Archive of SID

نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۵ شماره ۱، صفحه ۷۵-۶۱، (۱۳۹۹)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2020.128617.1584
شناسه دیجیتال (DOR): 98.1000/1735-0913.1399.35.61.70.1.1578.41

تأثیر سامانه بیوپلیمری کیتوزان و نانوالیاف سلولزی بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP[1])

رامین ویسی[1*] و یوسف یوسفی گلوردی[2]

۱*- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس،ایران، پست الکترونیک: vaysi_r452@yahoo.com

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، ایران

دریافت: آذر ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۸

چکیده

این تحقیق با هدف تأثیر استفاده از کیتوزان و نانوسلولز بر ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) انجام شد. به همین منظور، ابتدا مقداری از خمیر شیمیایی-مکانیکی (CMP) رنگ‌بری شده کارخانه چوب و کاغذ مازندران به‌عنوان نمونه شاهد انتخاب شد. سپس نانو الیاف سلولزی به صورت ژل سفیدرنگ و در ۳ سطح ۰، ۲ و ۳ درصد استفاده گردید. همچنین کیتوزان در ۵ سطح ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد به سوسپانسیون خمیرکاغذ CMP حاصل اضافه شد. از خمیرکاغذهای مذکور کاغذهایی با وزن پایه ۶۰ gr/m^2 تهیه و خواص نوری و مقاومتی آنها طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI اندازه‌گیری و مقایسه گردید. نتایج نشان داد که با افزودن کیتوزان مقاومت به پارگی، کششی، ترکیدن، طول پارگی، مقاومت به عبور هوا، زردی و سبزرنگی در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش و روشنی، جذب آب و فاکتور*a کاهش یافته است. با افزودن نانو سلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP مقاومت کششی، ترکیدن، طول پارگی و مقاومت به عبور هوا، جذب آب، زردی و فاکتور*a افزایش و مقاومت به پارگی، روشنی، سبزرنگی و ماتی کاهش یافته است. نتایج نشان داد که افزودن ۲ درصد کیتوزان و همچنین افزودن همزمان ۲ درصد کیتوزان و ۳ درصد نانو سلولز به خمیرکاغذ CMP باعث بهبود بیشتر ویژگی‌ها در کاغذ حاصل شده است و می‌تواند به‌عنوان تیمار برتر انتخاب و معرفی گردد.

واژه‌های کلیدی: کیتوزان، نانوسلولز، خمیرکاغذ CMP، ویژگی‌های نوری و مقاومتی.

مقدمه

امروزه با افزایش جمعیت، افزایش تقاضای مصرف کاغذ و مقوا و همچنین محدودیت بیشتر مواد اولیه مصرفی، تولید خمیرکاغذهای با بازدهی بالا و پربازده مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، خمیرکاغذهای مکانیکی و شیمیایی-مکانیکی در مقایسه با خمیرکاغذهای شیمیایی به دلیل تخریب بیشتر در الیاف، متوسط طول الیاف کمتر، نرمه‌های بیشتر و ماندگاری کمتر نرمه‌ها و پرکننده‌ها، لیگنین باقیمانده بیشتر و ویژگی‌های مقاومتی کمتر در ساخت کاغذهای با کیفیت و با دوام از مطلوبیت کمتری برخوردار هستند؛ اما به دلیل بازدهی بیشتر و خصوصیات چاپ‌پذیری بهتر، از این خمیرکاغذها معمولاً برای تولید کاغذهای روزنامه، چاپ و تحریر مدارس و مقوا استفاده می‌گردد. در این ارتباط، در کارخانه چوب و کاغذ مازندران سالیانه

1- Chemi-mechanical pulp

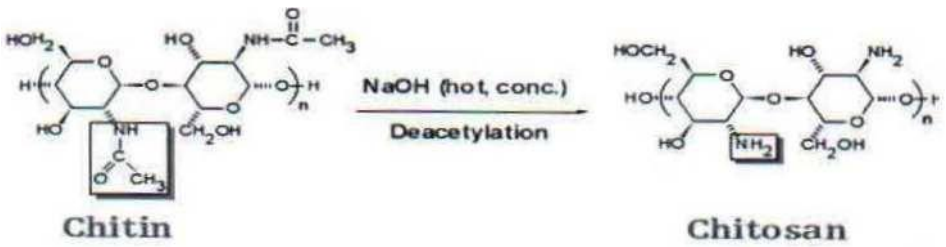
www.SID.ir

Archive of SID

حدود ۵۲۰۰۰ تن کاغذ روزنامه و ۳۸۰۰۰ تن کاغذ چاپ و تحریر (سفارشی) از خمیرکاغذ شیمیایی-مکانیکی (CMP) و از چوب‌های ممرز، راش و صنوبر تولید می‌گردد. برای بهبود قابلیت حرکت‌پذیری کاغذ در زمان تولید و چاپ، نیاز به به‌کارگیری حدود ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی است. این خمیرکاغذ وارداتی است و ضمن ایجاد وابستگی، سالیانه باعث خروج مقادیر زیادی ارز از کشور می‌گردد (Barzan *et al.*, 2002). از سوی دیگر، نانو ذرات سلولزی از قابلیت بالایی در تقویت شبکه کاغذ برخوردارند و از سلولز یعنی فراوان‌ترین ماده آلی خام موجود در طبیعت تهیه می‌شوند که علاوه بر فراوانی، تجدیدپذیری، سختی و مقاومت بالا، بار الکتریکی منفی، وزن مولکولی پایین و قابلیت تقویت و برقراری پیوندهای قوی در کاغذ را داشته و مورد توجه در این تحقیق قرار گرفته است. نانو ذرات سلولزی قطری در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند و به‌دلیل حذف منطقه آمورف سلولزی در آنها، باعث بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌شوند (Henriksson *et al.*, 2008; Asadi *et al.*, 2016).

نانوسلولز مهمترین و فراوان‌ترین نانو پلیمر زیستی است که در طبیعت وجود دارد و به‌دلیل ویژگی‌های زیست سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ایمنی و ارزان بودن، سطح ویژه زیاد، مقاومت‌های مکانیکی زیاد، خواص مقاومتی و نوری مطلوب، با هدف بهبود ویژگی‌ها و تنوع در محصولات، ازجمله در کاغذسازی کاربرد فراوان دارد (Yousefi *et al.*, 2011).

