Archive of SID

نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۴ شماره ۴، صفحه ۴۸۷-۴۷۵، (۱۳۹۸)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2020.127976.1574
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1398.34.475.69.4.1575.1586

اصلاح خمیرکاغذ جوهرزدایی شده (DIP) به‌وسیله پیوندزنی با کربوکسی متیل سلولز

زهرا غلامی برزکی[۱]، محمد آزاد فلاح[۲*]، سهیلا ایزدیار[۳] و مهدی روحانی[۴]

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
۲*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: adfallah@ut.ac.ir
۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
۴- استادیار، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

در این پژوهش خمیرکاغذ جوهرزدایی شده (DIP) از طریق وارد کردن گروه‌های باردار در سطح الیاف توسط کربوکسی متیل سلولز (CMC) به‌منظور تولید کاغذی مقاوم‌تر اصلاح شد. تیمارهای اصلاحی خمیرکاغذ در دمای ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان واکنش ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در حضور الکترولیت کلرید کلسیم انجام شد. سپس زمان آب‌گیری، قابلیت نگهداری آب (WRV)، مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن، ماتی و روشنی خمیرکاغذهای اصلاح شده با CMC اندازه‌گیری و با مقادیر متناظر خمیرکاغذهای تیمار شده با کربوکسی متیل سلولز به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ اصلاح‌نشده مقایسه شد. نتایج نشان دادند که مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ اصلاح شده با کربوکسی متیل سلولز در مقایسه با خمیرکاغذ اصلاح‌نشده و تیمار شده با کربوکسی متیل سلولز به‌صورت افزودنی بهبود یافتند. درحالی‌که خواص نوری و سرعت آب‌گیری در اثر اصلاح تحت تأثیر قرار نگرفتند. برخلاف انتظار قابلیت نگه‌داری آب توسط خمیرکاغذ اصلاح شده در مواردی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: خمیرکاغذ جوهرزدایی شده، کربوکسی متیل سلولز، زمان زهکشی، ماندگاری آب، مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن.

مقدمه

طی چند دهه اخیر استفاده از کاغذهای باطله برای تولید انواع محصولات کاغذی حرکت رو به رشدی داشته و به‌عنوان یک ضرورت در جهان مطرح گردیده است. به‌طوری‌که در بیشتر کشورها به دلیل افزایش مصرف سرانه کاغذ، کمبود فزاینده چوب و منابع سلولزی جنگلی، نیاز به سرمایه‌گذاری برای ایجاد مجتمع‌های جدید چوب و کاغذ و مشکلات زیست‌محیطی ناشی ازاین‌گونه مجتمع‌ها، توسعه صنعت بازیافت الیاف سلولزی از کاغذهای باطله امری اجتناب‌ناپذیر است (Mirshokraei, 2001). علاوه بر مشکلات یادشده برای وارد کردن انواع کاغذها ارز قابل‌ملاحظه‌ای خارج می‌گردد و این ارز با رشد مصرف و افزایش واردات در سال‌های آینده نیز بیشتر خواهد شد که این روند برای ساختار اقتصادی جامعه مضر می‌باشد. در این راستا صنعت بازیافت کاغذ که از اوایل قرن بیستم به عنوان یکی از مهمترین راهکارهای کاهش بهره‌برداری‌های بی‌رویه از منابع جنگلی در کشورهای توسعه یافته موردنظر قرار گرفته، می‌تواند در کشور ما نیز

www.SID.ir

Archive of SID

منشأ خدمات شایانی به منابع طبیعی کشور باشد. با وجود گرایش شدید کشورهای پیشرفته به صنعت بازیافت و پیشرفت‌های زیاد این صنعت در دهه‌های اخیر، کاغذ باطله به دلیل اینکه حداقل یکبار مسیر تولید را گذرانده و برای تولید آن انرژی مصرف شده از الیاف بکر متفاوت است. بنابراین کاهش خواص مقاومتی کاغذهای بازیافتی در مقایسه با کاغذهای تولیدشده از الیاف بکر به‌عنوان یک مشکل اساسی در صنعت بازیافت کاغذ خودنمایی می‌کند و بررسی‌های تحقیقاتی مختلفی برای یافتن پاسخ مناسب به این مشکل در دنیا انجام شده است. البته کاغذهای حاصل از این خمیرکاغذها دارای مقاومت کمتری نسبت به کاغذهای حاصل از الیاف بکر است؛ زیرا بازیافت متوالی به‌طور معمول منجر به کاهش میزان فیبریله شدن سطح الیاف بازیافتی و درنتیجه کاهش قابلیت این الیاف برای ایجاد پیوندهای بین لیفی و درنهایت افت خواص مقاومتی کاغذ حاصل می‌گردد (Klofta & Miler, 1994). به‌طور سنتی بهبود خواص مقاومتی به‌وسیله پالایش الیاف یا اضافه کردن افزودنی‌های شیمیایی محقق می‌شود که البته هر دو روش اثرهای جانبی نامطلوبی هم دارند. انعطاف‌پذیری الیاف، واکشیدگی الیاف و فیبریله شدن سطح الیاف با تشدید پالایش افزایش می‌یابند. پالایش خمیرکاغذ نیاز به مصرف انرژی داشته و به دلیل واکشیدگی الیاف منجر به افزایش مقاومت به آبگیری در زمان شکل‌گیری و عملیات پرس می‌شود (Ankerfors *et al.*, 2013). افزودنی‌های شیمیایی مقاومت خشک مثل نشاسته یا صمغ‌های اصلاح شده تأثیری بر انعطاف‌پذیری الیاف ندارند و از طریق سازوکار افزایش مقاومت ویژه پیوند و با کاهش نقاط تمرکز موضعی تنش در ورق کاغذ موجب افزایش مقاومت کاغذ می‌شوند (Lindström, *et al.*, 1985 & Lindström, *et al.*, 2005). باوجوداین، این روش‌ها منجر به افزایش سفتی کاغذ می‌شوند. اخیراً روشی برای بهبود خواص مقاومتی ورق کاغذ بدون تأثیر بر سفتی کاغذ توسعه داده شده است که شامل استفاده از مواد فعال کننده دوقطبی[1] مثل کربوکسی متیل سلولز[2] (CMC) می‌باشد. در این روش CMC در شرایط خاص می‌تواند به‌صورت برگشت‌ناپذیر به الیاف سلولزی متصل شده و دانسیته بار الیاف را افزایش دهد (Ankerfors *et al.*, 2013). با اتصال CMC، به دلیل ظرفیت نگهداری آب در لایه‌های CMC، ماندگاری[3] آب (WRV) افزایش می‌یابد (Laine *et al.*, 2002). بااین‌حال روش‌های تجربی آزمایشگاهی نشان داده‌اند که این افزایش ماندگاری آب تأثیری بر میزان آبگیری نمی‌گذارد (Mesic, 2002). از مزیت‌های دیگر اتصال CMC، کاهش تشکیل دلمه[4] الیاف به دلیل کاهش اصطکاک بین الیاف است (Yan *et al.*, 2006). با توجه به کمبود منابع الیاف بکر در کشور و درنتیجه توسعه استفاده از الیاف بازیافتی توسط صنایع کاغذسازی، در این تحقیق سعی خواهد شد قابلیت پیوندزنی CMC به خمیرکاغذ بازیافتی جوهرزدایی شده (DIP[5])، به‌منظور تولید خمیرکاغذی مقاوم‌تر و حجیم‌تر بررسی و مقایسه‌ای با روش مرسوم استفاده از افزودنی‌های شیمیایی انجام شود.

