University of Tehran

Journal of Forest and Wood Products

Online ISSN: 2383-0530

Home Page: https://jfwp.ut.ac.ir

The effect of layering on the paper surface using chitosan and a carboxymethyl cellulose–precipitated calcium carbonate complex on the structural, mechanical, and barrier properties of handsheets

Moghadase Akbari[1*] | Elyas Afra[2] | Mohammadreza Dehghani Firouzabadi[3] | Seyed Majid Zabihzadeh[4]

1. Corresponding author, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran. Email: m.akbari.a.30@gmail.com
2. Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: elyasafra@yahoo.com
3. Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: mdehghani@gau.ac.ir
4. Department of Wood and Cellulose Products, Sari Agricultural and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received: 05 July 2026
Revised: 04 October 2026
Accepted: 22 October 2026
Published online: 20 November 2026

Keywords:
Barrier properties,
Layer-by-layer assembly,
Surface modification,
Sustainable packaging.

ABSTRACT

Introduction: The development of sustainable packaging as an alternative to petroleum-based materials has become one of the most important research priorities. Paper is a suitable option for sustainable packaging due to its recyclability and biodegradability, but the hydrophilic nature of cellulose fibers and their porous structure limit the desirable barrier properties. Therefore, the use of bio-based coatings has been considered as an alternative to petroleum-based coatings. In this study, the surface of handsheet was modified using a layer-by-layer (LbL) method using chitosan (CS) and carboxymethyl cellulose-precipitated calcium carbonate (CMC–PCC) complex, and the effect of the number of coating layers on the structural, mechanical, and barrier properties of the paper was investigated.

Method: First, bleached long fiber pulp with a freeness of 750 ml CSF was refined to 350 ml CSF using a PFI mill. Then, the pulp suspension (2% consistency) was treated with CMC and $CaCl_2$ solutions at boiling-water temperature for 2 h. The treated fibers (30% wt) were used to prepare handsheets with a grammage of 60 g/m². To modify the surface, the papers were first immersed in a chitosan solution (2.5 mg/mL) for 10 min, then rinsed with purified water. Next, the samples were immersed in a CMC-PCC complex mixture at 1.5 mg/mL for 10 min and rinsed again. This cycle was repeated to produce one-, two-, and three-bilayers. Morphological characteristics, particle size and zeta potential, thickness and grammage, tensile index, air permeability, water contact angle, water absorption time, brightness, and opacity were measured.

Results: Scanning electron microscope (SEM) images showed that coating with CS–CMC/PCC reduced the observable void spaces on the paper surface. The presence of CMC as a stabilizer prevented the sedimentation of PCC particles and increased their adsorption onto the fiber surface. Zeta potential measurements confirmed the negative charge of the CMC-modified fiber suspension (−103.2 mV) and the CMC–PCC complex (−5.7 mV), as well as the positive charge of chitosan (+13.2 mV), which provides the necessary condition for the LbL process. The results showed that paper thickness and grammage increased significantly with increasing bilayer number. Despite the presence of the mineral filler, the tensile index increased by 4.25%, 10.89%, and 19.52% in the one-, two-, and three-bilayer samples, respectively, compared with the control sample, which was attributed to the formation of stable layers through electrostatic interactions and the reinforcement of the hydrogen-bond network among chitosan, CMC, and cellulose. Air permeability resistance increased by 272.66%, 652.62%, and 1319.05% in the one-, two-, and three-bilayer samples, respectively, confirming a considerable reduction in the void space between fibers. The water contact angle in the three-bilayer sample increased from 18.31° in the control sample to 81.50°; moreover, the water absorption time of this sample was also higher than that of the control sample. Treatment with one-bilayer of CS–CMC/PCC increased the brightness of paper due to the presence of CMC and PCC, but with an increase in the number of layers, the dominance of chitosan caused a decrease in brightness; nevertheless, layer-by-layer modification resulted in a considerable improvement in paper opacity.

Conclusion: The LbL method using chitosan and the CMC–PCC complex is proposed as an effective, biocompatible, and controllable approach for the simultaneous modification of the surface, mechanical, barrier, and optical properties of handsheets. Increasing the number of bilayers from one to three-bilayers resulted in the improvement of tensile index, air resistance, water contact angle, water absorption time, and opacity.

