردد (Sarwar jahan et al., 2009). همچنین بررسی عملکرد کیتوزان به‌عنوان یک پلی‌الکترولیک کاتیونی در پایانه‌تر سیستم کاغذسازی، نشان داد که

1- Chitin  
2-Chitosan

جدول ۱- انواع تیمارهای انجام شده بر روی

خمیرکاغذ قهوه‌ای کرافت

تیمارها		
pH	کیتوزان (%)	پراکسید هیدروژن (%)
-	۰	۰
-	۰	۳
۵/۵	۰/۷۵	۳
۵/۵	۱/۲۵	۳
۷	۰/۷۵	۳
۷	۱/۲۵	۳
۸/۵	۰/۷۵	۳
۸/۵	۱/۲۵	۳

ابتدا به منظور حذف ناخالصی‌های موجود، خمیرکاغذ به طور کامل شستشو و بعد هواخشک شد. سپس پالایش خمیرکاغذ برای رسیدن به درجه روانی مطلوب (۱۰CSF)  $\pm 460$  با استفاده از کوبنده آزمایشگاهی Valley beater مطابق با استاندارد T200 sp-01 آیین‌نامه TAPPI انجام شد. برای کنترل اثرات تخریبی فلزات انتقالی، تمام خمیرها قبل از رنگ‌بری با ۰/۵٪ ماده DTPA نسبت به وزن خشک خمیرکاغذ، در شرایط ۳ درصد خشکی خمیرکاغذ، زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۶۰ درجه سلسیوس و pH ۵/۵-۵ در حمام بن ماری تیمار شدند. در پایان خمیرکاغذ با آب دیونیزه به طور کامل شستشو داده شد. پس از کلیت کردن<sup>۵</sup>، خمیرکاغذ با پراکسید هیدروژن طبق شرایط جدول ۳ تیمار شد.

کیتوزان توانایی بالاتری برای تشکیل کمپلکس پلی الکترولیت نسبت به مواد افزودنی با بار مثبت در پایانه‌تر مانند پلی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلراید (P-DADMAC) و پلی اتیلن آمین (PEI) دارد و اثر آن بر روی آگیری و مقاومت کاغذ بالاتر می‌باشد (Asachi, 2010). از آنجا که مقدار و شرایط محیط واکنش کیتوزان باعث بروز رفتار متفاوت این پلیمر می‌شود، از این‌رو در این مقاله سعی گردید ابتدا با اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن و افزایش بار منفی آنیونی، جذب بیشتر کیتوزان را روی الیاف خمیرکاغذ فراهم کرده و بعد با مقادیر مصرفی متفاوت از کیتوزان رفتار آن در شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی مورد بررسی قرار گرفت.

## مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ کرافت<sup>۱</sup> با بازده ۵۳ درصد و درجه روانی<sup>۲</sup> CSF ۷۰۰ ml از کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) تهیه گردید. کیتوزان استفاده شده در این تحقیق از شرکت Seafresh کشور تایلند تهیه گردید که دارای جرم مولکولی ۲۷۰ کیلودالتن و درجه استیل‌زدایی ۹۳ درصد می‌باشد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده دیگر از قبیل پراکسید هیدروژن، سیلیکات سدیم، هیدروکسید سدیم و ماده کیلیت کننده<sup>۳</sup> DTPA<sup>۴</sup> از نوع آزمایشگاهی تهیه شدند.

## روش و دستگاه‌ها

عوامل متغیر در آزمایش: تیمارهای انجام شده در این آزمایش در جدول ۱ نشان داده شده است. همچنین برای کاهش حجم توضیحات روی نمودارها، عنوانها به صورت قراردادی با علائم در جدول ۲ نمایش داده شد.

- 1- Kraft
- 2- Canadian Standard Freeness
- 3-Chelating
- 4- Diethylene three Amin Pentozan

جدول ۲- عنوان‌های قراردادی برای کاهش حجم توضیحات روی نمودارها

علائم	pH	کیتوزان (%)	پراکسید هیدروژن (%)
S (شاهد)	-	.	.
P	.	.	۳
PC <sub>1.25</sub> pH 8.5	۸/۵	۱/۲۵	۳
PC <sub>0.75</sub> pH 8.5	۸/۵	۰/۷۵	۳
PC <sub>1.25</sub> pH 7	۷	۱/۲۵	۳
PC <sub>0.75</sub> pH 7	۷	۰/۷۵	۳
PC <sub>1.25</sub> pH 5.5	۵/۵	۱/۲۵	۳
PC <sub>0.75</sub> pH 5.5	۵/۵	۰/۷۵	۳

جدول ۳- شرایط تیمار خمیر کاغذ قهوه‌ای با پروکسید هیدروژن

درصد خشکی (%)	زمان (H)	PH اولیه	NaOH/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	پروکسید هیدروژن (%)	سیلیکات سدیم (%)	دما (°C)
۱۰	۱/۵	۱۰-۱۱	۰/۸	۰/۳	۳	۷۰

ویژگی‌ها در کاغذهای ساخته شده خصوصیات زیر مورد بررسی قرار گرفتند:  
دانسیتته ظاهری، که به صورت نسبت گراماژ به ضخامت کاغذ بیان می‌گردد و طبق رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{دانسیتته کاغذ} = \frac{\text{گراماژ کاغذ}}{\text{ضخامت کاغذ}} \quad (۱) \text{ رابطه}$$

شاخص مقاومت در برابر کشش طبق استاندارد شماره T494OM-01 آیین‌نامه TAPPI انجام شد.