مواد و روش‌ها

در این تحقیق از خمیرکاغذ جوهرزدایی شده (DIP) تهیه شده از شرکت کاغذسازی لطیف استفاده شده است. مشخصات خمیرکاغذ مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

کربوکسی متیل سلولز با درجه استخلاف (DS) ۰/۷۷ تا ۰/۸۵، ویسکوزیته ۱۳۰۰ mPa.s تا ۱۶۰۰، درجه خلوص ۷۵ تا ۸۰ درصد و pH بین ۶/۵ تا ۸/۵ از شرکت میدسو (ایران) تهیه شد. از کلسیم کلرید با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک، سدیم هیدروکسید (سود) گرانولی با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت مواد شیمیایی دکتر مجللی و اسید کلریدریک ۳۷ درصد آزمایشگاهی استفاده شد.

1- Bipolar activators
2-Carboxy methyl cellulose
3- Water Retention Value
4-Flocculation
5- Deinked pulp

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- خصوصیات خمیرکاغذ **DIP** تهیه شده از شرکت کاغذسازی لطیف

	pH	رطوبت (٪)	CSF (mL)	درجه روشنی (٪)
خمیرکاغذ جوهرزدایی شده	۶/۵	<۸۰	۳۵۰	۷۹

طرح‌ریزی آزمایش‌ها

در این تحقیق عوامل ثابت شامل pH سوسپانسیون خمیرکاغذ در حدود ۸، غلظت الکترولیت ($CaCl_2$ ۰/۰۱ مولار)، درصد خشکی (غلظت) خمیرکاغذ ۴٪، مقدار CMC اضافه شده (۱٪ وزن خشک خمیرکاغذ) و زمان واکنش (۳ سطح: ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و دمای واکنش (۳ سطح: ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به‌عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شدند؛ بنابراین آزمایش‌ها در قالب آزمایش فاکتوریل و طرح کاملاً تصادفی (CRD) طراحی شدند.

اصلاح سطح الیاف با روش پیوندزنی با CMC

ابتدا محلول CMC با حل کردن ۲/۵ گرم از پودر خشک CMC در ۲۰۰ سی‌سی آب‌مقطر دوبار تقطیر با دمای محیط، به روش هم‌زدن با میله شیشه‌ای و بعد همزدن با همزن برقی به مدت ۱۵ ثانیه تهیه شد. عمل پیوندزنی CMC مطابق با روش Ankerfors و همکاران (۲۰۱۳) انجام شد. در این روش درصد خشکی سوسپانسیون خمیرکاغذ با محلول ۱ درصد $CaCl_2$ در حد ۴ درصد تنظیم شد. عملیات هم‌زدن و حرارت‌دهی تا رسیدن به دمای مطلوب برای اضافه کردن CMC یعنی ۸۰°C ادامه یافت. سپس محلول از پیش تهیه شده CMC به سوسپانسیون اضافه و pH آن توسط سود و در صورت لزوم اسید کلریدریک به میزان حدود ۸ ±۰/۲ رسانده شد. با انتقال دوباره سوسپانسیون به بن‌ماری و یا دایجستر حرارت‌دهی تا مدت زمان مورد نظر واکنش در حضور الکترولیت ادامه یافت. حرارت‌دهی سوسپانسیون الیاف تا دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد توسط بن‌ماری و دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد داخل دایجستر محقق شد.

آزمون‌ها

اندازه‌گیری میزان ماندگاری آب (WRV)

میزان ماندگاری آب (WRV[1]) نمونه‌های اصلاح شده و نشده طبق استاندارد TAPPI UM 256 اندازه‌گیری و تعیین شد. برای این منظور، خمیرکاغذها را به میزان مشخص برای دستیابی به پدی با گرماژ ۱۴۰۰ گرم بر مترمربع داخل قیف های شیشه‌ای با صافی سرامیک با قطر ۱/۵ تا ۱/۷ سانتیمتر ریخته و با استفاده از پمپ خلأ آب اضافی آن خارج شد تا به‌صورت یک پد دربیاید. سپس قیف حاوی پد داخل کاپ سانتریفیوژ قرار داده شد و به‌مدت ۳۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از خارج کردن پد از سانتریفیوژ بلافاصله توزین انجام شد تا با اندازه‌گیری اختلاف وزن پد پس از سانتریفیوژ (w_2) و وزن خشک خمیرکاغذ پس از خشک شدن در آون به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد (w_1) میزان آب باقی‌مانده در خمیرکاغذ به‌دست بیاید. با تقسیم آب باقیمانده به وزن خشک خمیرکاغذ، میزان ماندگاری آب نمونه خمیرکاغذ طبق رابطه زیر محاسبه شد.

$$\mathrm{WRV}\left(\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{g}}\right) = \frac{\mathrm{W2} - \mathrm{W1}}{\mathrm{W1}}$$

اندازه‌گیری زمان زهکشی خمیرکاغذ

اندازه‌گیری زمان زهکشی طبق استاندارد TAPPI T 221 CM 99 و با استفاده از ورق‌ساز فرانک انجام شد.