از سوی دیگر کتین، دومین بیوپلیمر فراوان طبیعی بعد از سلولز است و از نظر ساختاری شبیه سلولز بوده، با این تفاوت که کتین دارای گروه‌های استات آمید ($-NHCOCH_3$) در موقعیت کربن C_2 است. مشتق استیل‌زدایی شده کتین ماده‌ای به نام کیتوزان است. کیتوزان یک زیست‌تخریب‌پذیر، زیست سازگار، ضد باکتری و ضد قارچ است و از منابع تجدیدشونده‌ای مانند سخت‌پوستان دریایی تهیه می‌شود. شباهت کیتوزان به سلولز سبب شده است تا سازگاری خوبی با سلولز الیاف خمیرکاغذ داشته باشد. زیرا تفاوت بین این دو بیوپلیمر، در جایگزینی گروه عاملی NH_2 بجای گروه هیدروکسیل کربن شماره ۲ کیتوزان است که به واکنش‌پذیر بیشتر آن به الیاف سلولزی نیز کمک می‌کند (شکل۱) (Rahmaninia *et al.*, 2015, Steckel *et al.*, 2003). از تحقیقات قبلی گزارش شده که آمینوپلی ساکارید کیتوزان پیونددهنده بسیار خوبی برای ساختارهای الیاف سلولزی بوده و می‌تواند تا بیش از ۴۰ درصد کارآمدتر از نشاسته عمل نماید. کیتوزان به دلیل دارا بودن بارهای مثبت و بارهای مخالف (منفی) مواد سلولزی موجب تشکیل پیوندهای قوی‌تر و تولید کاغذ مقاوم‌تر می‌شود (Vanerek *et al.*, 2006; Pariser *et al.*, 1998). به همین منظور در این تحقیق از بیوپلیمرهای کیتوزان و نانوسلولز استفاده شده است تا ضمن ایجاد ماندگاری و توزیع بار بهتر در سوسپانسون کاغذ، ویژگی‌های خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی (CMP) و کاغذ حاصل نیز بررسی و گزارش گردد.



شکل ۱- نحوه تشکیل کیتوزان از کتین (Rahmaninia *et al.*, 2015)

www.SID.ir

Archive of SID

در این ارتباط Aliniyay Lakani (۲۰۱۶) با بررسی استفاده از سلولز نانوفیبریله شده به‌منظور بهبود ویژگی‌های خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) گزارش کرد که با افزودن نانوفیبریل‌های سلولزی بهبود قابل‌توجهی در خواص کششی و مقاومت به عبور هوای کاغذ مشاهده شد، به‌طوری‌که روند افزایشی بهبود این خواص را با افزایش فشار پرس تر نیز ازجمله دستاوردهای تحقیق خود ذکر کردند.

Rashdi Joyibari و همکاران (۲۰۱۵) تأثیر کاتیونی کردن الیاف سوزنی‌برگ توسط EPTMAC و اختلاط آن با خمیرکاغذ CMP را بررسی کردند. نتایج این تحقیق نشان داد که اختلاط الیاف بلند کاتیونی شده با خمیرکاغذ CMPخواص مقاومتی و ماندگاری نرمه‌ها را افزایش می‌دهد.

Mohseni Tavakkoli و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی تأثیر لایه‌های خود سامان کایتوزان- نانوسلیکا بر روی الیاف پنبه و خواص کاغذ تهیه شده گزارش کردند که شاخص مقاومت به کشش با لایه نشانی سه لایه نسبت به خمیر عمل‌آوری نشده تقریباً ۱۶ درصد افزایش و ضریب شکل‌گیری کاغذ به آرامی کاهش یافته است.

Pourkarimi Dodangeh و همکاران (۲۰۱۶) با بررسی عملکرد سامانه بیوپلیمری نانوسلولز و کیتوزان بر ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ بازیافتی گزارش کردند که کیتوزان نه‌تنها باعث افزایش مقاومت‌ها نشده، بلکه باعث کاهش مقاومت‌ها شده، ولی عملکرد آن مناسب‌تر از نانوسلولز بوده است.

Ramaninia و همکاران (۲۰۱۴) با بررسی تأثیر pH بر عملکرد افزودنی‌های مقاومت خشک کیتوزان- نانوبنتونیت در خمیر شیمیایی- مکانیکی پهن‌برگان گزارش کردند که تیمار ۱/۲۵ درصد کیتوزان در سطح ثابت ۰/۳ درصد نانوبنتونیت در pH قلیایی بهترین مقاومت‌ها را از خود نشان داده است.

Rasulpur و همکاران (۲۰۱۲) با اصلاح سطح الیاف خمیرکاغذ کرافت در حضور پلیمر کیتوزان گزارش کردند که کیتوزان در حالت بدون تیمار پروکسید نیز می‌تواند به‌عنوان یک ماده بهبوددهنده مقاومت خشک کاغذ عمل کند که این نتیجه می‌تواند ناشی از توانایی کیتوزان در ایجاد سه نوع پیوند هیدروژنی، یونی و کووالانسی باشد. از سویی اصلاح سطح الیاف توسط پروکسید هیدروژن، الیاف با بار منفی را افزایش می‌دهد و به‌همراه کیتوزان با بار مثبت یک سیستم دوتایی موفق تشکیل می‌دهد.

مواد و روش‌ها

تهیه نمونه‌های آزمونی

در این تحقیق ابتدا از واحد ماشین کاغذ (واحد ۶۰۰) کارخانه چوب و کاغذ مازندران، خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) رنگ‌بری و پالایش شده با درجه روانی حدود CSF ۳۰۰ (میلی‌لیتر) تهیه و مقداری از خمیرکاغذ اولیه به‌عنوان نمونه شاهد انتخاب شد. لازم به ذکر است که در کشور ایران خمیر CMP در کارخانه چوب و کاغذ مازندران از ۷۵ درصد ممرز و ۲۵ درصد صنوبر و راش تولید می‌شود. البته در آینده صنوبر و چوب‌های وارداتی کم‌کم جایگزین راش خواهد شد (Barzan, 2002).

تهیه و آماده‌سازی نانو الیاف سلولزی

نانوسلولز از نوع نانوسلولز فیبریله شده، با قابلیت زتا منفی و تهیه شده به روش مکانیکی، از شرکت دانش‌بنیان نانونوین پلیمر (پارک علم و فناوری مازندران) به صورت ژل سفیدرنگ با درصد خشکی ۳/۵ درصد، متوسط قطر الیاف ۳۵ نانومتر و درصد خلوص حدود ۹۹ درصد خریداری و پس از رقیق‌سازی با درصد خشکی ۰/۱ درصد آماده‌سازی و در ۳ سطح ۰، ۲ و ۳ درصد به سوسپانسیون خمیرکاغذ اضافه گردید (Tajik, 2015; Luiss, 2002).

آماده‌سازی کیتوزان

کیتوزان نیز که به‌صورت پودری کرم‌رنگ و شفاف می‌باشد از شرکت Seafresh کشور تایلند با وزن مولکولی ۲۷۰ دالتون و درجه استیلاسیون ۹۳ درصد تهیه شد. به‌منظور آماده‌سازی،

www.SID.ir

Archive of SID

برای تزریق محلول کیتوزان به دوغاب خمیرکاغذ، مقدار مورد نیاز کیتوزان در محیط اسید استیک ۱ درصد و به‌مدت ۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن حل شد. به هنگام ساخت کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی، ابتدا پلیمر کیتوزان به خمیرکاغذ در حال تلاطم با شدت دورانی ۵۰۰–۳۰۰ دور در دقیقه در ۵ سطح ۰، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد افزوده شد و پس از ۱۰–۵ ثانیه به شدت دوران ۱۰۰۰– رسانیده و پس از کاهش به سطح حدود ۵۰۰ دور بر دقیقه، نانوذرات سلولزی نیز در ۳ سطح ۰، ۲ و ۳ درصدی که ۸۰۰ قبلاً آماده‌سازی شده بود به سوسپانسیون خمیر اضافه گردید (Ashoori et *al.*, 2005; Nicu *et al.*, 2010).

اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز

برای اندازه‌گیری خواص نوری و مقاومتی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ مذکور و همچنین خمیرکاغذ CMP رنگ‌بری شده کارخانه چوب و کاغذ مازندران (شاهد)، ابتدا طبق آزمون شماره ۸۸– T ۲۰۵ om استاندارد TAPPI، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ gr/m^2 تهیه شد. آنگاه برای اندازه‌گیری خواص نوری کاغذهای تهیه شده از دستگاه اسپکتروفتومتری استفاده شد. این دستگاه در سیستم CIElab قادر به تشخیص رنگ فراورده‌های کاغذی می‌باشد. عملکرد این سیستم بر اساس خاصیت انعکاس نور از سطح مورد مطالعه استوار است. به‌طوری‌که بر این اساس درجه روشنی، زردی و ماتی کاغذها با استفاده از آزمون استاندارد T۴۲۵ om –۰۱ و T۴۲۴ om –۹۴، T۴۵۲ om –۰۲ تعیین شد. سپس ویژگی‌های مقاومتی به‌ویژه مقاومت به پارگی، ترکیدن، کششی، طول پارگی و مقاومت به عبور هوا کاغذهای حاصل به‌ترتیب با استفاده از آزمون‌های ۹۸– om T ۴۱۴، ۰۲– T ۴۰۳ om، ۹۶– T ۴۹۴ om، ۸۸– T ۴۹۸ om و ۰۲– T۴۶۰ om استاندارد TAPPI اندازه‌گیری و مقایسه گردید. درنهایت جذب آب (Cobb 60) کاغذهای دست‌ساز نیز با استفاده از آزمون شماره ۰۴– T ۴۴۱ om اندازه‌گیری شد (TAPPI, 2009).

تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها

تجزیه‌وتحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS انجام شد. برای بررسی اثر متقابل متغیرها و گروه‌بندی میانگین‌ها از طرح کاملاً تصادفی، آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه و گروه‌بندی میانگین‌ها از روش دانکن استفاده شد.

نتایج

مقایسه میانگین مشخصه‌های کمی در سطح متغیرها

مقایسه میانگین ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ حاصل خمیرکاغذ CMP طی استفاده از کیتوزان و نانوسلولز براساس آزمون دانکن بررسی شد. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه مشخصه‌ها در سطح ۱٪ اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

جدول ۱– تجزیه واریانس یک‌طرفه ویژگی‌های خمیرکاغذ CMP طی استفاده از کیتوزان و نانوسلولز

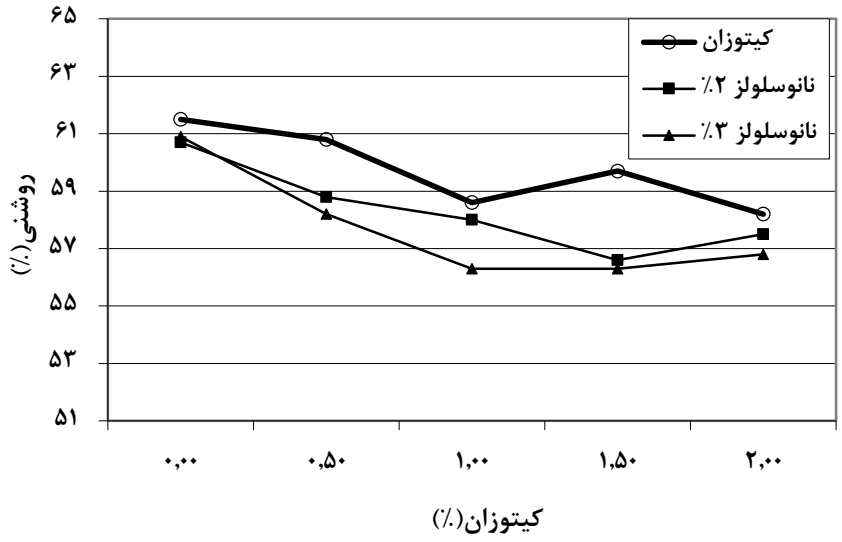
مشخصه	روشنی		فاکتور*a		مقاومت به پارگی		مقاومت کششی		مقاومت به عبور هوا	
متغیر	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری	آماره F	معنی‌داری
تیمارها	۴۷/۶	۰/۰۰۰۱	۱۵/۸۱	۰/۰۰۱	۵۲/۲۷	۰/۰۰۰۱	۳۴/۱۷	۰/۰۰۰۱	۹/۲۱	۰/۰۰۰۱

www.SID.ir

Archive of SID

مقایسه درجه روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP کاهش می‌یابد. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین روشنی در کاغذ حاصل خمیرکاغذ CMP کارخانه- شاهد (۶۱/۵ درصد) و کمترین آن با افزودن ۱ درصد کیتوزان با ۳ درصد نانوسلولز (۵۶/۳ درصد) به خمیرکاغذ CMP مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز روشنی کاغذ حاصل کاهش یافته است. به‌نحوی‌که با افزودن همزمان نانوسلولز و کیتوزان نیز روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد کاهش را نشان می‌دهد. به‌طوری‌که تأثیر ۳ درصد نانو سلولز در کاهش روشنی کاغذ حاصل محسوس‌تر از اثر ۲ نانوسلولز می‌باشد. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین روشنی تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۲).



شکل ۲- مقایسه روشنی کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

مقایسه زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین زردی در کاغذ حاصل از افزودن ۲ درصد کیتوزان با ۳ درصد نانوسلولز (۱۷/۴ درصد) و کمترین آن در خمیرکاغذ CMP کارخانه (شاهد) (۱۵/۵ درصد) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز زردی کاغذ حاصل افزایش یافته است. به‌نحوی‌که با افزودن همزمان نانوسلولز و کیتوزان نیز زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد افزایش را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که تأثیر ۳ درصد نانو سلولز در افزایش زردی کاغذ حاصل محسوس‌تر از اثر ۲ درصد نانوسلولز همزمان با کیتوزان است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین زردی تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۳).