Cite this article: Akbari, M., Afra, E., Dehghani Firouzabadi, M.R., Zabihzadeh, S.M. (2026). The effect of layering on the paper surface using chitosan and a carboxymethyl cellulose–precipitated calcium carbonate complex on the structural, mechanical, and barrier properties of handsheets. *Journal of Forest and Wood Products*, 79 (3), 321-335. DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2026.417928.1401

© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2026.417928.1401

نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب
سایت نشریه: https://jfwp.ut.ac.ir
دانشگاه تهران
شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۲۳۸۳

تأثیر لایه‌نشانی بر سطح کاغذ با استفاده از کیتوزان و کمپلکس کربوکسی‌متیل‌سلولز–کربنات کلسیم رسوبی بر خواص ساختاری، مکانیکی و ممانعتی کاغذهای دست‌ساز

مقدسه اکبری[1*] | الیاس افرا[2] | محمدرضا دهقانی فیروزآبادی[3] | سید مجید ذبیح‌زاده[4]

۱. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، ایران. رایانامه: m.akbari.a.30@gmail.com
۲. گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: elyasafra@yahoo.com
۳. گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکدهٔ مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: mdehghani@gau.ac.ir
۴. گروه صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران: رایانامه: m.zabihzadeh@sanru.ac.ir

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۴/۱۴
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۷/۱۲
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۷/۳۰
تاریخ انتشار: ۱۴۰۵/۰۸/۲۹

کلیدواژه:
اصلاح سطح، بسته‌بندی پایدار، خواص ممانعتی، لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه.

چکیده

مقدمه: توسعهٔ بسته‌بندی‌های پایدار به‌عنوان جایگزینی برای مواد مبتنی بر نفت، به یکی از مهم‌ترین اولویت‌های پژوهشی تبدیل شده است. کاغذ به‌دلیل قابلیت بازیافت و زیست‌تخریب‌پذیری، گزینه‌ای مناسب برای بسته‌بندی پایدار محسوب می‌شود، اما طبیعت آبدوست الیاف سلولزی و ساختار متخلخل آن خواص ممانعتی مطلوب را محدود می‌کند. ازاین‌رو، استفاده از پوشش‌های زیست‌پایه به‌عنوان جایگزینی برای پوشش‌های پایهٔ نفتی مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، سطح کاغذ دست‌ساز با استفاده از روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه (LbL) با استفاده از کیتوزان (CS) و کمپلکس کربوکسی‌متیل سلولز–کربنات‌کلسیم‌رسوبی (CMC–PCC) اصلاح شد و تأثیر تعداد لایه‌های پوشش بر خواص ساختاری، مکانیکی و ممانعتی کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

روش پژوهش: ابتدا، خمیرکاغذ الیاف بلند رنگبری‌شده با درجهٔ روانی ۷۵۰ میلی‌لیتر CSF، با استفاده از دستگاه PFI تا ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF پالایش شد. سپس، سوسپانسیون خمیر با درصد خشکی ۲ درصد، با محلول CMC و $CaCl_2$ در دمای آب جوش به‌مدت ۲ ساعت تیمار شد و الیاف تیمارشده با نسبت ۳۰ درصد وزنی، در ساخت کاغذهای دست‌ساز با گراماژ ۶۰ گرم بر مترمربع مورد استفاده قرار گرفت. برای اصلاح سطح، کاغذها ابتدا در محلول کیتوزان با غلظت ۲/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر به‌مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شده، سپس با آب تصفیه شسته شدند. در مرحلهٔ بعد، نمونه‌ها در ترکیب کمپلکس CMC-PCC با غلظت میلی‌گرم بر میلی‌لیتر ۱/۵ به‌مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شده و مجدداً شستشو شدند. این چرخه برای ایجاد یک، دو و سه جفت‌لایه تکرار شد. ویژگی‌های ریخت‌شناختی، اندازهٔ ذرات و پتانسیل زتا، ضخامت و گراماژ، شاخص مقاومت کششی، نفوذپذیری هوا، زاویهٔ تماس آب، زمان جذب آب، درجهٔ روشنی و ماتی اندازه‌گیری شد.