شاخص مقاومت در برابر ترکیدن طبق استاندارد شماره T403OM-02 آیین‌نامه TAPPI انجام شد.

شاخص مقاومت در برابر پاره شدن طبق استاندارد شماره T414OM-04 آیین‌نامه TAPPI انجام شد.

این تحقیق در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام شده است و با استفاده از تکنیک تجزیه واریانس به کمک نرم‌افزار آماری SPSS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مقایسه بین نمونه‌ها و تیمارهای مختلف بر اساس گروه‌بندی میانگین‌ها

برای تهیه محلول کیتوزان مقدار مشخصی از کیتوزان (با توجه به مقدار مصرف آن یعنی ۰/۷۵ یا ۱/۲۵ درصد بر اساس وزن خشک خمیر کاغذ) را برداشته و در درون اسید استیک ۱ درصد به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق به هم زده شده تا حل گردد. مواد شیمیایی در درصد خشکی ۱ درصد به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه شد. بدین منظور ابتدا کیتوزان و به دنبال آن هیدروکسید سدیم ۱ درصد برای ثابت نگه داشتن pH سوسپانسیون خمیر کاغذ در سرعت چرخش ۷۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه، به خمیر کاغذ اضافه شد. از هیدروکسید سدیم ۱ درصد برای ثابت نگهداشتن pH سوسپانسیون خمیر و کاغذ استفاده گردید. کاغذهای دست‌ساز با جرم پایه ۶۰ گرم بر متر مربع مطابق با استاندارد T205 sp-02 آیین‌نامه TAPPI توسط دستگاه کاغذساز آزمایشگاهی ساخته شد.

پارامترهای مورد اندازه‌گیری

با توجه به اثرات عوامل متغیر فوق و اهمیت برخی از

و به روش آزمون دانکن انجام شد.

دانسیته ظاهری

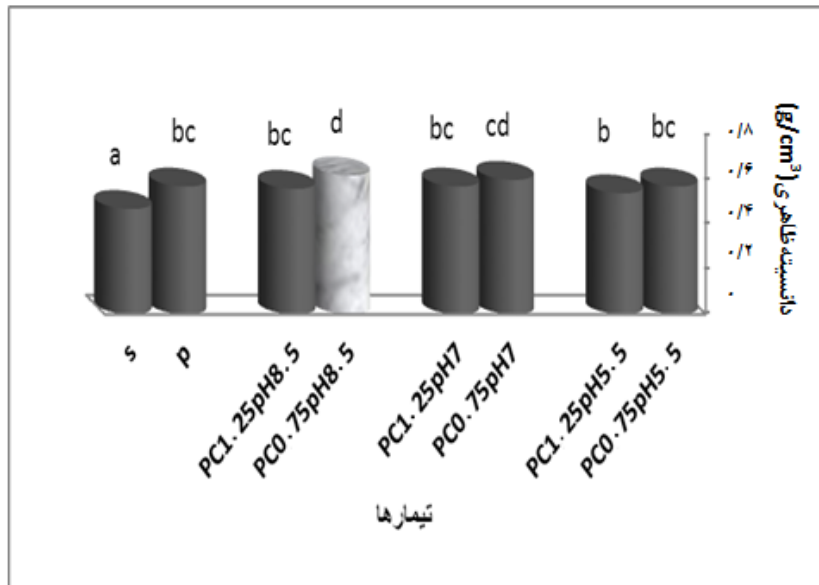
نتایج حاصل از تجزیه واریانس تیمارهای مورد آزمایش و همچنین اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی دانسیته ظاهری کاغذهای دست‌ساز به ترتیب در جدول ۴ و شکل ۱ آورده شده است.

نتایج

تأثیر شرایط مختلف تیماری بر خصوصیات فیزیکی و مکانیکی کاغذ تولیدی در سطح اطمینان ۹۹٪ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن به صورت زیر بیان می‌گردد.