برای استانداردسازی داده‌های به‌دست‌آمده در شرایط آزمایشی با دمایی غیر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد از فرمول زیر استفاده شد.

1-Water Retention Value

www.SID.ir

Archive of SID

$$d_s = \left[\left[\frac{d(60-k)}{(r-k)}\right]\right] + \left[\left[\frac{1}{v} - 1\right]\right](d-4)$$

در این رابطه d_s، میانگین زمان زهکشی در شرایط استاندارد به ثانیه؛ d، میزان زمان زهکشی اندازه‌گیری شده به ثانیه؛ t، دمای متوسط مخلوط دوغاب داخل سیلندر به درجه سانتی‌گراد؛ r، متوسط گراماژ ورق دست‌ساز (بدون رطوبت) g/m^2؛ V_t، ویسکوزیته آب در دمای t (mPa.s) می‌باشد.

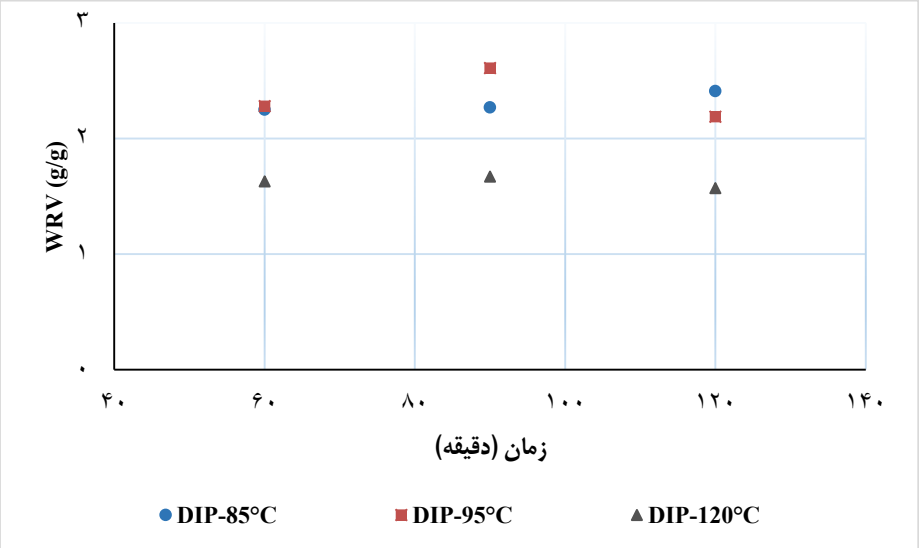
کاغذهای دست‌ساز با گراماژ ۶۰g/m^2 بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه T 205 om-88 تهیه و پس از مشروط‌سازی در شرایط دمایی ۱±۲۳ °C و رطوبت نسبی ۲ ±۵۰ % خواص آنها براساس روش‌های مندرج در جدول ۲ تعیین گردید.

جدول ۲- ویژگی‌های اندازه‌گیری شده کاغذهای دست‌ساز و استانداردها

ویژگی	استاندارد
وزن پایه کاغذ	T410-om88
ویژگی‌های نوری (درجه روشنی و ماتی)	ISO 2471
شاخص مقاومت به ترکیدن	ISO 2758
مقاومت به کشش	ISO 1924-2

طیف بینی FTIR

تغییر در ساختار شیمیایی الیاف سلولزی اصلاح شده با CMC و اصلاح نشده توسط آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز VERTEX ساخت شرکت Bruker استفاده شد. از قدرت تفکیک (رزلوشن) cm^{-1} ۴ و تعداد ۱۶ اسکن برای اکتساب داده‌ها و ثبت طیف‌ها استفاده شد.



شکل ۱- تغییرات WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف

www.SID.ir

Archive of SID

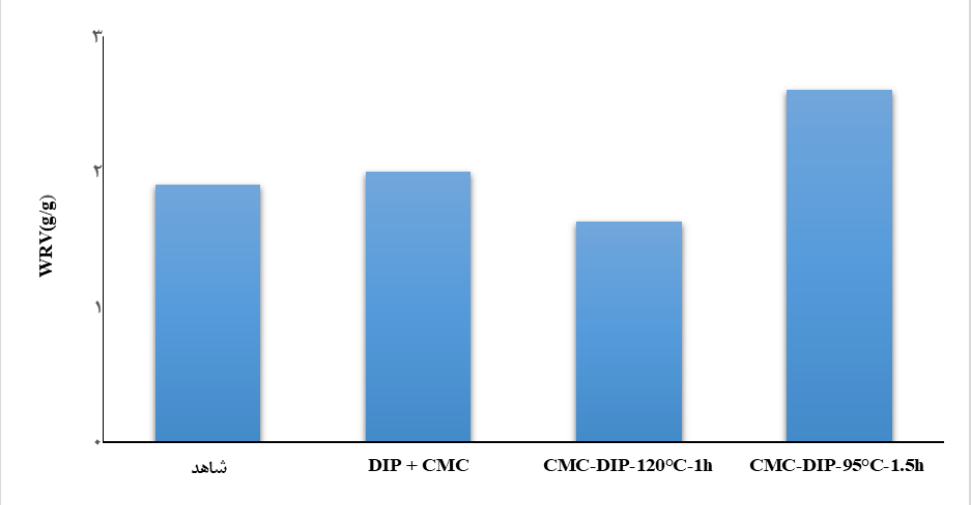
نتایج

اندازه‌گیری مقدار ماندگاری آب خمیرکاغذ (WRV)

نتایج اندازه‌گیری WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با کربوکسی متیل سلولز در دما و زمان‌های مختلف، در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، بیشترین میزان WRV مربوط به خمیرکاغذ اصلاح شده در شرایط دمایی ۹۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه می‌باشد و میزان نگهداری آب توسط خمیرکاغذ اصلاح شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان کمترین مقدار را داراست. همچنین نتایج نشان می‌دهد که میزان WRV در زمان ۹۰ دقیقه در دمای ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از سایر تیمارهاست.

