

## تحلیل نحوه جذب، پیکره‌بندی و عملکرد پلی‌الکترولیت کایتوزان در خمیر کاغذ با استفاده از تکنیک الیسومتری

نرگس رضانی<sup>۱</sup>، امیر خسروانی<sup>۲\*</sup> و حمیدرضا رودی<sup>۳</sup>

۱- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران، ایران، کدپستی: ۷۶۴۸۹-۴۶۴۱۷

پست الکترونیک: khosravani@modarec.ac.ir

۳- استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوریهای نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، مازندران، ایران

تاریخ دریافت: آذر ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

### چکیده

کایتوزان یکی از بیوپلیمرهایی است که دارای ویژگی‌های منحصر به فردی می‌باشد و اخیراً در کاربردهایی مانند کاغذسازی مورد توجه قرار گرفته است. این پلیمر در شرایط اسیدی محلول بوده و قابلیت اثرگذاری به‌عنوان یک پلی‌الکترولیت در شرایط کلوییدی خمیر کاغذ را داراست. در حالی که بر اساس مطالعات انجام‌شده، کارایی این پلی‌الکترولیت در بهبود قابلیت آبگیری، ماندگاری و حتی ویژگی‌های مقاومتی در شرایط قلیایی بهتر بوده است. از این رو در این تحقیق، عملکرد کایتوزان در شرایط مختلف مورد مطالعه قرار گرفت و سعی شد نتایج حاصل با استفاده از مدل ویفر سیلیکونی، تکنیک الیسومتری و برپایه تفسیر فرایند جذب سطحی و نحوه قرارگیری کایتوزان مورد بررسی قرار گیرد. به همین منظور، لیاف کرافت سفیدشده سوزنی‌برگان تا درجه روانی کانادایی ۳۰۰ میلی‌لیتر پالایش گردید و پس از افزودن کایتوزان و نیز نانوسیلیکا در pH مختلف، فاکتورهای درجه روانی و ماندگاری مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این تحقیق تأیید نمود که پلی‌الکترولیت کایتوزان به تنهایی و نیز همراه نانوسیلیکا در pH قلیایی عملکرد مناسبی را در افزایش آبگیری و ماندگاری نسبت به سایر سطوح pH از خود نشان داد. اما در آزمون درجه روانی در pH اسیدی، افزودن کایتوزان به‌همراه نانوسیلیکا موجب کاهش آبگیری گردید و در آزمون ماندگاری نرمه در pH خنثی و اسیدی اثر قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشد. در ادامه، به‌منظور تفسیر این مشاهدات و توجیه چگونگی رفتار پلی‌الکترولیت کایتوزان، داده‌های حاصل از تکنیک الیسومتری برای بررسی نحوه قرارگیری و ضخامت لایه جذب شده کایتوزان مورد بررسی قرار گرفت که نشان‌دهنده ضخامت بیشتر لایه پلیمری جذب شده در شرایط قلیایی است، بنابراین امکان تشکیل دم و ماریج گسترده‌تر در محیط و قابلیت تأثیرگذاری بیشتر فراتر از لایه دوگانه الکتریکی بوده است.

واژه‌های کلیدی: الیسومتری، پلی‌الکترولیت، کایتوزان، کلویید، جذب سطحی.

### مقدمه

این گروه‌ها درون حلال آبی تجزیه شده و یون‌های با بار مخالف را در محلول رها می‌کنند (Bhatarai, 2008). گروه‌های عاملی پلی‌الکترولیت‌ها یا باردار هستند یا در

پلی‌الکترولیت‌ها، پلیمرهایی هستند که گروه‌های عاملی آنها در محلول‌های آبی دارای قابلیت یونیزه شدن می‌باشند.

به‌منظور بررسی جذب روی سطح سلولز از تکنیک‌های مختلفی همانند AFM، Ellipsometry، SPR و Q-CMD اطلاعات مفیدی در زمینه جذب و آرایش پلیمرها بر سطح سلولز فراهم کرده‌اند (Myllytie, 2009). به‌عنوان نمونه، تکنیک الیپسومتری یک تکنیک نوری است که تغییرات در وضعیت نور پلاریزه که از سطح نمونه منعکس می‌شود یا از آن عبور می‌کند را اندازه‌گیری می‌کند. به‌عبارت دیگر، الیپسومتری بر این اساس عمل می‌کند که یک نور قطبیده به‌طور خطی با زاویه مشخص به سطح نمونه تابیده می‌شود و در بازتاب از سطح، قطبیت آن تغییر می‌کند. این روش برای تعیین ضخامت لایه‌های خیلی نازک بسیار مناسب است و می‌تواند ضخامت لایه‌ها را در حد انگستروم اندازه‌گیری کند (Mykhaylyk *et al.*, 2007). این روش می‌تواند برای اندازه‌گیری هرگونه ویژگی یک سیستم که موجب تغییر در قطبیت یک پرتو تابشی نور می‌شود، مورد استفاده قرار گیرد و این موضوع آن را برای مصارف گوناگون، روشی انعطاف‌پذیر کرده است. بنابراین کاربرد آن در چند سال اخیر به‌طور گسترده‌ای افزایش یافته است و به‌صحت بالا در اندازه‌گیری لایه‌های نازک در مقیاس انگستروم شناخته شده است (Lehman *et al.*, 2014; Poksinski, 2003).

با توجه به اینکه لیاف سلولزی در کاغذسازی حاوی بار منفی هستند، بیشتر پلیمرهای مورد توجه کاغذسازان حامل بار مثبت (کاتیونی) می‌باشند؛ در همین ارتباط، به‌دلیل افزایش روزافزون علاقه به مصرف کربوهیدرات پلیمری زیست‌تخریب‌پذیر و مشتقاتشان که از منابع تجدیدپذیر بدست می‌آیند و تمایل برای جایگزینی محصولات سنتزی با محصولات زیست‌پایه، مطالعه بر روی این پلی‌ساکاریدها نیز ضروری شده است (Nicu *et al.*, 2011; Nicu *et al.*, 2012).