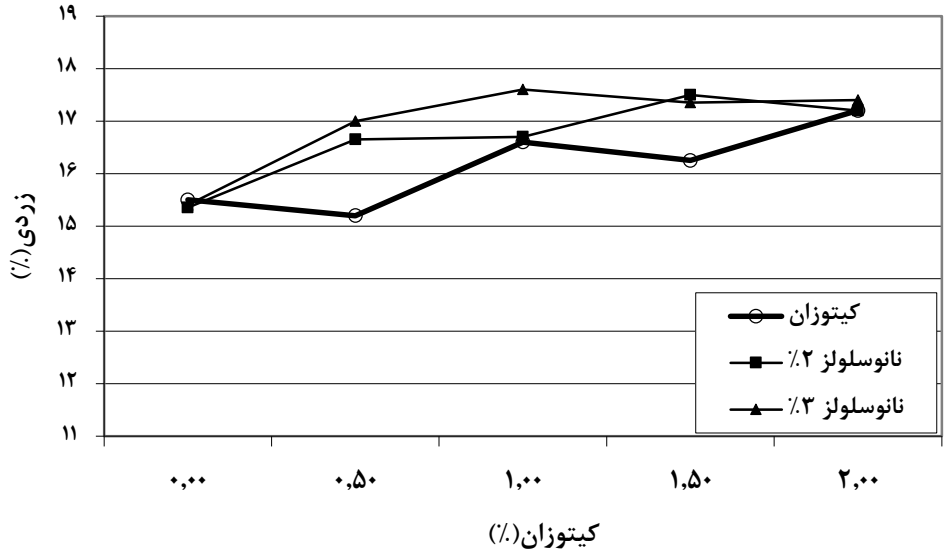
مقایسه فاکتور*a کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

فاکتور*a نشان‌دهنده طیف رنگی سبز تا قرمز در کاغذ می‌باشد. نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان فاکتور*a تقریباً کاهش و سبزرنگی کاغذ افزایش جزئی را نشان می‌دهد. به‌طوری‌که کمترین فاکتور*a و بیشترین سبزی در کاغذ حاصل ۱/۵ درصد کیتوزان (۰/۱۷) مشاهده شد. همچنین بیشترین فاکتور*a و کمترین سبزی در کاغذ حاصل از افزودن ۳ درصد نانوسلولز و ۱ درصد کیتوزان (۰/۷۷۵) مشاهده شد. به‌طورکلی

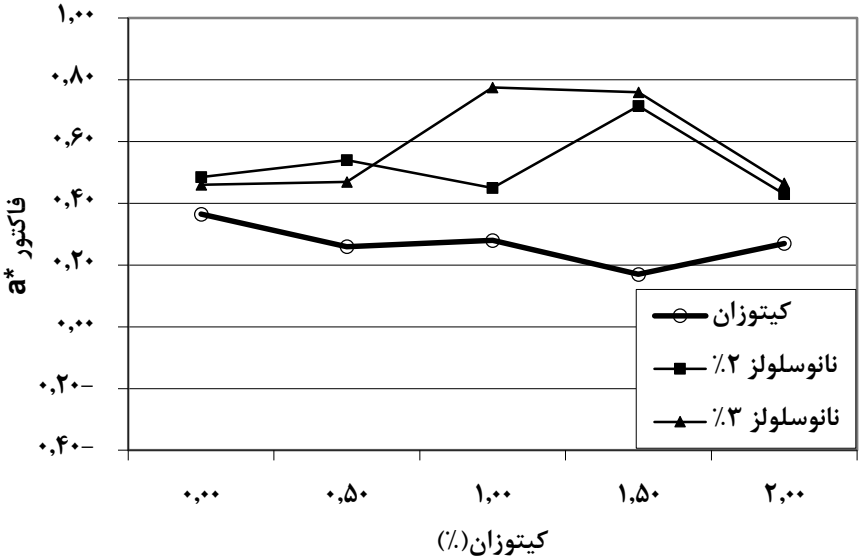
www.SID.ir

Archive of SID

افزودن نانوسلولز و کیتوزان (تا ۱/۵ درصد) باعث افزایش فاکتور*a و کاهش سبزرنگی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP شده است. همچنین افزایش فاکتور*a برای ۳ درصد نانو سلولز محسوس‌تر از ۲ درصد نانوسلولز می‌باشد. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین فاکتور*a تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۴).



شکل ۳- مقایسه زردی کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ **CMP**



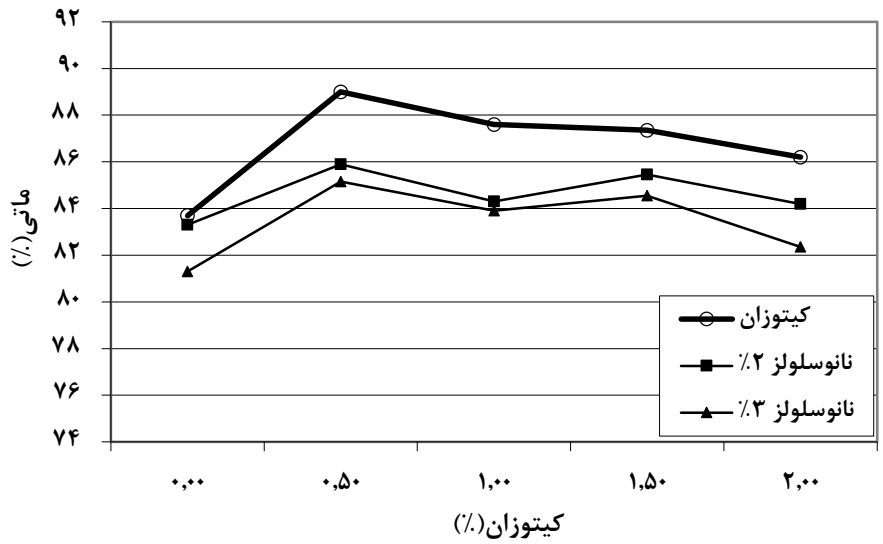
شکل ۴- مقایسه فاکتور*a کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ **CMP**

www.SID.ir

Archive of SID

مقایسه ماتی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان ماتی در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP ابتدا افزایش و بعد کاهش جزئی یافته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین ماتی (۸۹٪) در کاغذ حاصل از افزودن کیتوزان (به‌ویژه ۰/۵ درصد) و کمترین آن در ۳ درصد نانوسلولز (۸۱/۳ درصد) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز ماتی در کاغذ حاصل کاهش محسوسی را نشان می‌دهد، به‌طوری‌که کاهش ماتی در کاغذ حاصل از ۳ درصد نانوسلولز محسوس‌تر از ۲ درصد نانوسلولز همزمان با و بدون کیتوزان حاصل شده است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین ماتی تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۵).



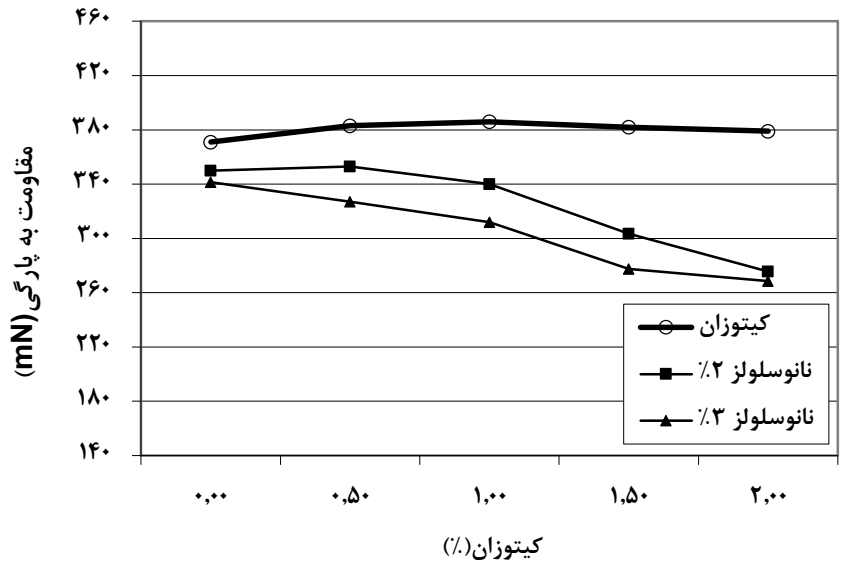
شکل ۵- مقایسه ماتی کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