مقایسه WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار ماندگاری آب به خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۹۵ درجه و زمان ۱/۵ ساعت تعلق دارد. در مقایسه با خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه و زمان ۱ ساعت به‌عنوان تیمار بهینه از نظر شاخص‌های مقاومتی، برخلاف انتظار نمونه‌ای که در آن از CMC به‌صورت افزودنی استفاده شده است WRV بیشتری را نشان می‌دهد، درحالی‌که خمیرکاغذ اصلاح شده در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۹۰ دقیقه در مقایسه با نمونه شاهد و حالت استفاده از CMC به‌صورت افزودنی به‌ترتیب ۳۶ و ۳۰ درصد بهبود نشان می‌دهد.



شکل ۲- مقایسه WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد

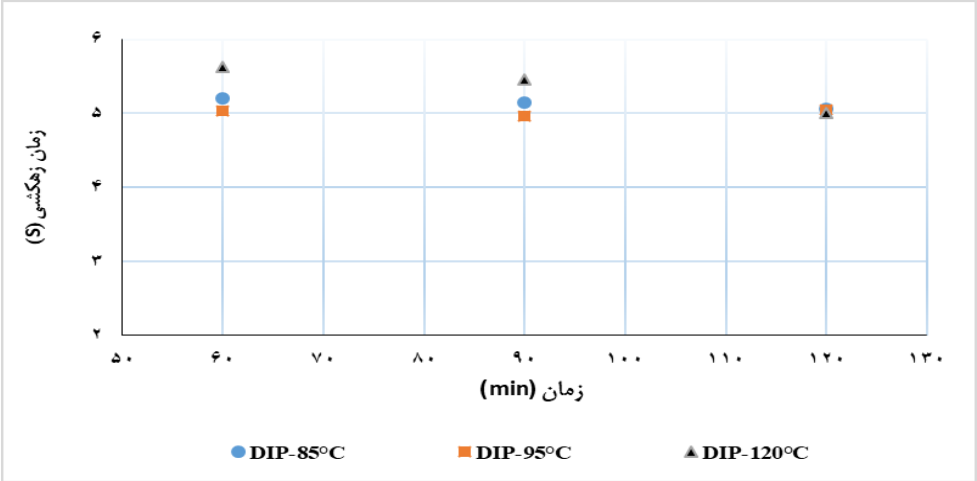
زمان آب‌گیری خمیرکاغذ

همان‌طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تیمارهای مختلف از نظر زمان آب‌گیری تفاوت چندانی باهم ندارند. بااین‌حال در هر سه دما با افزایش زمان واکنش، از زمان زهکشی کاسته شده است، به‌عبارتی سرعت آب‌گیری از خمیرکاغذ اندکی بهبود نشان داده است. در زمان ۱۲۰ دقیقه زمان زهکشی در هر سه دما تقریباً یکسان شده است، اگرچه در دو زمان دیگر هم این اختلاف زمان زهکشی در حد صدم ثانیه می‌باشد.

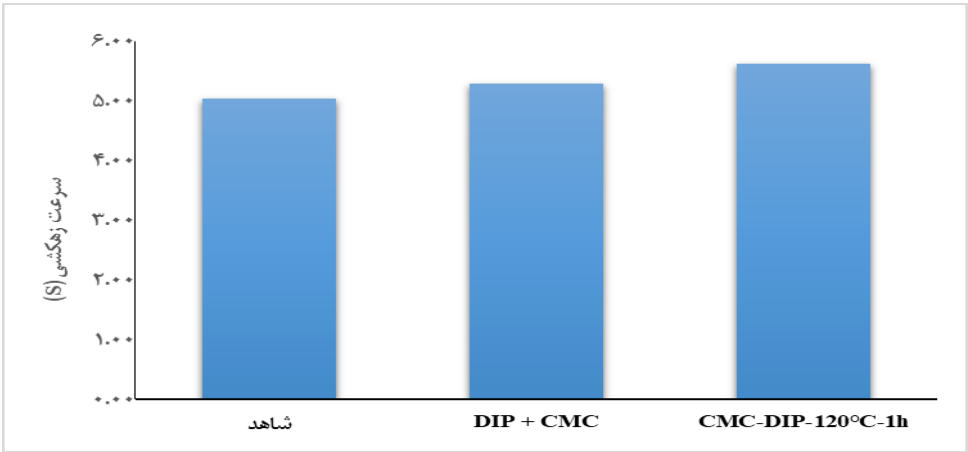
همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بین مقادیر زمان زهکشی خمیرکاغذ اصلاح شده و خمیرکاغذ شاهد تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و این نشان‌دهنده این است که تأثیر اصلاح خمیرکاغذ با CMC، بر روی سرعت زهکشی معنی‌دار نمی‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۳- زمان آب‌گیری از خمیرکاغذ **DIP** اصلاح شده با **CMC** در دما و زمان‌های مختلف



شکل ۴- مقایسه زمان آب‌گیری خمیرکاغذ **DIP** اصلاح شده با **CMC** در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت با مقادیر خمیرکاغذ **DIP** تیمار شده با **CMC** به‌صورت افزودنی و خمیرکاغذ شاهد