کایتوزان یک آمینوپلی‌ساکارید خطی Poly- $\beta$ -(1-4)D- (glucosamine) است که از استیل‌زدایی کیتین که یک پلیمر ساختاری در پوسته‌سخت‌پوستان دریایی است، بدست می‌آید (Montiel-González *et al.*, Myllytie *et al.*, 2009; 2008). در واقع معرف کیتین با درجه استیل‌زدایی بیش از

شرایط مناسب باردار می‌شوند (Luo & Wang, 2014). جذب پلی‌الکترولیت‌ها بر روی سطوح باردار در گستره وسیعی از کاربردهای تکنیکی مانند پوشش‌دهی سطح، پایدارسازی کلویید، بسیاری از سیستم‌های بیولوژیکی و کاغذسازی از اهمیت کاربردی برخوردار است (Hubbe *et al.*, 2009; Khosravani *et al.*, 2010; Winkler & al., 2019; Cherstvy, 2013; Yusefhashemi *et al.*, 2019).

فرایند جذب و پیکره‌بندی مناسب پلی‌الکترولیت‌ها بر روی سطح، تحت تأثیر عواملی مانند نوع اجزاء یونی جدا شده، نوع حلال، pH، غلظت نمک‌ها و چگالی بار می‌باشد. عواملی مانند تخلخل و ناهمواری‌های سطحی نیز می‌توانند بر میزان جذب پلی‌الکترولیت اثر بگذارند (Cao & Bachman, 2013; Horvath *et al.*, 2006; Samoshina *et al.*, 2005). پلی‌الکترولیت‌های مختلفی برای بهبود کیفیت کاغذ نهایی و عملکرد فرایند به خمیرکاغذ افزوده می‌شوند و اساس عملکرد این پلی‌الکترولیت‌ها، جذب و پیکره‌بندی مناسب آنها بر روی سطح لیاف، نرمه‌ها و پرکننده‌ها می‌باشد (Hubbe & Wang, 2002). جذب پلیمرها روی سطح سلولز توسط محققان بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است (Van de Steeg *et al.*, 1992; Wagberg, 2000; Wagberg & Huggland, 2001). همچنین جذب پلی‌الکترولیت‌ها روی سطوح با بار مخالف نیز در گذشته مورد مطالعه قرار گرفته است، اگرچه به‌دلیل محدودیت‌های تحقیق بیشتر مطالعات صرف پلیمرهایی شد که بار خطی نسبتاً ضعیفی را حمل می‌کنند. زیرا استفاده از زنجیره‌های پلیمر باردار با بار کم موجب جذب توده زیادی می‌شود که در اندازه‌گیری راحت‌تر است و پلیمرهای دارای گروه‌های تیتراسیون تمایل دارند تا حدی که بار سطح خنثی شود جذب سطح شوند. پلی‌الکترولیت‌های با چگالی بار بالا به دلیل توانایی جاذبه بالایی که با سطح دارند لایه نازک‌تری روی سطح تشکیل می‌دهند که اندازه‌گیری را مشکل می‌کند (Xie *et al.*, 2016). در حال حاضر هنوز روشی که قابلیت اندازه‌گیری یا بررسی مستقیم آرایش و ساختار پلیمر جذب شده را روی سطح سلولز در آب داشته باشد وجود ندارد و به‌جای آن

pH اسیدی به کار برده می‌شود. در زمینه کاربرد کایتوزان به عنوان یک افزودنی پایانه تر در کاغذسازی نیز تاکنون پژوهش‌های مختلفی انجام شده است و اشاره‌هایی در این پژوهش‌ها به اثرهای برخی عوامل مانند pH، درجه استیل-زدایی کایتوزان و وزن مولکولی بر عملکرد آن در پایانه تر کاغذسازی شده است (Amiri et al., 2019; Sabazodkhiz et al., 2017)؛ اما چرایی این تغییرات و ارتباط آن با نحوه جذب کایتوزان بر روی سطح سلولز تاکنون مورد بررسی قرار نگرفته است. از این رو آنچه که در این تحقیق مدنظر است بررسی فرایند جذب و نحوه فرارگیری پلی‌الکترولیت کایتوزان در pHهای مختلف بر روی سطح سلولز به کمک مدل ویفر سیلیکونی اکسید شده، برای بررسی اثرگذاری آن بر عملکرد ماندگاری و آبگیری کایتوزان و همچنین بر عملکرد نانوسیلیکا - کایتوزان در خمیر کاغذ می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد

الیاف مورد استفاده در این تحقیق، خمیر کاغذ کرافت رنگبری شده سوزنی‌برگان (وارداتی) بود که توسط کارخانه چوب و کاغذ مازندران تأمین گردید. در این تحقیق از کایتوزان با وزن مولکولی کم (LMW)، متوسط (MMW) و زیاد (HMW) با درجه استیل‌زدایی حداقل ۷۵ درصد ساخت شرکت سیگما آلدریج استفاده شد.

۷۰ درصد است که کیفیت آن وابسته به ویژگی‌هایی مانند میزان خلوص، درجه استیل‌زدایی (۷۰ تا ۹۵ درصد)، وزن مولکولی (در محدوده بین ۱۰۰-۱۲۰۰ کیلودالتون) و درصد بلورینگی می‌باشد (Kumar, 2000). این پلی‌ساکارید یک ماده طبیعی، تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط‌زیست بوده و برخلاف کیتین که غیرمحلول است، وجود گروه‌های آمینی آزاد در طول زنجیره کایتوزان این ماکرومولکول را قادر می‌سازد تا در حلال‌های اسیدی رقیق حل شود (Myllytie et al., 2009). انحلال‌پذیری کایتوزان از طریق پروتون‌دار شدن  $NH_2$  در موقعیت  $X_2$  واحدهای تکراری گلوکز آمین امکان‌پذیر می‌شود که بدین ترتیب این پلی‌ساکارید به یک پلی‌الکترولیت در سیستم اسیدی و تنها پلی‌ساکارید دارای بار کاتیونی با چگالی بالا تبدیل می‌شود و دارای کاربردهای زیادی در پزشکی، صنایع دارویی و غذایی است و همچنین می‌تواند یک افزودنی بالقوه در صنایع کاغذسازی و شیمی پایانه تر باشد (Luo & Wang, 2014). همانطور که پیش از این به آن اشاره شد، کایتوزان پلیمری با چگالی بار بالا، دارای خواص مطلوب برای کاربرد در صنعت کاغذسازی و البته محلول در شرایط اسیدی می‌باشد. کاربردهای زیادی که کایتوزان در صنایع مختلف یافته به دلیل حلالیت آن در pH اسیدی بوده است و در صنعت کاغذسازی نیز با توجه به اینکه کایتوزان در محلول‌های اسیدی رقیق محلول است، به عنوان یک دلمه‌ساز در عمل تصفیه پساب در