جدول ۴- تجزیه واریانس دانسیته ظاهری تیمارهای مورد آزمایش

دانسیته ظاهری (gr/cm <sup>3</sup> )	مجموع میانگین‌ها	درجه آزادی	مقایسه میانگین	سطح معنی‌داری	محاسبه شده f
بین گروه‌ها	۰/۰۵۵	۷	۰/۰۰۸	۱۹/۷۶۸	۰/۰۰۰
درون گروه‌ها	۰/۰۰۹	۲۴	۰/۰۰۰		
کل	۰/۰۶۴	۳۱			



شکل ۱- اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی دانسیته ظاهری کاغذهای دست‌ساز

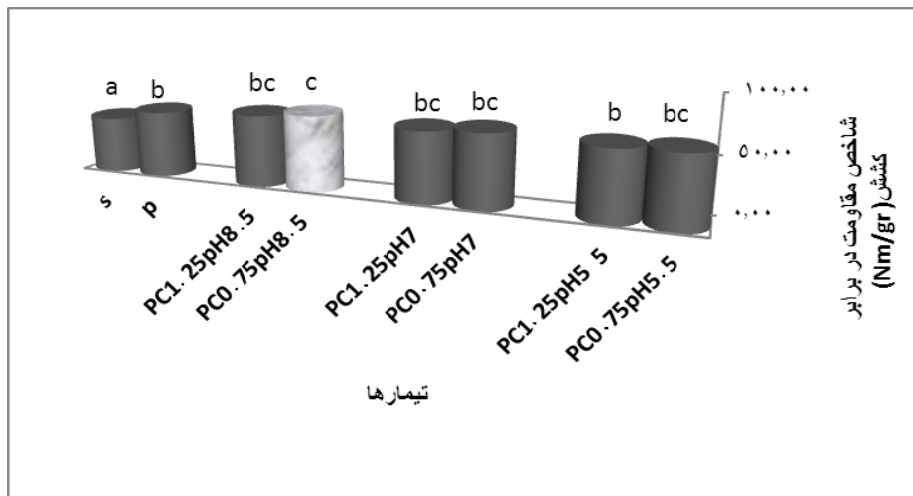
شاخص مقاومت در برابر کشش

نتایج حاصل از تجزیه واریانس تیمارهای مورد آزمایش و همچنین اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذهای دست‌ساز به ترتیب در جدول ۵ و شکل ۲ آورده شده است.

همان‌طور که جدول ۴ نشان می‌دهد تأثیر کیتوزان بر دانسیته ظاهری معنی‌دار بوده است. همچنین در نمودار ۱ مشاهده می‌شود که خمیر کاغذ قهوه‌ای بدون تیمار پروکسید و کیتوزان کمترین مقدار دانسیته ظاهری را نشان می‌دهد.

جدول ۵- تجزیه واریانس شاخص مقاومت در برابر کشش تیمارهای مورد آزمایش

شاخص مقاومت در برابر کشش (Nm/gr)	مجموع میانگین‌ها	درجه آزادی	مقایسه میانگین	سطح معنی‌داری	محاسبه شده f
بین گروه‌ها	۱۰۷۳/۲۴۷	۷	۱۵۳/۳۲۱	۵/۳۹۱	۰/۰۰۱
درون گروه‌ها	۶۸۲/۶۲۵	۲۴	۲۸/۴۴۳		
کل	۱۷۵۵/۸۷۲	۳۱			



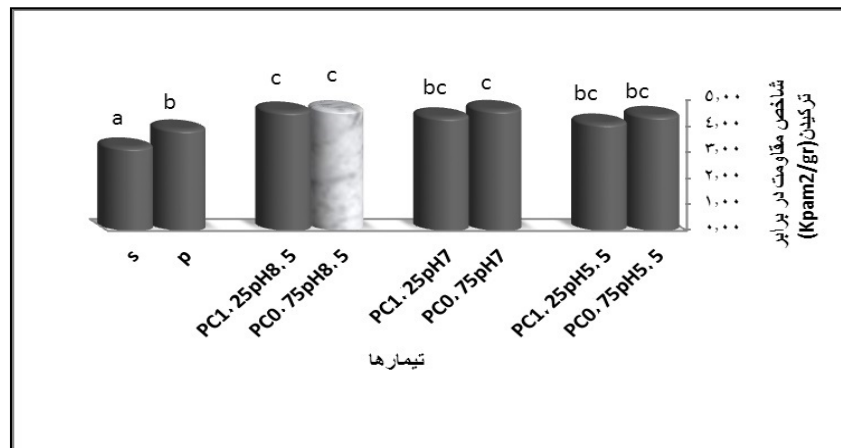
شکل ۲- اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذهای دست‌ساز

جدول ۵ نشان می‌دهد که تأثیر کیتوزان بر شاخص مقاومت در برابر کشش نیز معنی‌دار بوده است. همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است کمترین مقدار مقاومت در برابر کشش مربوط به خمیر کاغذ قهوه‌ای بدون هیچ‌گونه تیمار و بیشترین مقدار مربوط به نمونه خمیر کاغذ اکسید شده با کیتوزان در سطح ۰/۷۵ و در شرایط قلیایی می‌باشد.

شاخص مقاومت در برابر ترکیدن نتایج حاصل از تجزیه واریانس تیمارهای مورد آزمایش و همچنین اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر ترکیدن کاغذهای دست‌ساز به ترتیب در جدول ۶ و شکل ۳ آورده شده است.