یافته‌ها: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که پوشش‌دهی با CS-CMC/PCC منجر به کاهش فضاهای خالی قابل مشاهده در سطح کاغذ شده است. حضور CMC به‌عنوان پایدارکننده، از ته‌نشینی ذرات PCC جلوگیری کرده و جذب آنها را بر سطح الیاف افزایش داد. اندازه‌گیری پتانسیل زتا، بار منفی سوسپانسیون الیاف اصلاح شده با CMC (۱۰۳/۲- میلی‌ولت) و کمپلکس CMC-PCC (۵/۷- میلی‌ولت) و همچنین، بار مثبت کیتوزان (۱۳/۲+ میلی‌ولت) را تأیید کرد که شرط لازم برای انجام فرآیند LbL را فراهم می‌آورد. نتایج نشان داد که ضخامت و گرماژ کاغذ با افزایش تعداد جفت‌لایه‌ها به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. علی‌رغم حضور پرکنندهٔ معدنی، شاخص مقاومت کششی در نمونه‌های یک، دو و سه جفت‌لایه به‌ترتیب ۴/۲۵، ۱۰/۸ و ۱۹/۵۲ درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت که به تشکیل لایه‌های پایدار از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و تقویت شبکهٔ پیوندهای هیدروژنی میان کیتوزان، CMC و سلولز نسبت داده شد. مقاومت به عبور هوا در نمونه‌های یک، دو و سه جفت‌لایه به‌ترتیب ۲۷۲/۶، ۶۵۲/۶ و ۱۳۱۹/۰ درصد افزایش یافت که مؤید کاهش چشمگیر فضای خالی بین الیاف بوده است. زاویهٔ تماس آب در نمونهٔ سه جفت‌لایه، از ۱۸/۳ درجه در نمونهٔ شاهد به ۸۱/۵ درجه افزایش یافت؛ علاوه بر این، زمان جذب آب این نمونه نیز بیشتر از نمونه شاهد بوده است. تیمار یک جفت‌لایه CS–CMC/PCC درجهٔ روشنی کاغذ را به‌دلیل حضور CMC و PCC افزایش داد، اما با افزایش تعداد لایه‌ها، غلبهٔ کیتوزان موجب کاهش درجهٔ روشنی شد؛ بااین‌حال، اصلاح لایه‌به‌لایه باعث بهبود چشمگیر ماتی کاغذ شد.

نتیجه‌گیری: روش LbL با استفاده از کیتوزان و کمپلکس CMC-PCC به‌عنوان رویکردی مؤثر، زیست‌سازگار و قابل‌کنترل برای اصلاح همزمان خواص سطحی، مکانیکی، ممانعتی و نوری کاغذهای دست‌ساز مطرح می‌شود. افزایش تعداد جفت‌لایه‌ها از یک به سه جفت‌لایه، منجر به بهبود شاخص مقاومت کشش، مقاومت به عبور هوا، زاویهٔ تماس آب، زمان جذب آب و ماتی شد.

استناد: اکبری؛ مقدسه، افرا؛ الیاس، دهقانی فیروزآبادی؛ محمدرضا، ذبیح‌زاده؛ سید مجید (۱۴۰۵). تأثیر لایه‌نشانی بر سطح کاغذ با استفاده از کیتوزان و کمپلکس کربوکسی‌متیل‌سلولز–کربنات کلسیم رسوبی بر خواص ساختاری، مکانیکی و ممانعتی کاغذهای دست‌ساز. *نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب*، ۷۹ (۳)، ۳۳۵-۳۲۱. DOI: https:// 10.22059/jfwp.2026.417928.1401

© نویسندگان.
ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.
https://doi.org/10.22059/jfwp.2026.417928.1401

۱. مقدمه

امروزه، گرایش مصرف‌کنندگان به استفاده از مواد بسته‌بندی پایدار در صنعت بسته‌بندی به‌طور چشمگیری افزایش یافته است. مطالعات نشان می‌دهد که مصرف‌کنندگان نه‌تنها تمایل بیشتری به انتخاب این نوع بسته‌بندی‌ها دارند، بلکه حاضرند در مقایسه با بسته‌بندی‌های متداول، هزینهٔ بیشتری نیز برای تهیهٔ محصولات دارای بسته‌بندی پایدار پرداخت کنند [۱]. استفادهٔ گسترده از مواد مبتنی بر نفت طی چند دههٔ گذشته، پیامدهای محیط‌زیستی قابل‌توجهی از جمله مصرف منابع تجدیدناپذیر، افزایش انتشار گازهای گلخانه‌ای و انباشت پسماندهای پلاستیکی را به‌همراه داشته است. در نتیجه، توسعه و به‌کارگیری مواد زیست‌پایه و پایدار به‌عنوان جایگزینی برای مواد بسته‌بندی مشتق از نفت، به یکی از مهم‌ترین اولویت‌های پژوهشی و صنعتی تبدیل شده است. کاغذ به‌دلیل زیست‌پایه بودن، قابلیت بازیافت و زیست‌تخریب‌پذیری، یکی از گزینه‌های مناسب برای توسعهٔ بسته‌بندی‌های کاغذی و جایگزینی برخی از کاربردهای متداول بسته‌بندی به‌شمار می‌رود [۲].