جدول ۱- ویژگی‌های کایتوزان‌های مصرفی

وزن مولکولی کایتوزان (کیلودالتون)	گرانروی (c.P., ۲۴ °C)	درجه استیل‌زدایی (درصد)	وزن مولکولی کایتوزان
۱۱۰۰	۸۰۰-۲۰۰۰	۷۵-۸۵	زیاد (HMW)
۴۰۰-۶۰۰	۲۰۰-۸۰۰	۷۵-۸۵	متوسط (MMW)
۱۰۰-۱۲۰	۲۰-۳۰۰	۷۵-۸۵	کم (LMW)

اسیدی و بازی به ترتیب از اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم رقیق ۰/۱ نرمال استفاده گردید.

کایتوزان در این تحقیق در سه سطح pH، ۵، ۷ و ۹ در خمیر کاغذ افزوده شد. به منظور تنظیم pH در محدوده‌های

ذرات ریز و نرمه‌ها توسط دستگاه DDJ ساخت شرکت Paper Chemistry Laboratory INC انجام شد.

### آماده‌سازی ویفر سیلیکونی و الیپسومتری

روش الیپسومتری یکی از پرکاربردترین روش‌ها در زمینه مطالعه بر روی جذب سطحی و اندازه‌گیری ضخامت لایه جذب شده پلی‌الکترولیت‌ها می‌باشد و در آن از ویفر سیلیکونی به‌عنوان سطح بستر استفاده می‌شود. در این تحقیق از ویفر سیلیکونی یکرو پولیش (قطر ۱۰ سانتیمتری، ضخامت ۴۳۰ میکرون) استفاده گردید. به‌همین منظور ویفر خام سیلیکونی با دستگاه Scribber ساخت شرکت ATV GmbH به ابعاد تقریبی  $1/5 \times 1/5$  cm برش داده شد. سپس برای اکسیداسیون سطح ویفر، قطعات بریده شده در کوره الکتريکی به مدت سه ساعت در درجه حرارت  $3000^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. قبل از استفاده، ویفرها با توالی آب‌مقطر، استن، آب‌مقطر و سود شستشو داده شد. شستشوی نهایی با سود، سطحی کاملاً مرطوب (SiOH) بر روی سطح نمونه‌های ویفر ایجاد نمود و ضخامت لایه اکسید تشکیل شده توسط دستگاه الیپسومتری Ellipsometry SE800 (ساخت شرکت SENTECH Instruments GmbH کشور آلمان) اندازه‌گیری شد.

سپس عمل لایه نشانی بر روی مدل سیلیکونی با استفاده از کایتوزان با وزن مولکولی کم، متوسط و زیاد در سه سطح pH اسیدی، خنثی و قلیایی انجام و ضخامت آنها اندازه‌گیری شد. همچنین برای بررسی ضخامت پلی‌الکترولیت کایتوزان در سه سطح pH مختلف از کایتوزان با وزن مولکولی متوسط استفاده گردید. کلیه فرایندها لایه نشانی مشابه فرایند و مراحل اضافه کردن مواد افزودنی به خمیر کاغذ و با همان توالی انجام شد. همچنین تفاوت ضخامت لایه جذب شده کایتوزان در سه هدایت الکتریکی مختلف نیز مورد بررسی قرار گرفت.

### تحلیل آماری

در این تحقیق از طرح آماری کاملاً تصادفی متعادل تحت آزمون فاکتوریل ( $2 \times 3$ ) استفاده شد و پس از معنی‌دار بودن

نانوسیلیکای آبیونی مورد استفاده، با کد تجاری NP320 از شرکت EKA Paper Chemicals، به صورت کلویید بی‌رنگ با محتوای مواد جامد ۸/۵ درصد، گرانروی ۱۵ سانتی بوآز و سطح ویژه ۸۵۰ مترمربع بر گرم بوده است.

### تنظیم هدایت الکتریکی

در این تحقیق، در مراحل مختلف فراوری الیاف، اعم از خمیرسازی، پالایش و سایر مراحل از آب‌مقطر استفاده شد. به‌نحوی که هدایت الکتریکی خمیر کاغذ نهایی در شرایط مختلف خنثی، اسیدی و قلیایی توسط نمک کلرید کلسیم در مقدار  $200 \mu\text{S}/\text{cm}$  تنظیم گردید. تنها در بخش مربوط به الیپسومتری، به‌منظور بررسی اثر هدایت الکتریکی، تنظیم هدایت الکتریکی با استفاده از نمک NaCl انجام شد و بعد ویفر سیلیکونی در داخل محلول قرار گرفت و مواد افزودنی مورد نظر مشابه مراحل افزوده شدن به خمیر کاغذ، در این آزمون نیز اضافه شد.

### آماده‌سازی مواد شیمیایی و خمیر کاغذ

ورق خمیر کاغذ خشک (الیاف بلند سفید شده وارداتی) به قطعات  $2 \times 2$  سانتیمتر قطعه قطعه شده و به مدت ۴۸ ساعت در آب‌مقطر خیس شد. سپس فرایند پراکنده‌سازی توسط دستگاه Valley Beater آزمایشگاهی طبق استاندارد TAPPI T200 sp-96 به مدت ۳۰ دقیقه انجام شده و با انجام پالایش، درجه روانی خمیر کاغذ به ۳۰۰ میلی‌لیتر بر اساس درجه روانی کانادایی (CSF) رسید (TAPPI T227 om-99). سپس به‌منظور اختلاط مواد شیمیایی، ابتدا کایتوزان (به مقدار ۱ درصد بر پایه وزن خشک الیاف) اضافه شده و بعد از گذشت یک دقیقه در صورت استفاده از نانوسیلیکا در دور همزن ۸۰۰ دور در دقیقه نانوذرات (به مقدار ۰/۱ درصد وزن خشک الیاف) اضافه گردید. همچنین برای انجام آزمایش‌ها در این تحقیق، اندازه‌گیری درجه روانی خمیر کاغذ بر اساس درجه روانی استاندارد کانادایی (CSF) طبق دستورالعمل TAPPI T227 om-99 و اندازه‌گیری ماندگاری