جدول ۶- تجزیه واریانس شاخص مقاومت در برابر ترکیدن تیمارهای مورد آزمایش

شاخص مقاومت در برابر ترکیدن (Kpam <sup>2</sup> /gr)	مجموع میانگین‌ها	درجه آزادی	مقایسه میانگین	f محاسبه شده	سطح معنی‌داری
بین گروه‌ها	۶/۶۵۹	۷	۰/۹۵۱	۷/۰۵۹	۰/۰۰۰
درون گروه‌ها	۳/۲۳۴	۲۴	۰/۱۳۵		
کل	۹/۸۹۳	۳۱			



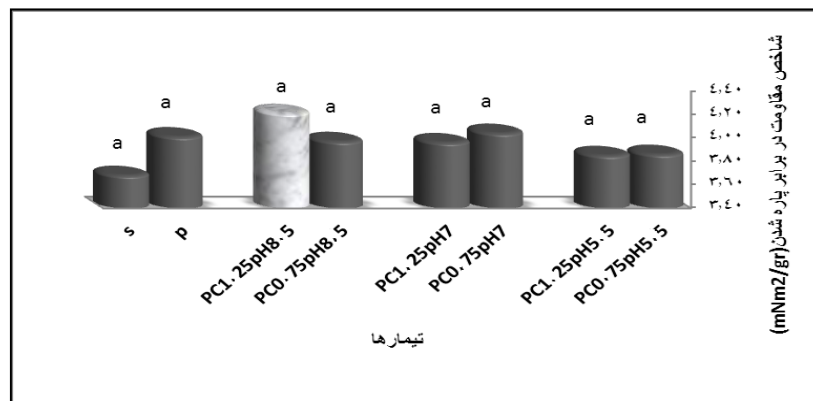
شکل ۳- اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر ترکین کاغذهای دست‌ساز

شاخص مقاومت در برابر پاره شدن نتایج حاصل از تجزیه واریانس تیمارهای مورد آزمایش و همچنین اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر پاره شدن کاغذهای دست‌ساز به ترتیب در جدول ۷ و شکل ۴ آورده شده است.

جدول ۶ نشان می‌دهد که تأثیر کیتوزان بر شاخص مقاومت در برابر ترکین هم معنی‌دار می‌باشد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، بیشترین مقدار مقاومت در برابر ترکین مربوط به نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان ۰/۷۵ درصد در اسیدیته ۷ و کمترین مقدار این شاخص مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.

جدول ۷- تجزیه واریانس شاخص مقاومت در برابر پاره شدن تیمارهای متفاوت مورد آزمایش

سطح معنی‌داری	f محاسبه شده	مقایسه میانگین	درجه آزادی	مجموع میانگین‌ها	شاخص مقاومت در برابر پاره شدن (m.Nm <sup>2</sup> /gr)
۰/۷۸۸	۰/۵۵۰	۰/۰۹۹	۷	۰/۶۹۲	بین گروه‌ها
		۰/۱۸۰	۲۴	۴/۳۱۱	درون گروه‌ها
			۳۱	۵/۰۳	کل



شکل ۴- اثر کیتوزان در pHهای مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر پاره شدن کاغذهای دست‌ساز

ضخامت و کاهش دانسیته گردد. بین نمونه‌های تیمار شده با سطوح ۱/۲۵ و ۰/۷۵ درصد کیتوزان و در pH خنثی، اختلاف چندانی بین مقادیر دانسیته ظاهری آنها وجود ندارد ولی با دو سطح دیگر pH اختلاف معنی‌داری مشاهده می‌شود. در pH قلیایی، نمونه تیمار شده با کیتوزان در سطح ۰/۷۵ درصد دانسیته ظاهری بالاتری دارد و این اختلاف از نظر آماری معنی‌دار می‌باشد. بر اساس تحقیقات انجام شده در pH قلیایی حضور کیتوزان باعث رسوب آن بر روی الیاف شده و در واقع تشکیل فیلمی با قابلیت پیوندیابی بسیار عالی (یونی، کووالانسی و هیدروژنی) روی الیاف می‌دهد که تشکیل کاغذ با دانسیته بالا را فراهم می‌کند (Myllyti et al., 2009).

#### شاخص مقاومت در برابر کشش

همانطور که در شکل ۲ نشان داده شده است، کمترین مقدار مقاومت در برابر کشش مربوط به خمیر قهوه‌ای بدون هیچگونه تیمار و بیشترین مقدار مربوط به نمونه خمیر اکسید شده با کیتوزان در سطح ۰/۷۵ و در شرایط قلیایی می‌باشد. همچنین مقدار مقاومت در برابر کشش خمیر اکسید شده بدون تیمار کیتوزان بیشتر از خمیر قهوه‌ای می‌باشد. در pH اسیدی، افزودن کیتوزان در سطح ۰/۷۵ درصد سبب افزایش مقاومت کششی نسبت به خمیر قهوه‌ای شده است ولی با افزایش مقدار کیتوزان مصرفی با افت ناچیز مقاومت کششی مواجه گردیده است. مقاومت در برابر کشش در شرایط خنثی بیشتر از اسیدی و کمتر از شرایط قلیایی می‌باشد ولی با افزایش مقدار مصرف کیتوزان، مقاومت در برابر کشش کاهش می‌یابد. مقاومت در برابر کشش خمیر اکسایش یافته بدون کیتوزان به دلیل افزایش نقاط اتصال در الیاف و افزایش تعداد پیوند بین الیاف است که در نهایت منجر به افزایش مقاومت کاغذ نسبت به خمیر قهوه‌ای بدون تیمار می‌شود (Zhang et al., 2006). البته علت کاهش مقاومت در شرایط اسیدی نسبت به pHهای دیگر می‌تواند به علت افزایش بالای بار مثبت کیتوزان در این pH باشد (Asachi,