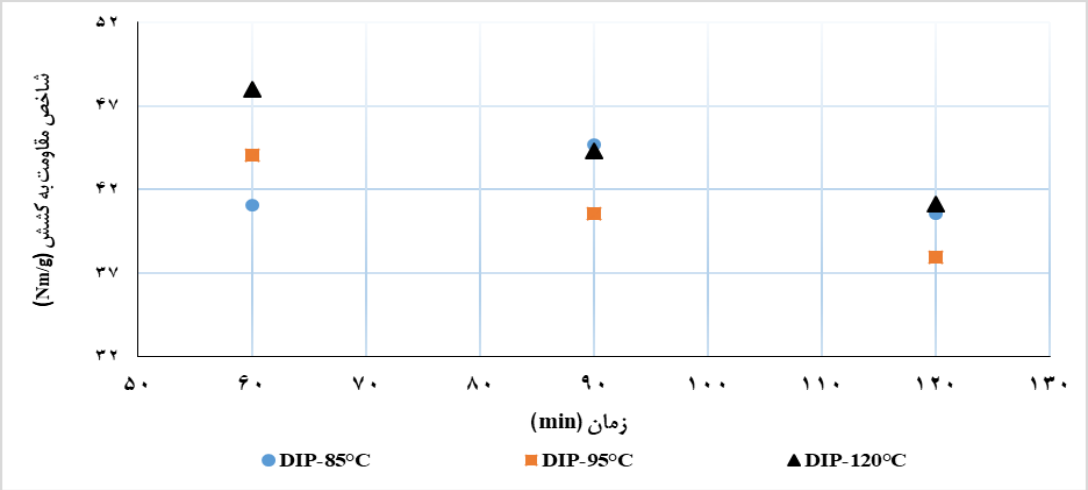
مقاومت به کشش

نتایج اندازه‌گیری شاخص مقاومت در برابر کشش خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف حکایت از آن دارد که با افزایش مدت زمان واکنش میزان مقاومت در برابر کشش در هر سه دما کاهش می‌یابد (شکل ۵). بیشترین میزان مقاومت به کشش مربوط به خمیرکاغذ اصلاح شده در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه بود که اختلاف نسبتاً زیادی در مقایسه با دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد در زمان مشابه داشت.

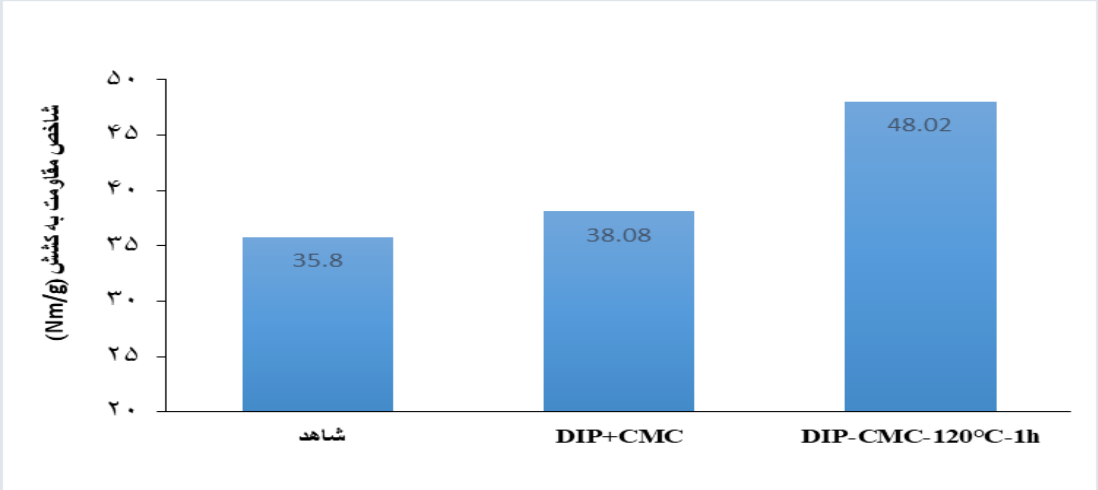
شکل ۶ شاخص مقاومت به کشش خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت را در مقایسه با مقادیر متناظر خمیرکاغذ DIP تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ DIP اصلاح نشده و بدون افزودنی (شاهد) نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده بهبود ۳۴ درصدی شاخص مقاومت به کشش خمیرکاغذهای اصلاح شده با CMC نسبت به خمیرکاغذ DIP شاهد و افزایش ۲۶ درصدی نسبت به حالت استفاده از CMC به‌صورت افزودنی مرسوم می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۵- مقاومت به کشش خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف



شکل ۶- مقایسه شاخص مقاومت به کشش خمیرکاغذ DIP در سه حالت اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد

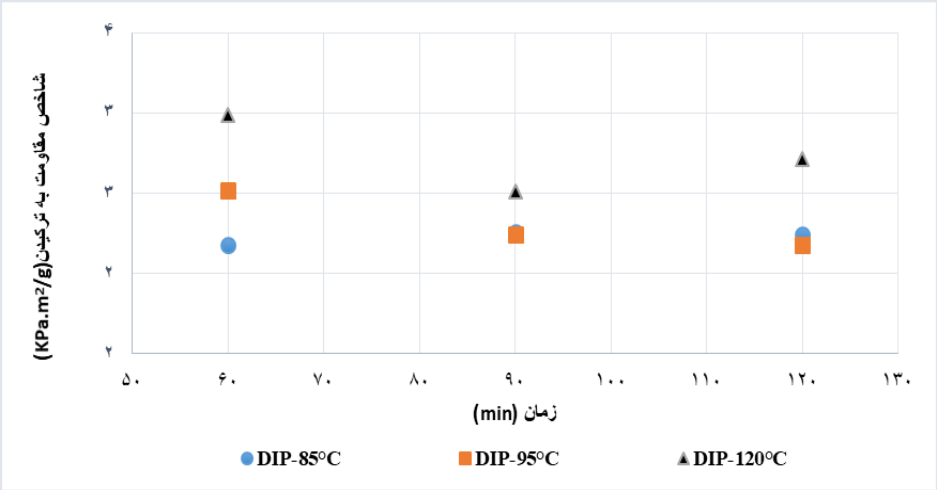
مقاومت به ترکیدن

همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، میزان شاخص مقاومت به ترکیدن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان واکنش ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نسبت به زمان‌های مشابه واکنش در دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه بیشتر بوده و مشابه شاخص مقاومت به کشش بیشترین میزان آن مربوط به اصلاح در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه می‌باشد.