درجه روانی خمیرکاغذ در شکل ۱ نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در نمونه شاهد با افزایش pH خمیرکاغذ، درجه روانی کاهش یافته است، در حالی که در مورد خمیرکاغذهای حاوی کایتوزان و نیز کایتوزان-نانوسیلیکا، افزایش pH خمیرکاغذ باعث افزایش درجه روانی و سهولت بیشتر آبگیری از خمیرکاغذ شده است. به عنوان نمونه افزودن کایتوزان-نانوسیلیکا در pH: ۵ منجر به کاهش درجه روانی نسبت به شاهد شده است، در حالی که در pH: ۹ با افزودن کایتوزان-نانوسیلیکا، درجه روانی خمیرکاغذ نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است (Sabazudkhiz et al., 2017). اما این تغییرات در pH: ۷ کمتر بوده است.

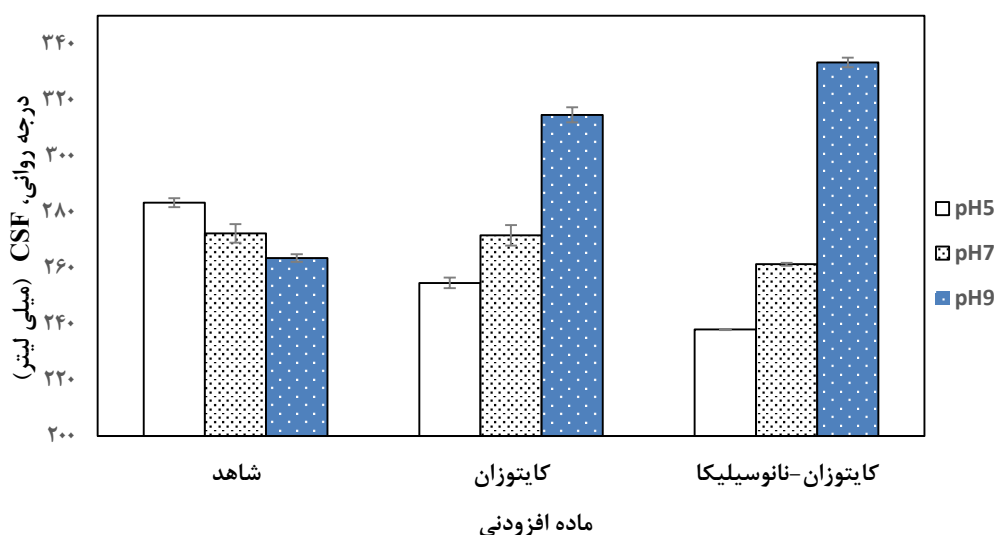
اختلافها در آنالیز واریانس، به منظور مقایسه میانگینها از آزمون چند دامنه دانکن استفاده گردید.

## نتایج

نتایج حاصل از آنالیز واریانس اثر فاکتورها (مواد افزودنی و تغییرات pH) بر درجه روانی خمیرکاغذ در جدول ۲ آمده است. همانطور که در این جدول مشاهده می‌شود اثر افزودن کایتوزان، اثر تغییرات pH و نیز اثر متقابل آنها بر درجه روانی خمیرکاغذ در سطح اعتماد ۹۹ درصد معنی دار بوده است. نتایج حاصل از بررسی اثر پلی‌الکترولیت کایتوزان به تنهایی در شرایط متفاوت pH و نیز به همراه نانوسیلیکا بر

جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس اثر فاکتورها بر درجه روانی خمیرکاغذ

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	احتمال
تیمار	۸	۲۵۶۷۵/۹۸۷	۳۲۰۹	۴۳/۶۲۶	۰/۰۰۰
pH	۲	۸۸۹۷/۵۳۹	۴۴۴۷/۷۶۹	۶۰/۴۷۱	۰/۰۰۰
ماده افزودنی	۲	۲۳۴۵/۴۸۹	۱۱۷۲/۷۴۴	۱۵/۹۴۱	۰/۰۰۰
اثر متقابل	۴	۱۲۹۲۸/۷۰۷	۳۲۳۲/۱۷۷	۴۳/۹۳۴	۰/۰۰۰
خطای آزمایشی	۱۸	۱۲۵۰/۶۶۷			
خطای کل	۲۶	۱۹۶۳۰۴۳/۰۰۰			



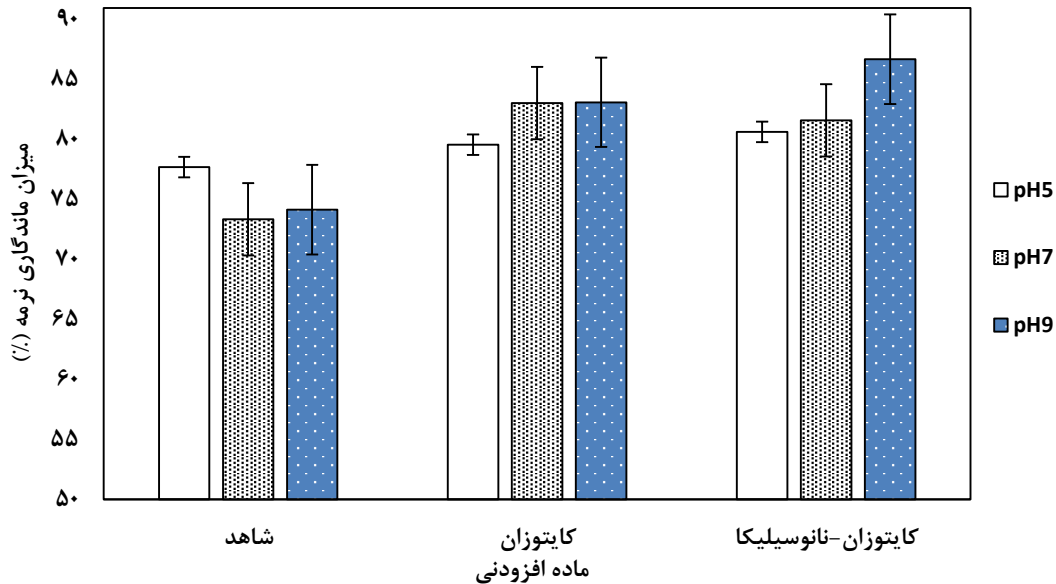
شکل ۱- بررسی مقایسه‌ای اثر مواد افزودنی و pH بر درجه روانی خمیرکاغذ

معنی داری از نظر عملکرد کایتوزان و کایتوزان-نانوسیلیکا در افزایش ماندگاری نرمه مشاهده نشده و فقط تیمار مواد افزودنی اثر معنی داری داشته است. شکل ۲ اثر ماده افزودنی در شرایط متفاوت pH بر درصد ماندگاری ذرات ریز در خمیرکاغذ با استفاده از دستگاه DDJ را نشان می‌دهد.