جدول ۷ نشان می‌دهد که تأثیر کیتوزان بر شاخص مقاومت در برابر پاره شدن معنی‌دار نمی‌باشد. با وجود این بیشترین مقدار این شاخص مربوط به نمونه تیمار شده با ۱/۲۵ درصد کیتوزان در اسیدیته ۸/۵ و کمترین مقدار مربوط به نمونه شاهد می‌باشد.

#### بحث

##### دانسیته ظاهری

با توجه به نمودار ۱، خمیر کاغذ قهوه‌ای بدون تیمار پروکسید و کیتوزان کمترین مقدار دانسیته ظاهری را نشان می‌دهد ولی خمیر قهوه‌ای با تیمار پروکسید ۳ درصد به تنهایی این ویژگی را افزایش داده است. در مورد خمیر کاغذهایی که در شرایط متفاوت pH تیمار شدند، دانسیته ظاهری به ترتیب از محیط اسیدی به قلیایی در حال افزایش می‌باشد. همچنین کیتوزان در مصرف کمتر، این ویژگی را بیشتر افزایش داده است. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به یکسان بودن وزن پایه خمیر قهوه‌ای و خمیر اکسید شده بدون کیتوزان و با توجه به رابطه معکوس دانسیته ظاهری و ضخامت، ضخامت بیشتر خمیر قهوه‌ای، کاهش دانسیته این تیمار را به همراه داشته است. در pH اسیدی از آنجایی که کیتوزان در بالاترین بار مثبت سطحی است (Myllyti et al., 2009)، این پلیمر پس از جذب روی الیاف با گروه‌های کربوکسیله افزایش یافته در اثر اکسایش، تا حدی می‌تواند در جذب هرچه بیشتر نرمة‌ها مؤثر باشد و باعث افزایش وزن پایه شود و دانسیته آن نسبت به خمیر قهوه‌ای بدون تیمار افزایش یابد. همچنین این امکان وجود دارد که این ترکیب دوتایی آنیونی-کاتیونی (الیاف با بار منفی-کیتوزان با بار مثبت) تا سطح ۰/۷۵ درصد کیتوزان باعث تشکیل دلمه‌های متراکم<sup>۱</sup> و در نتیجه کاهش ضخامت شوند، اما با افزایش سطح کیتوزان به ۱/۲۵ درصد از نظر الکتروستاتیکی سیستم به هم ریخته و دلمه‌های درشت تشکیل گردد که باعث ایجاد ساختار باز در کاغذ و افزایش

1- Dense flocs



## شاخص مقاومت در برابر ترکیدن

اثر کیتوزان در pH های مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر ترکیدن در شکل ۳ نشان داده شده است. عملکرد افزودن کیتوزان به سوسپانسیون خمیر کاغذ در هر سه سطح pH، تقریباً مشابه اثر این ماده بر شاخص مقاومت در برابر کشش می‌باشد. کمترین مقدار مقاومت در برابر کشش مربوط به خمیر قهوه‌ای بدون تیمار و بیشترین مقدار مربوط به نمونه خمیر اکسید شده و تیمار شده با ۰/۷۵ درصد کیتوزان در شرایط خنثی و قلیایی است. البته مقدار مقاومت در برابر کشش خمیر اکسایشی بدون تیمار کیتوزان به تنهایی بیشتر از خمیر قهوه‌ای می‌باشد. از آنجاکه پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به دلیل چگالی بار مثبت بالا به راحتی می‌توانند با الیاف سلولزی اتصال ایجاد کنند، سبب افزایش ماندگاری نرمه‌ها شده و در نتیجه ویژگی‌های مقاومتی را بهبود می‌دهند (Ashori et al., 2006). کیتوزان اغلب بر روی سطح الیاف سلولزی و به‌طور خاص بر روی نرمه‌ها و کربوهیدرات‌های کلوییدی از طریق پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی جذب می‌گردد. با توجه به اینکه مقاومت در برابر کشش از جمله ویژگی‌هایی می‌باشد که به اتصالات الیاف سلولزی بستگی دارد و از آنجایی که کیتوزان هم به‌عنوان یک ماده افزودنی مقاومت خشک دارای ساختاری شبیه به رشته‌های سلولزی است، در نتیجه باعث گسترش پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی شده و سبب بهبود اتصالات بین الیاف می‌گردد (Li et al., 2004). البته اتصال و ماندگاری بیشتر پلیمرهای مقاومت خشک سبب افزایش بیشتر مقاومت‌های کاغذ از جمله مقاومت در برابر ترکیدن می‌شود (Hamzeh et al., 2012).