مقایسه مقاومت به پارگی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان مقاومت به پارگی در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش جزئی یافته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین مقاومت به پارگی در کاغذ حاصل از افزودن ۱ درصد کیتوزان (۳۸۶ mN) و کمترین آن (۲۶۹ mN) در کاغذ حاصل از افزودن همزمان ۲ درصد کیتوزان و ۳ درصد نانوسلولز مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز مقاومت به پارگی کاغذ حاصل کاهش یافته است، به‌طوری‌که تأثیر ۳ درصد نانوسلولز در کاهش مقاومت به پارگی محسوس‌تر از ۲ درصد نانوسلولز می‌باشد. در این تیمار، افت مقاومت به پارگی با توجه به کوتاه شدن متوسط طول الیاف در طی افزودن نانوسلولز و همچنین کاهش متوسط دانسیته خطی الیاف که خود باعث کاهش مقاومت به پارگی شده است. به‌عبارت‌دیگر مقاومت به پاره شدن با متوسط طول الیاف به توان سوم متناسب است. البته افزایش نسبت الیاف کوتاه به الیاف بلند باعث کاهش این مقاومت می‌گردد (Kang, 2007). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین مقاومت به پارگی تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۶).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۶- مقایسه مقاومت به پارگی در کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز وکیتوزان به خمیرکاغذ CMP

مقایسه شاخص مقاومت کششی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان مقاومت کششی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. ازآنجایی‌که مقاومت در برابر کشش از ویژگی‌هایی است که به اتصالات الیاف سلولزی بستگی دارد، کیتوزان نیز به‌عنوان یک ماده افزودنی مقاومت خشک ساختاری شبیه به رشته‌های سلولزی دارد، در نتیجه با استفاده از پیوندهای هیدروژنی و واندروالسی سبب بهبود اتصالات بین الیاف و به‌دنبال آن سبب بهبود مقاومت در برابر کشش می‌شود (Li et *al.*, 2004). در بین تیمارهای مختلف، بیشترین شاخص مقاومت کششی در کاغذ حاصل از افزودن همزمان ۲ درصد کیتوزان و همزمان ۲ درصد نانو سلولز (۵۲/۸ N.m/g) و کمترین آن با افزودن ۳ درصد نانوسلولز به خمیرکاغذ CMP (۴۳/۳N.m/g) مشاهده شد. کیتوزان دارای گروه‌های آمینی روی منومرهای خود است که با ایجاد پیوندهای احتمالی یونی، هیدروژنی و کووالانسی آمیدی باعث توسعه هر چه بیشتر پیوند بین الیاف می‌شود (Vanerek et *al.*, 2006). نتایج نشان داد که با افزودن همزمان نانوسلولز و کیتوزان مقاومت کششی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد زیاد شده است، در این حالت، بهترین مقاومت کششی با افزودن ۲ درصد نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP حاصل شده است. نانوسلولز به دلیل سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بین الیاف ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را افزایش می‌دهد (Limmatainnen et *al.*, 2012; Piet *et al.*, 2002).

تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین مقاومت کششی تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۷).

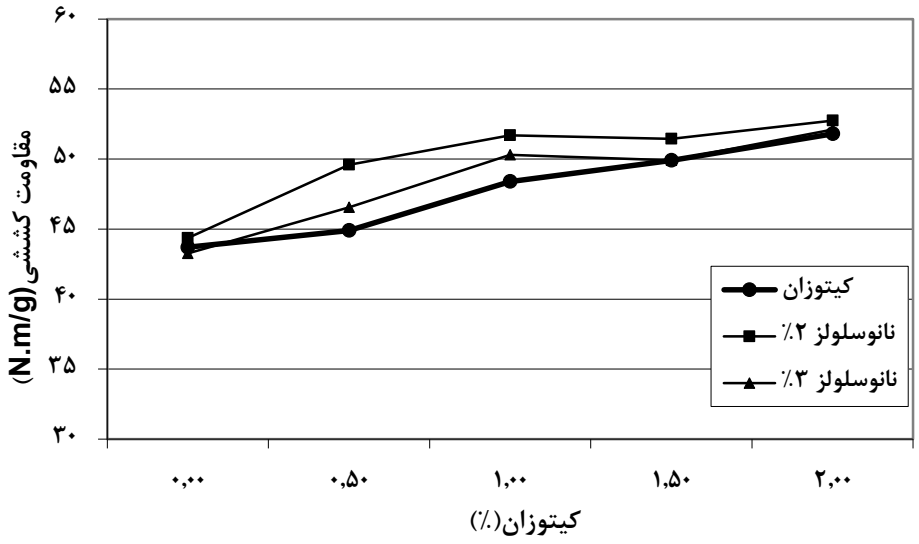
مقایسه مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. در این ارتباط پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به علت چگالی بار مثبت بالا، به راحتی می‌توانند با الیاف سلولزی اتصال ایجاد کنند. این ویژگی سبب افزایش ماندگاری نرمه‌ها می‌شود. ازاین‌رو، می‌توان گفت که کیتوزان علاوه بر عملکردش به‌عنوان یک ماده افزایش دهنده مقاومت خشک، با کمک در افزایش ماندگاری

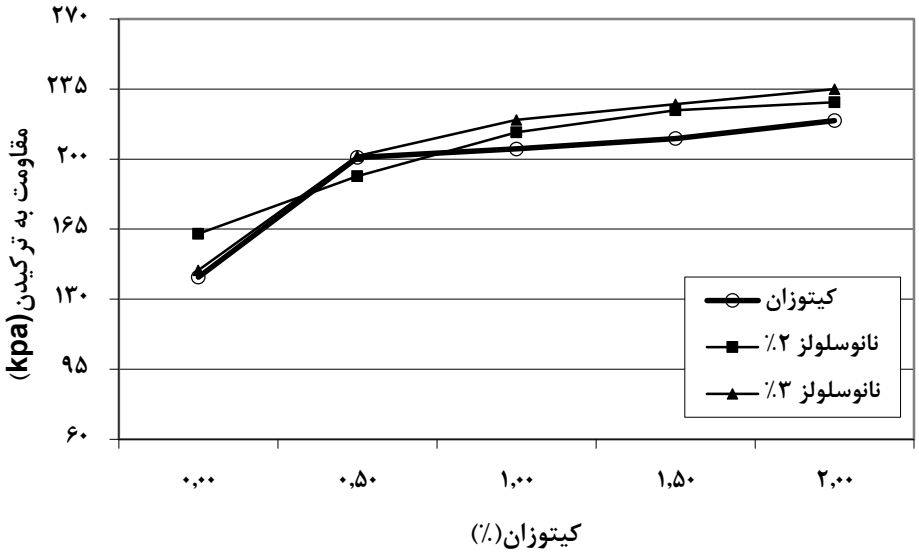
www.SID.ir

Archive of SID

نرمه‌ها نیز می‌تواند منجر به بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ شود (Nicu et *al.*, 2010).