اما در مورد درصد ماندگاری، نتایج حاصل از آنالیز واریانس اثر متغیرها بر درصد ماندگاری نرمه حکایت از معنی دار بودن اثر تیمارها (فاکتور ماده افزودنی) داشته است (جدول ۳). جدول ۳ تأیید می‌نماید که اثر فاکتور pH و همچنین اثر متقابل کایتوزان و pH بر درصد ماندگاری معنی دار نبوده است. به عبارت دیگر، بین pH های مختلف تفاوت

جدول ۳- نتایج آنالیز واریانس اثر فاکتورها بر درصد ماندگاری ذرات ریز

منبع تغییرات	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F	احتمال
تیمار	۸	۴۵۲/۹۹۳۳	۵۶/۶۲۴	۴/۰۶۶	۰/۰۰۶
pH	۲	۲۴/۰۰۲۲۲	۱۲/۰۰۱	۰/۸۶۲	۰/۴۳۹
ماده افزودنی	۲	۳۳۲/۳۰۸۹	۱۶۶/۱۵۴	۱۱/۹۳۲	۰/۰۰۱
اثر متقابل	۴	۹۶/۶۸۲۲۲	۲۴/۱۷۱	۱/۷۳۶	۰/۱۸۶
خطای آزمایشی	۱۸	۲۵۰/۶۵۳۳	۱۳/۹۲۵		
خطای کل	۲۷	۷۰۳/۶۴۶۷			



شکل ۲- اثر مواد افزودنی و pH بر درصد ماندگاری ذرات ریز (در DDJ)

سیلیکای آنیونی از طریق تشکیل دلمه به ویژه در شرایط قلیایی، قابلیت افزایش ماندگاری را پیدا کرده‌اند. هرچند در

همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، افزودن پلی‌الکترولیت کایتوزان به تنهایی و همچنین به همراه نانوذرات

عملکرد آنهاست. بر همین اساس و به منظور مطالعه نحوه جذب کایتوزان در شرایط مختلف pH و در نهایت بررسی اثر آن بر کارایی این پلی الکترولیت در پایانه تر، ضخامت لایه کایتوزان جذب شده مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۴، خلاصه داده‌های الیپسومتری را در شرایط مختلف و در سه جهت تابش پرتو راست، وسط و چپ نشان می‌دهد.

برخی شرایط (به ویژه تغییرات pH)، افزایش ماندگاری رخ داده ناچیز بوده و نیز در مقابل مقدار عددی خطای آزمایشی به اندازه‌ای بوده است که از نظر آماری تفاوت معنی‌داری ایجاد نشده است. اما یکی از مهمترین پارامترهایی که در بررسی عملکرد و تعامل پلی الکترولیت‌ها و الیاف سلولز می‌توان مورد توجه قرار داد، نحوه قرارگیری پلی الکترولیت‌ها بر روی سطح و در نتیجه

جدول ۴- نتایج ضخامت‌سنجی لایه پلی الکترولیت جذب شده به روش الیپسومتری

ضخامت (nm)			شرایط	لایه
چپ	وسط	راست		
۷۴/۰۴	۷۳/۲۰	۷۱/۸۸	-	SiO <sub>2</sub>
۶/۷۰	۴/۸۱	۱/۲۳	pH ۵/۰۳	کایتوزان
۱۳/۱۹	۱۰/۰۳	۳/۳۷	pH ۶/۷۰	کایتوزان
۳۶/۳۹	۳۵/۸۹	۳۴/۳۰	pH ۸/۳۰	کایتوزان
۲/۲۱	۶/۶۴	۶/۰۹	EC ۲۵۰	کایتوزان
۴/۷۸	۳/۵۱	۲/۲۵	EC ۱۰۰۰	کایتوزان
۵/۱۸	۱/۰۹	۱/۵۱	EC ۲۰۰۰	کایتوزان
۶/۸۷	۵/۷۹	۲/۲۴	MMW	کایتوزان
۶/۱۰	۴/۰۴	۲/۹۲	LMW	کایتوزان
۸/۱۲	۹/۶۱	۶/۷۰	HMW	کایتوزان

لایه جذب شده کایتوزان به دست آمده است. از سوی دیگر، اثر افزایش وزن مولکولی و به عبارت دیگر طول زنجیره مولکولی نیز مورد بررسی قرار گرفته است که مشاهده شد. البته ضخامت لایه تشکیل شده کایتوزان با وزن مولکولی زیاد بر روی سطح ویفر سیلیکونی بیشتر از کایتوزان‌های با وزن مولکولی پایین و متوسط بوده است (جدول ۴).

از مقایسه ضخامت پلی الکترولیت کایتوزان در سه سطح pH اسیدی، خنثی و قلیایی مشخص است که کایتوزان در pH قلیایی دارای ضخامت بیشتری بر روی سطح نسبت به pH خنثی و اسیدی بوده است (جدول ۴). همچنین این جدول مشخص می‌نماید در اثر افزایش هدایت الکتریکی در سه سطح هدایت الکتریکی (EC): ۲۵۰، ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰  $\mu\text{S}/\text{cm}$  کاهش جزئی در ضخامت

شرایط قلیایی بسیار قابل توجه است، به طوری که ضخامت لایه جذب شده به حدود ۱۰۰ نانومتر افزایش یافته است (جدول ۵).