## شاخص مقاومت در برابر پاره شدن

اثر کیتوزان در pH های مختلف بر روی شاخص مقاومت در برابر پاره شدن در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که جدول تجزیه واریانس نشان می‌دهد، اثرات مقادیر متفاوت کیتوزان اضافه شده به خمیر اکسایشی در مورد

(2010) که باعث به هم ریختگی تعادل الکتروستاتیکی سوسپانسیون شده و مانع شکل‌گیری مناسب کاغذ گردیده است. خنثی شدن pH محیط باعث می‌شود که از شدت بار مثبت کیتوزان کاسته شود و در نتیجه حتی در سطح مصرف ۱/۲۵ درصد کیتوزان، قابلیت زتای<sup>۱</sup> سوسپانسیون به سمت صفر میل می‌کند و شکل‌گیری بهم نمی‌ریزد. از این رو در این pH بین ۲ سطح مصرف کیتوزان اختلاف چندانی مشاهده نمی‌شود. در  $pH = ۸/۵$  سطح مصرف ۰/۷۵ درصد کیتوزان، بالاترین مقاومت در برابر کشش را نشان می‌دهد و خمیر اکسایشی با مقدار کیتوزان ۰/۷۵ درصد، بالاترین مقدار مقاومت کششی را در بین سه سطح pH اعمال شده دارد. علت این امر این است که قوی‌ترین واکنش بین گروه‌های آنیونی سلولز و گروه‌های کاتیونی کیتوزان در محدوده pH قلیایی اتفاق می‌افتد.

در بررسی تأثیر pH بر عملکرد کیتوزان بین تیمارهای مختلف، برای pH قلیایی (۸/۵) در سطوح مصرف ۰/۷۵ درصد کیتوزان و ۳ درصد پروکسید هیدروژن، بالاترین مقدار مقاومت در برابر کشش مشاهده شده است. رسوب کیتوزان بر روی الیاف آنیونی شده در این pH سبب تشکیل دلمه مناسب و شکل‌گیری مناسب و در نتیجه بهبود مقاومت در برابر کشش کاغذ می‌شود (Ashori et al., 2006). نتایج مشابه مربوط به دانسیته ظاهری کاملاً مؤید این مطلب می‌باشد. اما در این تحقیق افزایش بیش از ۰/۷۵ درصد کیتوزان باعث کاهش شاخص مقاومت به کشش شده است. (Sarwarjahan et al ( 2009) گزارش کردند که در درصد‌های بالای کیتوزان، کاغذ دست‌ساز تولیدی به سختی از کاغذ خشک‌کن<sup>۲</sup> جدا می‌شود، البته در این تحقیق نیز به هنگام افزودن درصد‌های بالای کیتوزان این مشاهده تجربه شده است. درصد‌های بالاتر کیتوزان از یک طرف، منجر به جذب و نگهداری آب می‌شوند و از طرف دیگر با برهم زدن تعادل الکتروستاتیکی باعث بر هم خوردن شکل‌گیری می‌گردند.

1- Zeta Potential  
2- Blotter

در حالت اسیدی و سطح ۱/۲۵ درصد خنثی می‌گردد.

#### نتیجه‌گیری

بازده بسیاری از ماشین‌های کاغذ با پاره شدن ورقه در پایانه‌تر ماشین کاغذ به‌طور ویژه‌ای کاهش می‌یابد، کاغذسازان مواد شیمیایی متنوعی را برای افزایش عملکرد محصولات نهایی و همچنین بهره‌وری از فرایند تولید استفاده می‌کنند. این پژوهش با هدف بررسی اثر کیتوزان به‌عنوان یک پلی‌ساکارید طبیعی در سه سطح اسیدیته ۰/۷۵ و ۱/۲۵ درصد به همراه اصلاح سطح الیاف بر روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خمیر و کاغذ کرافت انجام شد. از آنجایی که رفتار کیتوزان با pH محیط واکنش ارتباط تنگاتنگی دارد، از این‌رو در این تحقیق رفتار کیتوزان در محیط‌های اسیدی، خنثی و قلیایی بررسی گردید. نتایج حاصل در این تحقیق شامل موارد زیر می‌باشد.

اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن موجب افزایش گروه عاملی کربوکسیل و به‌تبع آن افزایش بار آنیونی الیاف می‌شود که این عامل در جذب هرچه بیشتر افزودنی کاتیونی کیتوزان بسیار مؤثر می‌باشد.