شکل ۷- مقایسه شاخص مقاومت کششی کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP



شکل ۸- مقایسه مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

در بین تیمارهای مختلف، بیشترین مقاومت به ترکیدن در کاغذ حاصل از افزودن ۲ درصد کیتوزان و همزمان با افزودن ۳ درصد نانو سلولز (۲۳۵ KPa) و کمترین آن در خمیرکاغذ CMP (شاهد) (۱۴۱ KPa) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش داشته است. با افزودن همزمان نانو سلولز و کیتوزان نیز مقاومت به ترکیدن افزایش یافته است، به‌طوری‌که این افزایش در کاغذ حاصل از

www.SID.ir

Archive of SID

افزودن ۳ درصد نانوسلولز به کیتوزان محسوس‌تر از ۲ درصد نانوسلولز می‌باشد. البته هر چه سطح ویژه در الیاف بیشتر، نازک‌تر و انعطاف‌پذیرتر باشد، به دلیل ایجاد اتصال هیدروژنی بیشتر، پیوندهای بین الیاف افزایش یافته، در نتیجه مقاومت کاغذ به ترکیدن افزایش می‌یابد (Vaysi, 2013). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین مقاومت به ترکیدن تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۸).

مقایسه مقاومت به عبور هوا کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان مقاومت به عبور هوا در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش جزئی یافته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین مقاومت به عبور هوا در کاغذ حاصل از افزودن همزمان ۳ درصد نانوسلولز و ۲ درصد کیتوزان (۲۶/۸۵ ثانیه) و کمترین آن در خمیرکاغذ CMP(شاهد) (۴/۹۵ ثانیه) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوسلولز مقاومت به عبور هوا در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد افزایش داشته است، این افزایش مقاومت هوا در کاغذ حاصل از افزودن ۳ درصد نانوسلولز در مقایسه با ۲ درصد نانوسلولز و همچنین با افزودن ۱ تا ۲ درصد کیتوزان محسوس‌تر به نظر می‌رسد. در اثر پراکنش یکنواخت‌تر نانوفیبرهای سلولزی و در نتیجه افزایش شبکه و سطح پیوند بین لیفی باعث کاهش خلل و فرج و روزنه‌های موجود در ساختار کاغذ شده، همچنین درازای مسیر عبور مولکول‌های هوا از کاغذ به دلیل ایجاد مسیر زیگزاکی طی شده در کاغذ بیشتر می‌شود، ازاین‌رو حجم مشخصی از هوا به زمان بیشتری برای عبور از کاغذ نیاز دارد، بنابراین نفوذپذیری در کاغذ کاهش و مقاومت به عبور هوا افزایش می‌یابد (Syverud *et al.*, 2009). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین مقاومت به عبور هوا تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۹).

شکل ۹- مقایسه مقاومت به عبور هوا در کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

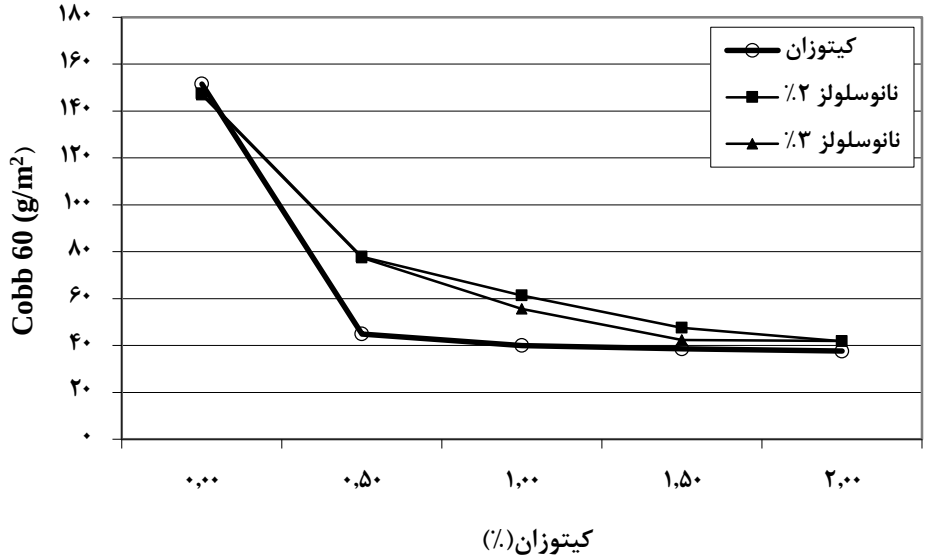
مقایسه جذب آب کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان جذب آب در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP کاهش محسوسی یافته است. در بین تیمارهای مختلف بیشترین جذب آب در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP (شـــاهد) (۱۵۱/۵ g/m^2) و کمترین آن (۳۷/۵g/m^2) با افزودن ۳ درصد کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

www.SID.ir

Archive of SID

مشاهده شد. نتایج نشان داد که افزودن نانوسلولز باعث کاهش جزئی جذب آب کاغذ حاصل در مقایسه با نمونه شاهد شده است. درصورتی‌که با افزودن همزمان نانوسلولز و کیتوزان کاهش محسوس در جذب آب کاغذ حاصل مشاهده شد، این کاهش جذب آب در کاغذ بیشتر تحت تأثیر کیتوزان بوده است. توانایی برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمینی کیتوزان و گروه‌های هیدروکسیلی الیاف امکان تشکیل پیوندهای الکتروستاتیکی بین آنیون‌های سطح الیاف به‌ویژه گروه‌های کربوکسیل و گروه‌های کاتیونی آمینی و همچنین قابلیت تشکیل پیوند کووالانسی از طریق واکنش گروه‌های کاتیوزان با گروه آلدهیدی الیاف، ازجمله تئوری‌های پیونددهی کیتوزان با سطح الیاف سلولزی، کاهش برخی گروه‌های جذب‌کننده آب در کاغذ حاصل می‌باشند (Nikolaeva, 2010). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین جذب آب تیمارها در سطح ۱٪ تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۱۰).