اما داده‌های الیسومتری مندرج در جدول ۵ نشان می‌دهد که با افزودن نانوسیلیکا، ضخامت لایه پلیمری جذب شده تا حدی افزایش یافته است که این افزایش ضخامت در مورد

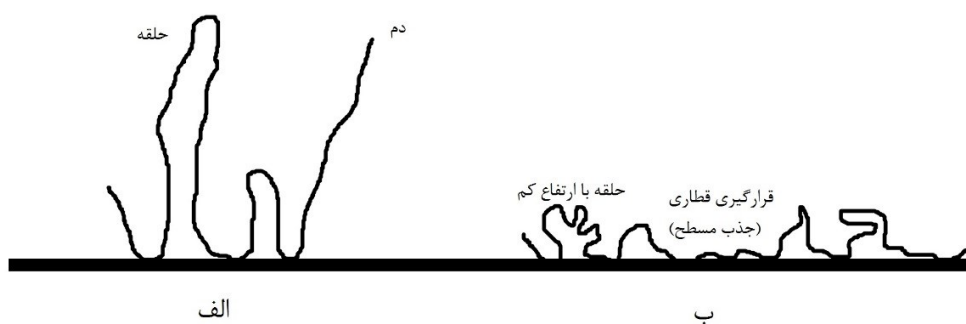
جدول ۵- نتایج ضخامت‌سنجی لایه پلی‌الکترولیت کایتوزان جذب شده پس از افزودن نانوسیلیکا (a و b داده‌های مربوط به دو تکرار مجزا را نشان می‌دهند)

ضخامت لایه جذب شده (nm)		pH
b	a	
۴/۵۷	۵/۸۴	۵/۰۸
۱۹/۵۰	۲۲/۷۲	۶/۷۰
۱۰۰/۷۹	۱۰۰/۴۱	۸/۳۰

از شرایط دانست (شکل ۳). زیرا نحوه جذب سطحی و آرایش پلی‌الکترولیت می‌تواند اثر قابل مشاهده‌ای بر عملکرد پلی‌الکترولیت داشته باشد. جذب پلی‌الکترولیت‌ها بر روی سطح، بصورتی که بتوانند دم، حلقه و زنجیره‌ای گسترده‌ای داخل محیط کلوییدی ایجاد کنند (ضخامت بیشتر لایه جذب شده فراتر از لایه دوگانه یونی)، می‌تواند باعث ایجاد قابلیت مناسب‌تر و احتمال بیشتر برای ایجاد پل و تشکیل دلمه نماید (Hubbe, 2005).

### بحث

در مورد نتایج شکل ۱ (درجه روانی خمیرکاغذ به عنوان معیاری از قابلیت آبگیری)، می‌توان بیان کرد از آنجایی که قابلیت آبگیری تحت تأثیر مستقیم وضعیت تشکیل فلاک الیاف می‌باشد، نتایج حاصل شده را می‌توان ناشی از نحوه قرارگیری کایتوزان بر روی سطح الیاف سلولزی (تشکیل دم<sup>۱</sup>، حلقه<sup>۲</sup> و یا جذب با آرایش مسطح قطاری<sup>۳</sup>)، میزان کایتوزان جذب‌شده بر سطح و نحوه تشکیل دلمه در هریک



شکل ۳- ارتباط نحوه قرارگیری پلی‌الکترولیت بر روی سطح با ضخامت پلی‌الکترولیت جذب شده: الف- جذب همراه با دم، حلقه و زنجیره گسترده در محیط کلوییدی، ب- جذب مسطح (قطاری) بر روی سطح

- 1-Tail
- 2-Loop
- 3-Train



بوسیله پیوندهای الکتروستاتیک، هیدروژنی، کووالانسی و واندروالسی با گروه‌های کربوکسیل و کربونیل الیاف بوده (Laleg & Pikulik, 1990) و با توجه به چگالی بار زیاد کایتوزان در این شرایط، جذب الکتروستاتیک آن بر روی سطح الیاف نیز بصورت قطاری خواهد بود. یعنی پلی‌الکترولیت کایتوزان بر روی سطح الیاف، احتمالاً دارای آرایش کاملاً تخت می‌باشد که از جذب پلیمرهای بیشتر جلوگیری می‌کند و به این دلیل بخشی از کایتوزان به صورت محلول در سوسپانسیون الیاف باقی مانده و جذب سطح الیاف نمی‌شود.

اگرچه علاوه بر آن احتمال می‌رود که مدت زمان اختلاط هم عامل تعیین‌کننده‌ای در جذب مناسب پلی‌الکترولیت بر سطح الیاف باشد و با افزایش مدت زمان اختلاط، میزان جذب افزایش یابد. اما در هر صورت بر اساس مطالعات (Laleg & Pikulik, 1990) حتی پس از مدت زمان اختلاط یک ساعت نیز مقداری کایتوزان محلول و جذب نشده در سوسپانسیون باقی می‌ماند که غلظت سوسپانسیون الیاف را بالا برده و می‌تواند باعث کاهش قابلیت آبگیری گردد. از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در اثر جذب کمتر کایتوزان، آن هم بصورت تخت بر روی سطح الیاف، نانوسیلیکا نتوانسته است اثر مثبتی بر تشکیل دلمه‌های ریز و در نتیجه افزایش آبگیری داشته باشد.

علاوه بر این، بخشی از پلیمر آبدوست کایتوزان، جذب سطح الیاف نشده و به صورت محلول در سوسپانسیون باقی می‌ماند، از این رو در نتیجه احتمالاً این مسئله عامل کاهش درجه روانی خمیر کاغذ نسبت به نمونه شاهد در حالت اسیدی گردیده است. بررسی صحت این ادعا و مطالعه نحوه قرارگیری و ضخامت لایه جذب شده کایتوزان توسط تکنیک الیوسومتری متعاقباً مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در جدول ۵ گزارش گردید، در شرایط قلیایی، کایتوزان و نانوسیلیکا با یکدیگر تعامل مؤثرتری داشته و ضخامت لایه جذب شده بر روی مدل ویفر سیلیکونی به حدود ۱۰۰ نانومتر رسیده است که آرایش دم و حلقه کایتوزان و تعامل نانوسیلیکا با کایتوزان (احتمالاً از طریق تئوری semi-reversible

به عنوان نمونه، می‌توان اثر pH بر کارایی پلی‌الکترولیت کایتوزان (به ویژه در مورد درجه روانی) را مرتبط با اثر افزایش pH بر ضخامت لایه جذب شده از ۶-۴ نانومتر به حدود ۳۵ نانومتر مرتبط دانست (جدول ۴). به بیان دیگر، در شرایط کلوییدی در درون خمیر کاغذ، کایتوزان پلی‌الکترولیتی است که بار یونی آن وابسته به pH می‌باشد و با افزایش pH میزان انحلال و نیز بار آن کاهش می‌یابد. در اثر کاهش چگالی بار پلی‌الکترولیت، نحوه قرارگیری آن بجای آرایش مسطح قطاری بصورت آرایش دم و حلقه با قابلیت مناسب تر و احتمال بیشتر برای ایجاد پل و تشکیل دلمه خواهد بود. در حالی که در آرایش مسطح قطاری، میزان پلی‌الکترولیت قابل جذب نیز در شرایط برابر کمتر می‌باشد.