مقدار بیشتر گروه کربوکسیلی به همراه کیتوزان منجر به تشکیل یک سیستم دوتایی می‌شود که اساس کار آن بر تعادل الکترواستاتیکی استوار است و در این سیستم نسبت کاتیون و آنیون بسیار مهم است. در واقع نسبت کاتیون و آنیون نباید این تعادل الکترواستاتیکی و در نتیجه ایجاد فلاک و شکل‌گیری مناسب ورقه را بهم بزند.

pH قلیایی نسبت به خنثی و اسیدی تأثیر مثبت‌تری بر ویژگی‌های مقاومتی داشته است. به‌طوری‌که در این پژوهش در سطح ۳ درصد پراکسید هیدروژن و کیتوزان ۰/۷۵ درصد با pH قلیایی، بهترین نتایج مشاهده شد. در واقع کیتوزان به‌عنوان یک ماده افزودنی مقاومت خشک در صنعت کاغذسازی، در مقادیر مصرف پایین می‌تواند عملکرد خوبی داشته باشد.

شاخص مقاومت در برابر پاره شدن معنی‌دار نمی‌باشد (برخلاف مقاومت‌های کششی و ترکیدن). از آنجا که مقاومت در برابر کشش و مقاومت در برابر ترکیدن بیشترین تأثیرپذیری را از افزودن مواد مقاومت خشک دارند، بنابراین افزایش اتصالات بین فیبری در این دو ویژگی از اولویت بارزتری برخوردار است. در مورد مقاومت در برابر پاره شدن اولویت تأثیرگذاری با طول الیاف و مقاومت خود الیاف می‌باشد. اما در صورتی که این دو فاکتور شرایط ثابتی داشته باشند، وضعیت پیوندهای بین لیفی می‌تواند بر وضعیت این ویژگی تأثیر معنی‌داری داشته باشد. با توجه به نتایج آماری می‌توان به این نتیجه رسید که تعداد زیادی از تیمارها از میانگین مقاومت به پاره شدن تقریباً مشابهی برخوردارند. البته تفاوت‌های عددی نیز قابل مشاهده است که نشان از تأثیر شرایط پیوندی بر این مقاومت دارد. نتایج این تحقیق در مورد مصرف کیتوزان در pH قلیایی نیز مؤید اثر مثبت حضور کیتوزان بر این ویژگی است (Sarwar jahan *et al.*, 2009). در pH اسیدی به علت بار سطحی مثبت بیشتر کیتوزان نسبت به حالت خنثی و قلیایی و بر هم ریختن تعادل بار الکترواستاتیکی و شکل‌گیری نامناسب مقاومت در برابر پاره شدن کاهش می‌یابد و در حالت خنثی به دلیل تعادل بیشتر بار الکترواستاتیکی در مصرف کمتر کیتوزان این شاخص افزایش می‌یابد. در pH قلیایی، افزودن هرچه بیشتر کیتوزان تا سطح ۱/۲۵ درصد، سبب بهبود مقاومت در برابر پاره شدن نسبت به تمام نمونه‌ها شده است، به‌طوری‌که سطح کیتوزان ۱/۲۵ درصد بالاترین مقاومت در برابر پاره شدن را نشان می‌دهد. البته نباید از تأثیر pH بر عملکرد کیتوزان غافل بود. بنابراین به نظر می‌رسد چون در pH قلیایی سطح بار مثبت کیتوزان کاهش می‌یابد، از این‌رو سطوح بالای کیتوزان نیز سیستم را به هم نزده و باعث افزایش مقاومت می‌شود. البته در کاغذ اکسایش شده بدون کیتوزان افزایش نقاط اتصال پیوندی در الیاف و شکل‌گیری مناسب آنها در کاغذ، موجب بیشتر شدن مقدار شاخص مقاومت در برابر پاره شدن آن نسبت به نمونه‌های قهوه‌ای بدون هیچگونه تیمار و حتی نمونه‌های تیمار شده با کیتوزان