شکل ۱۰- مقایسه جذب آب (Cobb 60) در کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

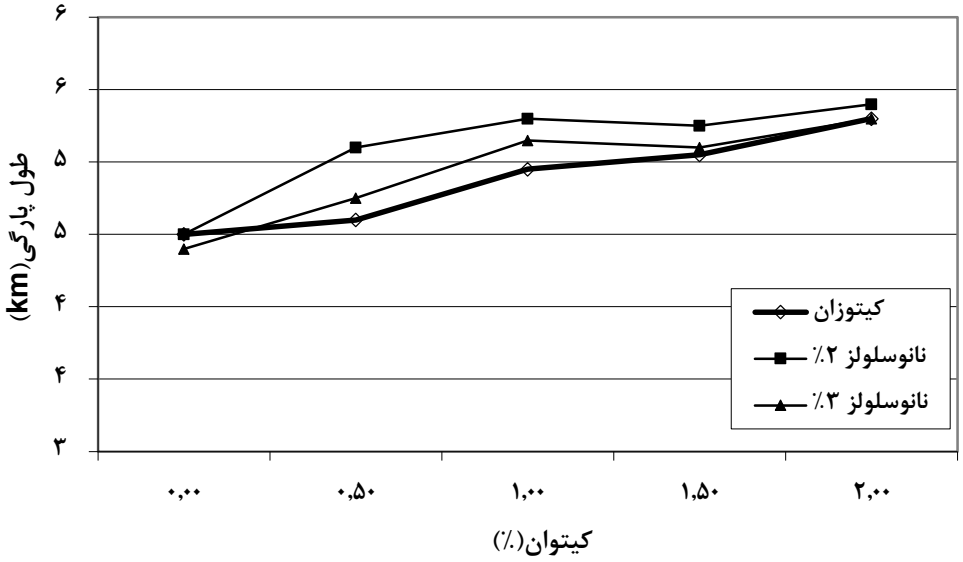
مقایسه طول پارگی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان طول پارگی در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. به‌طوری‌که در بین تیمارهای مختلف، بیشترین طول پارگی در کاغذ حاصل از افزودن همزمان ۲ درصد نانوسلولز و ۲ درصد کیتوزان (۵/۴km) و کمترین آن با افزودن ۳ درصد نانوسلولز به خمیرکاغذ CMP (شاهد) (۴/۴km) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افزودن همزمان نانوسلولز و کیتوزان باعث بهبود طول پارگی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد شده است. افزودن نانوسلولز به خمیرکاغذ موجب شکل‌گیری بهتر خمیرکاغذ در ماشین کاغذ، افزایش سطح پیوند بین فیبرها و افزایش خواص مکانیکی در کاغذ تولیدی می‌شود (Costa, 2007; Heermann *et al.*, 2006).

تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین طول پارگی تیمارها در سطح ۱٪ اختلاف معنی‌داری وجود دارد (شکل ۱۱).

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱۱- مقایسه طول پارگی در کاغذ حاصل از افزودن نانوسلولز و کیتوزان به خمیرکاغذ CMP

بحث

این تحقیق با هدف تأثیر استفاده از کیتوزان و نانوسلولز بر ویژگی‌های مقاومتی خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) انجام شد. نتایج نشان داد که با افزایش کیتوزان مقاومت به پارگی، کششی، ترکیدن، طول پارگی، مقاومت به عبور هوا، زردی و سبزرنگی در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته، اما روشنی، جذب آب و فاکتور*a در کاغذ حاصل کاهش یافته است. در این حالت مناسب‌ترین ویژگی‌ها در کاغذ حاصل از افزودن ۲ درصد کیتوزان به خمیرکاغذ CMP مشاهده شده است. با عنایت به اینکه گروه‌های آمینی کیتوزان توانایی ایجاد اتصال یونی و کووالانسی با سطح الیاف سلولزی به‌ویژه الیاف اصلاح سطح شده و دارای گروه‌های عاملی بیشتری را دارند. ازآنجایی‌که کیتوزان ساختار شبیه سلولز را دارد، می‌تواند سازش‌پذیری خوبی با سطح الیاف سلولزی داشته باشد و طیف وسیعی از پیوندهای متفاوت را با آن ایجاد کند (Nada e*t al.*, 2005). نتایج نشان داد که با افزایش نانوسلولز مقاومت به ترکیدن، طول پارگی، مقاومت کششی، مقاومت به عبور هوا و فاکتور*a افزایش، اما روشنی، زردی، سبزرنگی، مقاومت به پارگی و جذب آب در کاغذ حاصل کاهش یافته است. افزایش حضور جزء نانومتری سلولز در ساختار کاغذ سبب توسعه سطح پیوند، کاهش انعکاس نور و درنتیجه کاهش روشنی کاغذ حاصل می‌شود (Hadilam, 2013; Nogi, 2009). نانوالیاف سلولزی به دلیل سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بین الیـــاف ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را افزایـش می‌دهد (Hasanzadeh *et al.*, 2013, Li *et al.*, 2004). با افزودن نانو سلولز به کیتوزان و خمیرکاغذ CMP مقاومت کششی، مقاومت به ترکیدن، طول پارگی، مقاومت به عبور هوا، جذب آب، زردی و فاکتور*a و همچنین کاهش مقاومت به پارگی، روشنی، سبزرنگی و ماتی یافته است. به‌طوری‌که افزودن ۲ درصد کیتوزان و همچنین افزودن همزمان ۲ درصد کیتوزان و ۳ درصد نانو سلولز به خمیرکاغذ CMP باعث بهبود بیشتر ویژگی‌ها در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP شده است که می‌توان به‌عنوان تیمار برتر انتخاب و معرفی کرد. بنابراین، افزودن کیتوزان باعث باردار شدن سطح الیاف (بار کاتیونی) خواهد شد که در مرحله بعد با افزودن نانو الیاف سلولز (با بار آنیونی) آن را جذب خواهد کرد. در واقع، استفاده متوالی از پلی‌الکترولیت‌های مثبت و منفی مقدار بیشتری از آنها را بر الیاف ماندگار می‌کند و مقاومت خشک بیشتری حاصل می‌شود (Hadilam *et al.*, 2013; Wagberg *et al.*, 2002).

www.SID.ir

Archive of SID

منابع مورد استفاده

-Aliniyay Lakani, S., Afra, E. and Yousefi, H., 2016. Studing the effect of pulp refining and paper pressing and using nano fibrillated cellulose to improve the CMP pulp properties, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research,31(2),224-236.

-Asadi,F., Nazarnezhad, N. and Asadpour Attoeii, Gh., 2016. Preparation of nano-cellulose from cladophora, fibrous algae, and utilizing at the product to improve the strength properties of CMP pulp, Iranian Journal of Wood and Paper science Research ,31(4), 695-702.

-Ashoori, A., Harun, J., Raverty, J.D., Zin, W. Md. and Nor, M., 2005. Effect of chitosan addition on the surface properties of kenaf (Hibiscus cannabinus) paper, Iranian polymer journal, 9, 807-814.

-Barzan A. and Soraki, S., 2002. Procedure of experimental for pulp and paper, Mazandaran Wood and Paper Industries, Sari, Iran, 111-121, (in Persian).

-Costa, M.M. and Colodette, J.L., 2007. The impact of kappa number composition on eucalyptus kraft pulp bleach ability, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 24(1): 61-71.

-Henriksson, M., Berglund L.A., Laksson, P. and Nishino,T., 2008. Cellulose nano-paper structures of high toughness, Biomacromolecules, 9(6), 1579-1585.

-Hasanzadeh, H., Hejazi, S., Yosofi, H., Mahdavi, M. and Abdolkhani, A., 2013. Effect of using cellulosic nanofibers and cationic starch on properties of rice stalk soda antraqinon pulp, Journal of Forest and Wood Products, 67(1), 105-117.