بر همین اساس همانطور که انتظار می‌رفت، بیشترین میزان درجه روانی و نیز درصد ماندگاری در تیمار کایتوزان- نانوسیلیکا مشاهده گردید و عملکرد کایتوزان در pH قلیایی در حضور نانوسیلیکا بهبود قابل توجهی یافت که می‌توان علت را به تعامل نانوذرات با پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی جذب شده بر روی سطح الیاف و در نتیجه تشکیل فلاک‌های پلی‌الکترولیت کایتوزان با نانوسیلیکا و ذرات سوسپانسیون خمیر کاغذ (الیاف، نرمه‌ها و پرکننده‌ها) نسبت داد (Sabazudkhiz et al., 2017) که با تشکیل دلمه منجر به افزایش ماندگاری و قابلیت آبگیری از خمیر کاغذ شده است. در حالی که در pH: ۵ با افزودن کایتوزان و کایتوزان- نانوسیلیکا به ترتیب میزان آبگیری از سیستم به طور نزولی کاهش یافته است که این مورد بصورت مشابهی در تحقیقات گوناگون با شرایط متفاوت تأیید شده است (Amiri et al., 2019; Laleg & Pikulik, 1990; Sabazudkhiz et al., 2017).

بر اساس مشاهدات این محققان در بررسی علت این پدیده، می‌توان بیان کرد که بنظر می‌رسد بر خلاف pH قلیایی که حلالیت کایتوزان کاهش می‌یابد و عمل جذب بر روی سطح سلولز در واقع تا حدی به صورت رسوبی است، در pH اسیدی، کایتوزان بیشتر بصورت محلول بوده، بنابراین قرارگیری زنجیره‌های پلی‌الکترولیتی آن بر روی سطح الیاف

- Nepal Journal of Science and Technology, 9: 163-170.
- Cao, Q. and Bachmann, M., 2013. Polyelectrolyte adsorption on an oppositely charged spherical polyelectrolyte brush. *Soft Matter*, 9(20): 5087-5098.
- Hubbe, M.A., 2005. Microparticle programs for drainage and retention: 1-36. In: Rodriguez, J.M., (Ed.). *Micro and Nanoparticles in Papermaking*. TAPPI Press, Atlanta, 197p.
- Hubbe, M.A., Nanko, H. and McNeal, M.R., 2009. Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions: A review. *BioResources*, 4(2): 850-906.
- Horvath, A.E., Lindström, T. and Laine, J., 2006. On the indirect polyelectrolyte titration of cellulosic fibers. Conditions for charge stoichiometry and comparison with ESCA. *Langmuir*, 22(2): 824-830.
- Khosravani, A., Latibari, A.J., Mirshokraei, S.A., Rahmaninia, M. and Mohammad Nazhad, M., 2010. Studying the effect of cationic starch-anionic nanosilica system on retention and drainage. *BioResources*, 5(2): 939-950.
- Kumar, M.N.R., 2000. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*, 46(1): 1-27.
- Laleg, M. and Pikulik, I.I., 1992. Strengthening of mechanical pulp webs by chitosan. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 199(4): 174-180.
- Lehmann, D., Seidel, F. and Zahn, D.R., 2014. Thin films with high surface roughness: thickness and dielectric function analysis using spectroscopic ellipsometry. *SpringerPlus*, 3: 82. doi: 10.1186/2193-1801-3-82
- Luo, Y. and Wang, Q., 2014. Recent development of chitosan-based polyelectrolyte complexes with natural polysaccharides for drug delivery. *International Journal of Biological Macromolecules*, 64: 353-367.
- Montiel-González, Z., Luna-Bárceñas, G. and Mendoza-Galván, A., 2008. Thermal behaviour of chitosan and chitin thin films studied by spectroscopic ellipsometry. *Physica Status Solidi (c)*, 5(5): 1434-1437.
- Mykhaylyk, T.A., Dmitruk, N.L., Evans, S.D., Hamley, I.W. and Henderson, J.R., 2007. Comparative characterisation by atomic force microscopy and ellipsometry of soft and solid thin films. *Surface and Interface Analysis*, 39(7): 575-581.
- Myllytie, P., Salmi, J. and Laine, J., 2009. The influence of pH on the adsorption and interaction of chitosan with cellulose. *BioResources*, 4(4): 1647-1662.
- Nicu, R., Bobu, E. and Desbrieres, J., 2011. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking

(bridging) را نشان می‌دهد.

همچنین بر اساس نتایج بدست‌آمده توسط Amiri و همکاران (۲۰۱۹)، وزن مولکولی پلیمر طبیعی کایتوزان نیز در نحوه اثرگذاری این ماده افزودنی اثر قابل توجهی می‌تواند داشته باشد. وزن مولکولی پلیمر و توانایی آن در نفوذ به خلل و فرج سطح الیاف یکی از عوامل مؤثر در نحوه جذب و اثرگذاری آن می‌باشد. به بیان دیگر، پلیمرهای با وزن زیاد امکان نفوذ به درون منافذ را ندارند، از این رو احتمال دارد به دلیل قرارگیری مسطح روی سطح الیاف، مانع جذب بیشتر پلی‌الکترولیت‌ها گردد. در حالی که پلی‌الکترولیت‌های با وزن مولکولی کمتر، قابلیت نفوذ در خلل و فرج سطح الیاف را دارند، در نتیجه با قابلیت جذب بیشتر، خنثی‌سازی بهتر سطح الیاف را تا حدی پیدا می‌کنند. داده‌های جدول ۴، ضخامت لایه جذب شده را در اثر تغییر وزن مولکولی نیز تأیید نمودند، به نحوی که در شرایط یکسان، ضخامت کایتوزان با وزن مولکولی زیاد نسبت به کایتوزان وزن مولکولی کم، بیشتر بوده است.