## منابع مورد استفاده

- Moore, G.K. and Roberts, G.A., 1980. Determination of the degree of N-acetylation of chitosan. *International Journal Biology. Macromol*, vol.4: 115-122.
- Muzzarelli, R.A.A., 1985. Chemically modified chitosans. *Chitin in Nature and Tachnology*. Edited by Muzzarelli R.A.A., Jeuniaux, C. And Gooday, G.W. Plenum Press, NY, 295.
- Myllyti, P., Salmi, J. and Laine, J., 2009. The Influence of pH on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose. *Bioresources J*, vol. 42: 1647-1662.
- Nicu, R., Bobu E., and Desbrieres, J., 2010. Chitosan as Cationic Polyelectrolyte In Wet-end Papermaking Systems. *Cellulose Chemistry and Technology J*, vol. 10: 102-108.
- Roberts, J.C., 1996. *The Chemistry of Paper*. Academic, USA, 2nd ed, 26p.
- Sarwar jahan, M., Noori, A., Ahsan, L., Chowdhury, D.A. And Nasima, M.A., 2009. Effects of Chitosan as Dry and Wet Strength Additive in Bamboo and Acacia Pulp. *IPPTA J*, vol. 2: 58-69.
- Seth, R.S., Barbe, M.C., Williams, J.C.R. and Page, D.H., 1982. The strength of wet webs: A new approach. *Tappi J*, vol. 3: 70-77.
- Sjoström, E., 1992. *Wood chemistry*, 2nd ed, Academic, USA, 36 p.
- Smook, G.A., 1992. *Handbook for Pulp & Paper Technologies*. 2nd ed Elsevier, USA, 500p.
- Toven, K., 2003. Paper Properties and swelling Properties of ozone-based ECF bleached Softwood Kraft pulps. *TAPPI J*, vol. 86: 3-7.
- Zhang, D.C., Kim, D., Allisem, A., Dang, Z. and Raguskas, A.J. 2005. The fate of fiber charge during peroxide bleaching and oxygen deignification. *Pulp bleaches. Conf. Stockholm, Sweden, 2005*.
- Zhang, D., Pu, Y., Courchene, C.E., Chai, X.S. and Ragauskas, A. 2006. Total fiber charge of fully bleach SW Kraft pulps, A Comparative study. *Journal of pulp and paper Sci*, vol. 4: 231-237.
- Aider, M., 2005. Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review. *LWT - Food Science and Technology*, vol. 3: 868-832.
- Ashori, A., Harun, J., Raverty, J.D., Zin, Md. and nor, M., 2005. Effect of Chitosan Addition on the Surface Properties of Kenaf (*Hibiscus cannabinus*) Paper. *Iranian Polymer Journal*, vol. 9: 807-814.
- Ashori, A., Harun, J., Zin, W. and nor Mohd. Yusoff, M., 2006. Enhancing Dry-Strength Properties of and kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) Paper through Chitosan. *Polymer-Plastic Technology Engineering J*, vol. 45: 125-129.
- Asachi, G., 2010. Chitosan as Cationic Polyelectrolyte in Wet-End Papermaking Systems. *Cellulose Chem. Technol J*, vol. 45: 105-111.
- Barzyk, D., 1997. The impact of acidic group content and location on the beating bonding characteristics of holocellulose soft wood pulp. Ph.D. thesis, Institute of Paper Science and Technology: Atland G.A.P. 123p.
- Hamzeh, Y., Khorasani, Z., Ashori, A. and Azadfallah, M., 2012. Effect of Cationic Starch and Chitosan on Dry Strength of Bleached Pulps Made of Pre-Extracted and Non-Extracted Bagasse. *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, vol. 25: 383-392.
- Laleg, M. and Pikalik, I.I., 1990. Wet-web strength increase by chitosan. *Nordic Pulp Paper Resource Journal*, 6(3):99-108.
- Li, H., Du, Y. and Xu, Y., 2004. Interaction of Cationized Chitosan with Components in a Chemical Pulp Suspension. *Elsevier Carbohydrate Polymers J*, vol. 58: 205-214.
- Mardon, J., Cutshall, K. A. Smook, G.A. Branion, R.M.R. And Michie, R.I.C., 1975. Effect of wet-web furnish properties on newsprint runnability. *Pulp Paper Can*, vol. 15: 203-209.
- McDonald, J.D., and Pikulik, I.I., 1988. Pressability and strength of newsprint furnish. *Tappi J*, vol. 6: 35-42.

## pH-depended behavior of chitosan polymer on the Kraft surface modified fibers of

N. Rasoolpur Hedaiati<sup>1</sup>, N. Nazarnezhad<sup>2\*</sup> and O. Ramezani<sup>3</sup>

1-M.Sc., of pulp and paper industry. Agricultural and Natural Resources University, Sari, Iran

2\*-Corresponding Author, Associate Prof, Wood and Paper Department, Agricultural and Natural Resources University, Sari, Iran, Email: [www.nazarnezhad91@gmail.com](mailto:www.nazarnezhad91@gmail.com)

3-Assistant Prof, Cellulose and Paper Technology Department, Shahid Beheshti University, Ziraab, savadkooh, Iran

Received: Jan., 2015 Accepted: June, 2015

### Abstract

Chitosan is known as a natural polymer which improves strength of paper. So, in this study chitosan absorption on modified kraft fibers and the increase on its efficiency were investigated. The effect of three levels (0%, 0.75% and 1.25%) of chitosan on kraft fibers surfaces and 3% hydrogen peroxide dosage in different pH levels (5.5, 7 and 8.5) were studied. The results showed that chitosan had better performance at low dosages and alkaline conditions. Also fiber surface modification by hydrogen peroxide caused an increase of carboxyl groups and fibers anionic charge. Fibers anionic charge with the participation of chitosan formed a dual system. The apparent density increased from acidic pH to alkaline and the highest apparent density was reached in alkaline pH and 0.75 % of chitosan. Tensile strength index and burst strength index of paper were higher in alkaline pH and 0.75 % of chitosan. Whereas, chitosan and the surface modified fibers of kraft pulp did not significantly affected the tear index.

**Keywords:** Chitosan, fibers surface modification, pH, kraft pulp, physical & mechanical properties.