-Hadilam,M., Afra, E., and Yousefi, H., 2013. Effect of cellulose nano-fibers on the properties of bagasse paper, Journal of Forest and Wood Products, 66(3), 351-366.

-Heermann, M., Welter, S. and Hubbe M. A., 2006. Effect of high treatment levels in a dry-strength additives: program based on deposition on polyelectrolyte complexes, how much glue is too much? Tappi journal, 5(6), 9-14.

-Kang, T., 2007. Role of external fibrillation in pulp and paper properties, Doctoral dissertation, Department of forest products technology, Helsinki University of Technology, Finland, 41 p.

-Li, H., Du, Y. and Xu, Y., 2004. Interaction of cationized chitiosan with components in a chemical pulp suspension, carbohydrate polymers journal, 58, 205-214.

-Limmatainnen, H., Visanko,M., Sirvio,J. A., Hormi, O.E.O. and Niinimaki, J., 2012. Enhancement of nano-fibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation, Bio-macromolecules, (13):1592-1597.

-Luiss, A.J. and Jackson, C., 2002. Text book of pulping technology, McGraw-Hill, New York, NY, 126-132.

-Mohseni Tavakoli, Resalati H., Afra, E., Imani , R., Liimatainen, H., 2014.Effect of chitosan-nanosilica sehf-assembly layers chitosan on cotton liner fiber and the paper properties, Iranian Journal of Wood and Paper Science Industries,5(2),81-92.

-Nikolaeva, M., 2010, Measurement and improvement of wet paper web strength, Master Degree program in chemical and process engineering, Lappeenranta University of Technology:38-40.

-Nada, A. M. A., El-Sakhawy, M., Kamel, S.,and Eid,M.A.M.,2005. Effect of chitosan and its derivatives on the mechanical and electrical properties of paper sheets. Egyptian journal of solids, 28(2):202-208.

-Nicu, R., Bobu,E.., and Desbrieres, J.,2010, Chitosanas cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking system, Cellulose chemistry and technology journal,10:102-108.

-Nogi, M. Iwamoto, S., Nakagaito,N.A. , and Yano,H., 2009. Optically transparent nano-fiber paper, Advanced Materials, 21:1595-1598.

-Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi,H., Rudi,H., Ramzani,O., 2016. Performance of nano fibrillated cellulose(NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled and paper properties of old corrugated containers, Iranian Journal of Wood and Paper Science Industries,7(2),297-309.

-Piet, H.B., Jan, B., and Wielema T.A., 2002. Anionic wet-end starches a wealth of possibilities to improve paper quality and/or reduce paper, TAPPI Technology Summit.

-Pariser,E.R., and Lombardi,d.p, 1988. A guid to the research literature chitin, Source book, Plenum Press, New Yourk,USA, P:560.

-Rahmaninia, M., Rohi,M., Ramezani,O., and Zabihzadeh, S.M., 2015. The effect of pulp suspension pH on the performance of chitosan-nanobentonite as a dry strength additive in hardwood CMP pulp, Journal of Forest and Wood Products, 68(2), 347-357.

-Rashidi Joybari, I., Azadfalah, M., Resalati, H., Hamzeh, Y., Yosofi, H., 2015. Investigation of effect cationic soft wood fiber by EPTMAC and mixed it's with CMP pulp, Journal of Forest and Wood Products, 68(2):235-245.

-Rasoulpour Hedayati, N., Nazarnezhad, N., Omid Ramezani, O., 2012. Fiber Surface Modification of Kraft Pulp in Presence of Chitosan Polymer, Journal of Forest and Wood Products, 67(2), 489-501.

-Syverud, K. and Stenius, P., 2009. Strength and barrier

www.SID.ir

Archive of SID

-Vaysi, R., Kord, B., 2013.The effects of H_2O_2 bleaching and DTPA spraying on the brightness stability of hornbeam CMP pulp following accelerated irradiation aging, BioResource Journal,8(2),1909-1917.

-Wagberg, L., Forsberg,S., Johansson,A., and Juntti, P., 2002. Engineering of fiber surface properties by application of polyelectrolyte multilayer concept, Part 1. Modification of paper strength. Journal of Pulp and Paper Science, 28(7):222-228.

-Yousefi, H. Nishino,T., Faezipour,M., Ebrahimi,G., and Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibers using ionic liquid-based Nanowelding, Biomacromolecules, 12(11):4080-4085.

properties of MFC films, Cellulose, (16):75-85.

-Steckel,H., and Nogly,F.M.,2003. Production of chitosan pellets by extrusion/Herinization, European Journal. PHarm.BiopHar, 46, 1-6.

-Tajik, M., 2015. Using of nano-cellulose, poly acrylamide and cationic starch in internal H-bond reinforced of bagasse printing paper, M.S. thesis, Shahid-Behesti University, 1-2.

-Technical Association of Pulp and Paper Industry, 2009. Standard Test Methods. Tappi Press, Atlanta, GA. USA.

-Vanerek, A., Alince, B., and Van de ven, T.G.M., 2006. Bentonite delamination induced by pulp fibers under high shear monitored by calcium carbonate deposition, colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects, 280(1-3):1-8.

www.SID.ir

Archive of SID

Effect of Nano-fibrillated Cellulose and Chitosan Bio-polymeric System on the Optical and Mechanical Properties of Chemi-Mechanical Pulp (CMP)

R. Vaysi[1*] and Y.Yossofi Golordi[2]

1*-Corresponding author, Associate Prof., Islamic Azad University of Chalous,Iran, Email:vaysi_r452@yahoo.com.
2-Graduated in Wood and Paper Technology, Islamic Azad University of Chalous, Iran

Received: Dec., 2019 Accepted: March, 2020

Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of cellulose nano-fibers and chitosan on optical and mechanical properties of chemi-mechanical pulp. For this purpose, the bleached CMP pulp produced at Mazandaran Wood and Paper Industries (MWPI) was randomly selected as research sample. The cellulose nanofibers in the form of white gel was used at 3 levels of 0, 2, and 3%. The chitosan was then added to the CMP pulps suspensions at 5 levels of 0, 0.5, 1, 1.5, 2%, as well. Hand-sheets with a basis weight of 60 gr/m^2 were prepared from the treated pulps. The optical and mechanical properties were then measured and compared using TAPPI standard test methods. The results showed that by adding chitosan, tear, tensile, burst strength and breaking length, air resistance, yellowness, and greenness increased and brightness, Cobb 60 and a* factor decreased. On the other hand, with the addition of chitosan and nano-cellulose to CMP pulp, the tensile, burst , bre strength aking length , air resistance, Cobb 60, yellowness and a* factor increased and the tear, brightness, and opacity decreased. Moreover, the findings showed that by simultaneous addition of 2% chitosan, and 3% cellulose nanofibers to the CMP pulp, most of the paper properties were improved. Therefore, it can also be introduced as the best treatment.

Keywords: Chitosan, Nano cellulose, CMP pulp, Optical and mechanical properties.

www.SID.ir