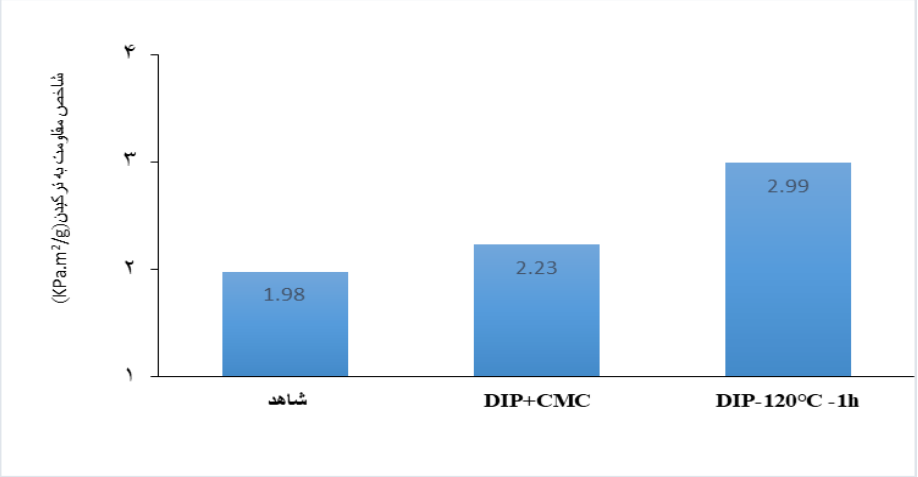
با مقایسه شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از تیمار اصلاحی در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۱ ساعت به‌عنوان بهترین نتیجه با نمونه شاهد، افزایش ۵۱ درصدی در شاخص مقاومت به ترکیدن مشاهده شد که این میزان نسبت به حالت استفاده از CMC به‌صورت افزودنی که بهبود ۱۲ درصدی داشته حدود ۴/۵ برابر بیشتر می‌باشد.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۷- تغییرات مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ **DIP** اصلاح شده با **CMC** در دما و زمان‌های مختلف



شکل ۸- مقایسه میزان مقاومت به ترکیدن خمیرکاغذ **DIP** در سه حالت اصلاح شده با **CMC**، تیمار شده با **CMC** به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد

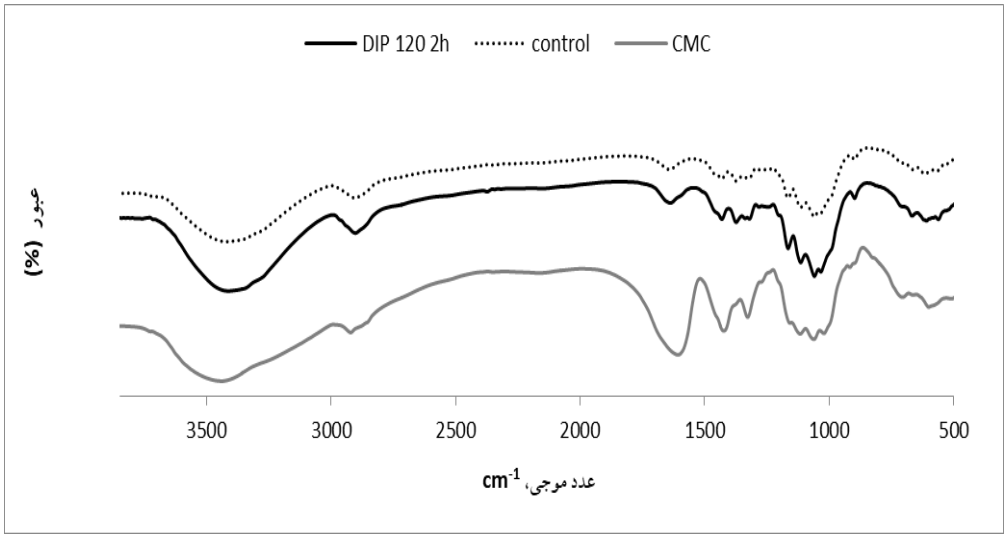
طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه

شکل ۹ طیف‌های مادون‌قرمز تبدیل فوریه خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیرکاغذ شاهد و کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در cm^{-1} ۱۶۱۶ و cm^{-1} ۱۴۲۳ به نوسان کششی گروه‌های متقارن و نامتقارن COO مربوط است (Braihi *et al.*, 2014). این پیک‌ها در طیف خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC مشاهده نمی‌شوند. ازآنجایی‌که طیف‌های مشاهده شده در طیف‌سنجی مادون‌قرمز تبدیل فوریه تحت تأثیر غلظت مواد است، این امر می‌تواند ناشی از درصد پایین کربوکسی‌متیل‌سلولز استفاده شده (۱ درصد) در فرایند اصلاح خمیرکاغذ باشد. باندهایی که در طول موج‌های ۱۰۶۰ و cm^{-1} ۱۱۳۰ ظاهر می‌شوند به‌ترتیب مشخص کننده ارتعاش کششی گروه‌های اتری کربوکسی‌متیل CH_2-O-CH_2 و C-O-C هستند (Madhusudana *et al.*, 2011).

پیک پهن مشاهده شده در cm^{-1} ۳۴۱۹ مربوط به ارتعاش کششی O-H گروه OH و پیک واقع شده در cm^{-1} ۲۹۲۰ مربوط به نوسان کششی C-H گروه‌های CH_2 و CH_3 می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیوندهای هیدروژنی بین‌مولکولی سلولز تحت تأثیر پیوند با گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل CMC قرار گرفته و موجب پهن‌تر شدن طیف هیدروکسیل شده است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۹- طیف‌های مادون‌قرمز تبدیل فوریه خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیرکاغذ شاهد و کربوکسی متیل سلولز

ویژگی‌های نوری

نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های مهم نوری خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیرکاغذ تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی و خمیرکاغذ شاهد در جدول شماره ۳ ارائه شده است. از میان ویژگی‌های نوری دو ویژگی روشنی و ماتی که از اهمیت بالاتری برخوردارند اندازه‌گیری و گزارش شده است.

همان‌طور که در جدول ۳ آمده است، با مقایسه اعداد مربوط به تیمار بهینه (دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت) با خمیرکاغذ شاهد، ماتی بدون تغییر و روشنی به اندازه دو واحد افت کرده است، درحالی‌که در مقایسه با نمونه‌هایی که در آن CMC به‌صورت افزودنی به‌کار رفته (تیمار شماره ۱۱) ماتی در حدود ۴ واحد و روشنی به میزان یک واحد افت پیدا کرده است. در سایر تیمارها نیز در مقایسه با شاهد افت روشنی مشهودتر بوده و ماتی تغییرات قابل توجهی نداشت.