در نهایت میزان هدایت الکتریکی خمیرکاغذ عامل تأثیرگذار دیگری بر آرایش پلی‌الکترولیت جذب شده می‌باشد، به نحوی که انتظار می‌رود در اثر افزایش قابل توجه هدایت الکتریکی در خمیرکاغذ (به‌ویژه بیش از  $\mu\text{S}/\text{cm}$  ۱۵۰۰)، ضخامت لایه جذب شده کاهش یابد که داده‌های مربوطه در جدول ۴ تأییدکننده این موضوع بودند.

بنابراین در مجموع همانطور که تشریح گردید، می‌توان عملکرد کایتوزان در خمیرکاغذ را با جذب و پیکره‌بندی این پلی‌الکترولیت در خمیرکاغذ مرتبط دانست، به طوری که داده‌های الیوسومتری نیز در هر مورد این موضوع را تأیید نمودند.

### منابع مورد استفاده

- Amiri, E., Rahmaninia, M. and Khosravani, A., 2019. Effect of chitosan molecular weight on the performance of chitosan-silica nanoparticle system in recycled pulp. *BioResources*, 14(4): 7687-7701.
- Bhattacharai, A., 2008. Electrical conductivity of a semidilute polyelectrolyte in mixed solvent media.

- 8(10): 2538-2546.
- Wagberg, L., 2000. Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres-A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5): 586-597.
  - Wågberg, L. and Hägglund, R., 2001. Kinetics of polyelectrolyte adsorption on cellulosic fibers. *Langmuir*, 17(4): 1096-1103.
  - Wang, F. and Hubbe, M.A., 2002. Charge properties of fibers in the paper mill environment. 1. Effect of electrical conductivity. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(10): 347-353.
  - Winkler, R.G. and Cherstvy, A.G., 2013. Strong and Weak Polyelectrolyte Adsorption onto Oppositely Charged Curved Surfaces: 1-56. In: Müller M., (Ed.). *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State I*. Springer Berlin Heidelberg.
  - Xie, F., Lu, H., Nylander, T., Wagberg, L. and Forsman, J., 2016. Theoretical and experimental investigations of polyelectrolyte adsorption dependence on molecular weight. *Langmuir*, 32(23): 5721-5730.
  - Yousefhashemi, S.M., Khosravani, A., Yousefi, H., 2019. Isolation of lignocellulose nanofiber from recycled old corrugated container and its interaction with cationic starch-nanosilica combination to make paperboard. *Cellulose*, 26: 7207-7221.
  - systems. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1): 105-111.
  - Nicu, R., Bobu, E., Miranda, R. and Blanco, A., 2012. Flocculation efficiency of chitosan for papermaking applications. *BioResources*, 8(1): 768-784.
  - Poksinski, M. and Arwin, H., 2003. In situ monitoring of metal surfaces exposed to milk using total internal reflection ellipsometry. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 94(3): 247-252.
  - Sabazoodkhiz, R., Rahmaninia M. and Ramezani, O., 2017. Interaction of chitosan biopolymer with silica nano-particle as a novel retention/drainage and reinforcement aid in recycled cellulosic fibers, *Cellulose*, 24: 3433-3444.
  - Samoshina, Y., Nylander, T., Shubin, V., Bauer, R. and Eskilsson, K., 2005. Equilibrium aspects of polycation adsorption on silica surface: how the adsorbed layer responds to changes in bulk solution. *Langmuir*, 21(13): 5872-5881.
  - TAPPI T 205 om-88, 2002. Forming handsheets for physical tests of pulp. TAPPI Press, Atlanta.
  - TAPPI T 227 om-04, 2002. Freeness of pulp (Canadian standard method). TAPPI Press, Atlanta.
  - Van de Steeg, H.G., Cohen Stuart, M.A., De Keizer, A. and Bijsterbosch, B.H., 1992. Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces. *Langmuir*,

## Investigation on adsorption, configuration and performance of chitosan polyelectrolyte in pulp slurry by ellipsometry technique

N. Ramezani<sup>1</sup>, A. Khosravani<sup>2\*</sup> and H. Rudi<sup>3</sup>

1- MSc, Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modarres University, Noor, Mazandaran, Iran.

2\*- Corresponding Author, Assistant Professor, Wood and Paper Science and Technology Department, Natural Resources Faculty, Tarbiat Modarres University, Noor, Mazandaran, Iran, 46417-76489, E-mail: [khosravani@modarec.ac.ir](mailto:khosravani@modarec.ac.ir)

3- Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran.

Received: Dec., 2019

Accepted: Jan., 2020

### Abstract

Chitosan is one of the biopolymers which possesses unique properties and has been recently considered in various applications such as paper-making. This polymer is soluble in acidic conditions and has the potential to act as a polyelectrolyte under the colloidal condition in the pulp. However, according to the studies, the capability of this polyelectrolyte was better in alkaline condition, in improving the drainage, retention and even strength properties of paper. Therefore, in this study, the performance of chitosan was studied in different conditions and the results were investigated based on the interpretation of the adsorption process and chitosan configuration using silicon wafer model and ellipsometry technique. For this purpose, bleached kraft softwood fibers were refined to a Canadian Standard Freeness of 300 ml and after addition of chitosan and nano-silica at different pH levels, freeness and fines retention parameters were evaluated. The results of this study confirmed that chitosan polyelectrolyte showed a good performance in increasing drainage and retention at alkaline pH, compared to the other pH levels, alone and with the addition of nano silica. However, in freeness test at acidic pH, the addition of chitosan combined with nanosilica reduced the drainage, and no significant effect was observed at neutral and acidic pH in the case of fine retentions. In order to interpret these observations and to ratiocinate the behavior of chitosan polyelectrolyte, the data obtained from the ellipsometry technique was studied to determine the configuration and the thickness of the adsorbed chitosan layer. This technique showed higher thickness layer of the polymeric adsorbed at alkaline pH, and thus, the possibility of the longer tail and loops configurations in the environment and more effective interactions beyond the electrical double layer.

**Keywords:** Ellipsometry, polyelectrolyte, chitosan, colloid, adsorption.