جدول ۳- ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ DIP اصلاح نشده و اصلاح‌شده با CMC

شماره تیمار	تیمار	روشنی (٪)	ماتی (٪)
۱	DIP-85°C-1h	۷۸/۳۳	۸۹/۵۷
۲	DIP-85°C-1.5h	۷۹/۲۸	۸۹/۸۱
۳	DIP-85°C-2h	۷۹/۷۶	۸۹/۰۲
۴	DIP-95°C-1h	۷۵/۷۳	۸۹/۵۴
۵	DIP-95°C-1.5h	۷۳/۸۱	۸۸/۸۸
۶	DIP-95°C-2h	۷۵/۹۳	۸۹/۹۳
۷	DIP-120°C-1h	۷۶/۸۰	۹۰/۸۵
۸	DIP-120°C-1.5h	۷۵/۳۲	۹۰/۳۲
۹	DIP-120°C-2h	۷۳/۰۹	۸۸/۰۱
۱۰	خمیرکاغذ شاهد	۷۸/۸۶	۹۰/۶۵
۱۱	CMC به‌صورت افزودنی (DIP + CMC)	۷۷/۹۲	۸۶/۸۰

www.SID.ir

Archive of SID

بحث

با وجود اینکه در این مطالعه مقدار CMC اتصال یافته به الیاف به‌طور مستقیم اندازه‌گیری نشده است ولی سایر خواص اندازه‌گیری شده مثل مقاومت به کشش خمیرکاغذهای اصلاح شده نشان‌دهنده جذب CMC توسط خمیرکاغذ می‌باشد. میل ترکیبی بین CMC و سطوح سلولزی و جذب مطلوب آن به تشابه شیمیایی آن با سلولز و به هم‌بلورینگی[1] بین ماکرومولکول‌های منعطف CMC و سطوح سلولزی نسبت داده شده است (Laine and Linstrom, 2000; Kargel *et al.*, 2012). در واقع مولکول‌های به نسبت بلند CMC به‌منظور جهت‌گیری منظم و خطی با زنجیرهای سلولزی مجاور به زمان کافی نیاز دارند؛ در غیر این‌صورت به احتمال زیاد در یک حالت کم پایدار، سازمان نیافته و بی‌نظم به‌صورت جذب‌شده باقی خواهند ماند (Hubbe, 2014). با توجه به نتایج به‌دست‌آمده، به نظر می‌رسد بعضی از شرایط واکنش امکان گرفت فیزیکی و جذب مطلوب CMC را در پی داشته است.

مقدار CMC جذب شده به‌شدت به DS پلیمر CMC بستگی دارد و با افزایش DS، مقدار جذب کاهش می‌یابد. مطالعات اولیه نشان داده‌اند که در DSهای متوسط، مقدار ماندگاری بیشتری حاصل می‌شود. روندهای مشابهی نیز توسط Laine و همکاران (۲۰۰۳) گزارش شده است، هرچند اتصال CMC (DS>۰/۴) در این حالت فقط با افزودن مقادیر نسبتاً زیاد کلرید کلسیم امکان‌پذیر است و در شرایط بدون الکترولیت اتصالی اتفاق نمی‌افتد. در مورد CMC با درجه جانشینی بیشتر، به‌منظور حفاظت از دافعه بین الیاف با بار منفی و CMC از نمک استفاده می‌شود، به‌طوری‌که نزدیک شدن و اتصال CMC به سطح الیاف امکان‌پذیر می‌شود. در این مطالعه از کلرید کلسیم برای این منظور استفاده شد.

به‌طورکلی از ظرفیت نگهداری آب برای تعیین ظرفیت واکشیدگی خمیرکاغذها استفاده می‌شود. اصلاح با CMC به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای WRV خمیرکاغذ DIP را نسبت به نمونه‌های تیمار نشده بهبود بخشید. ولی برخلاف انتظار با افزایش دمای واکنش تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت نگهداری آب کاهش پیدا کرد.

افزایش در واکشیدگی با وارد کردن گروه‌های باردار بیشتر معمولاً به‌WRV بالاتر می‌انجامد (Grignon & 1980 Wistara & Young 1999 ; Scallan,). همان‌طوری‌که نتایج نشان داد جذب CMC بر روی خمیرکاغذ DIP موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب شده است. باوجوداین سایر محققان نشان داده‌اند که WRV با مقدار CMC جذب شده همبستگی ندارد و افزایش WRV را نمی‌توان فقط با افزایش بار کل الیاف توجیه کرد. به‌طور مثال در یک تحقیق انجام شده توسط Blomstedt (۲۰۰۷) در یک میزان پالایش مشخص، بیشترین WRV در مورد CMC با DS:۰/۴ و در pH: ۱۲/۴ گزارش شده است، درحالی‌که میزان جذب CMC در این شرایط دارای مقادیری کمی بوده است. نتایج مشابهی در رابطه با WRV توسط Laine و همکاران (۲۰۰۳)گزارش شده است. این پژوهشگران افزایش قابل توجه WRV را وقتی گروه‌های کربوکسیلی در سطح الیاف اصلاح‌شده با CMC به فرم –Na (شسته شده با $NaHCO_3$ ۰/۰۰۱ M) بودند، گزارش کردند. همچنین آنان نشان دادند که مقادیر WRV به‌شدت به دمای اتصال CMC بستگی دارد، دماهای بالاتر منجر به اتصال محکم‌تر CMC می‌شود که خود را با WRV کمتر خمیرکاغذ نشان می‌دهد. این پدیده در واقع دلیل اصلی افت WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با سایر شرایط دمایی ملایم‌تر می‌باشد که در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

همانطوری‌که نتایج نشان دادند افزایش گروه‌های کربوکسیلی به‌دلیل اتصال گزینشی CMC به سطوح الیاف DIP و درنتیجه افزایش WRV منجر به بهبود مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن ورق‌های دست‌ساز شد. در واقع افزایش در واکشیدگی موجب بهبود پلاستیسیته و انعطاف‌پذیری الیاف و افزایش قابلیت آنها برای تشکیل اتصالات

1- Co-crystallization

www.SID.ir

Archive of SID

گسترده‌تر در زمان شکل‌گیری ورق کاغذ می‌شود. در مورد افزایش خواص مقاومتی با وجود افت WRV الیاف تیمار شده DIP با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان گفت این رفتار احتمالاً منعکس‌کننده واکشیدگی الیاف نیست، بلکه بیشتر نشان‌دهنده نوع صورت‌بندی CMC در سطح الیاف می‌باشد. وقتی یون مخالف سدیم با کلسیم تبادل یونی برقرار می‌کند، این صورت‌بندی (حالت حجیم متشکل از حلقه‌ها و دم‌های آزاد[1]) به هم می‌ریزد و به‌عبارتی از WRV به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاسته می‌شود. باوجوداین خواص ورق تحت تأثیر این تبادل یونی قرار نگرفته که خود ثابت می‌کند آب این لایه قوام و سفتی[2] ورق یا خواص ورق را متأثر نمی‌سازد (Laine *et al.,* 2003).

تیمار خمیرکاغذها با CMC در کلیه شرایط باعث بهبود خواص مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن ورق‌های دست‌ساز شد. به‌طوری‌که بهترین شرایط تیمار برای خمیرکاغذ DIP در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه با بهبود ۳۷ درصدی در شاخص مقاومت به کشش و ۵۰ درصدی در شاخص مقاومت به ترکیدن نسبت به خمیرکاغذ شاهد (اصلاح نشده) به‌دست آمد.

منابع مورد استفاده

- Ankerfors, M., Duker, E. and Lindström, T., 2013. Topo-chemical modification of fibres by grafting of carboxymethyl cellulose in pilot scale. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 28 (1):6-14.
- Blomstedt, M., 2007. Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose: effects on fiber and sheet properties. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Helsinki University of Technology.
- Braihi, A.J., Salih, S.I., Hashem, F.A. and Jaleel Kareem Ahmed J.K., 2014. Proposed Cross-Linking Model for Carboxymethyl Cellulose /Starch Superabsorbent Polymer Blend. International Journal of Materials Science and Applications. 3(6): 363-369.
- Grignon, J. and Scallan, A.M., 1980. Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels, Journal of Appllied Polymer Science, 25(12):2829-2843.
- Hubbe, M.A., 2014. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A Review. BioResources, 9(1): 1634-1763.
- Kargl, R., Mohan, T., Bračič, M., Kulterer, M., Doliška, A., Stana-Kleinschek, K. and Ribitsch V., 2012. Adsorption of carboxymethyl cellulose on polymer surfaces: evidence of a specific interaction with cellulose. Langmuir, 28(31):11440-11447.
- Klofta, J.L. and Miler, M.L., 1994. Effect of deinking on the recycle potential of papermaking fiber. Pulp and paper Canada, 95: 41-49
- Laine, J. and Lindström, T., 2000. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 15(5): 520-526.
- Laine, J., Lindstrom, T., Bremberg, C. and Glad-Nordmark, G., 2003. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 5. Comparison of the effects of surface and bulk chemical modification and beating of pulp on paper properties. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 18 (3): 325-332.
- Laine, J., Lindstrom, T., Nordmark, G.G. and Risinger, G., 2002. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 17(1): 50-56.
- Lindström, T., Kolseth, P. and Näslund, P., 1985. The dry strengthening effect of cationic starch wet-end addition on filled papers. Symposium on "Papermaking Raw Materials". Trans. of the 8th Fund. Res. Symp., Oxford, UK, Punton, V. (ed.), Mechanical Engineering Publications Ltd: 589-611.
- Lindström, T., Wågberg, L. and Larsson, T., 2005. On the nature of joint strength in paper-A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In 13th fundamental research symposium (Vol. 1, pp. 457-562). Cambridge, UK: The Pulp and Paper Fundamental Research Society.
- Madhusudana Rao, K., Mallikarjuna, B., Krishna Rao, K.S.V., Prabhakar, M.N., Chowdoji Rao, k. and Subha, M.C.S., 2012. Preparation and characterization of pH sensitive poly (vinyl alcohol)/sodium carboxymethyl cellulose IPN microspheres for in vitro release studies of an anti-cancer drug. Polymer Bulletin, 68(7):1905-1919.

1- Loops and tails
2- Consolidation

www.SID.ir

Archive of SID

- Mešić N., 2002. Effects of some chemical additives on the delamination and physical properties of impulse-pressed paper sheets. Stockholm Fiber- och polymerteknologi . Licentiate Thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm,
- Mirshokraei, S.A., 2001. Guide to waste paper. Aeej Press. First Edition, 152p. (Translated in Persian).
- Wistara, N. and Young, R.A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper: Part1 Physical and chemical properties of pulps. Cellulose, 6(4): 291–324.
- Yan, H., Lindstrom, T. and Christiernin, M., 2006. Some ways to decrease fibre suspension flocculation and improve sheet formation. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 21(1): 36-43.

www.SID.ir

Archive of SID

Modification of deinked pulp (DIP) by CMC grafting

Z. Gholami barzoki [1], M. Azadfallah[2*], S. Izadyar[3] and M. Roohani[4]

1-M.Sc., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran
2*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran, Email: adfallah@ut.ac.ir
3-Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran
4-Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging Technology, Research Department of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, I.R. Iran

Received: Oct., 2019 Accepted: Jan., 2020

Abstract

In this research, deinked pulp (DIP) was modified with carboxymethyl cellulose (CMC) to introduce more charged groups on the surfaces of fibers which may lead to improved strength properties. Modification of the pulp was conducted at mild reaction temperature conditions of 85, 95°C and 120°C at 60 and 90 minutes, and under severe conditions of 120°C for 120 minutes in the presence of calcium chloride as electrolyte. The drainage time, water retention value (WRV), tensile strength, burst strength, brightness and opacity of CMC-modified pulps were measured and compared with corresponding values of blank (untreated) pulp and CMC-treated pulps in conventional treatment. The results indicated that tensile and burst strength of CMC-modified pulps were improved in comparison with unmodified pulps. The behavior of pulps was different in terms of optimum reaction condition. However, no significant changes were observed for optical properties of CMC-modified pulps. Water retention value of CMC-modified pulps decreased unexpectedly in some conditions.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, deinked pulp (DIP), water retention, drainage time, tensile strength, burst strength.

www.SID.ir