مطالعات انجام‌شده توسط پژوهشگران مؤسسهٔ انرژی و محیط‌زیست آلمان نشان داده است که بسته‌بندی‌های مبتنی بر کاغذ، در مقایسه با بسیاری از مواد بسته‌بندی متداول، آثار محیط‌زیستی کمتری بر جای می‌گذارند [۳]. همچنین، نتایج یک نظرسنجی نشان داد که بیش از ۷۰ درصد از مصرف‌کنندگان هنگام خرید، بسته‌بندی‌های پایدار را به سایر گزینه‌ها ترجیح می‌دهند و حاضرند برای محصولات دارای این نوع بسته‌بندی، حدود ۱۰ درصد هزینهٔ بیشتری نسبت به محصولات با بسته‌بندی متداول پرداخت کنند که بیانگر افزایش اهمیت ملاحظات محیط‌زیستی در رفتار خرید مصرف‌کنندگان است [۲]. افزون بر این، صنعت بسته‌بندی یکی از بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین صنایع جهان به‌شمار می‌رود و در دوران همه‌گیری کووید-۱۹، تقاضا برای کاغذهای بسته‌بندی و همچنین کاغذهای بهداشتی و خانگی در اروپا، به‌ترتیب ۱/۲ و ۱/۳ درصد افزایش یافت که بیانگر نقش روزافزون محصولات کاغذی در این صنعت است [۴].

با وجود مزایای متعدد کاغذ، طبیعت آبدوست الیاف سلولزی و ساختار متخلخل کاغذ، موجب ضعف در خواص ممانعتی شده و کاربرد آن را در بسته‌بندی محدود می‌کند. نفوذپذیری زیاد در برابر بخار آب، اکسیژن، روغن‌های معدنی و چربی‌ها می‌تواند کیفیت و ماندگاری محصولات را کاهش دهد. ازاین‌رو، به‌منظور بهبود خواص ممانعتی کاغذ، پلیمرهای مختلفی از جمله پلیمرهای پایه نفتی مانند پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و اتیلن–وینیل الکل به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. با وجود کارایی مطلوب پلیمرهای پایه نفتی در بهبود خواص ممانعتی کاغذ، استفاده از آنها موجب کاهش زیست‌تخریب‌پذیری و بازیافت‌پذیری کاغذ شده و با تولید میکروپلاستیک‌ها، تهدیدی برای سلامت انسان و محیط‌زیست به‌شمار می‌رود [۵]. ازاین‌رو، توسعهٔ پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر به‌عنوان جایگزینی برای این پلیمرها، به یکی از رویکردهای اصلی در طراحی بسته‌بندی‌های پایدار تبدیل شده است. در این میان، پلیمرهای زیستی مانند پلی‌لاکتیک اسید، پلی‌هیدروکسی‌آلکانوات‌ها، نشاسته، کیتوزان و سایر پلی‌ساکاریدها، به‌دلیل تجدیدپذیر بودن، زیست‌سازگاری و غیرسمی بودن، گزینه‌های مناسبی برای پوشش‌دهی کاغذ محسوب می‌شوند [۶]. از میان این مواد، کربوکسی‌متیل سلولز و کیتوزان به‌عنوان دو پوشش زیستی امیدبخش، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند.

کربوکسی‌متیل سلولز (CMC[1]) یک مشتق آنیونی، محلول در آب و زیست‌تخریب‌پذیر سلولز است که به‌دلیل قابلیت فیلم‌سازی، ایجاد ویسکوزیتهٔ مناسب و قابلیت اصلاح ساختاری، به‌عنوان یکی از پلیمرهای زیست‌پایه امیدبخش در توسعهٔ بسته‌بندی‌های پایدار، به‌ویژه در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی، شناخته می‌شود [۷]. علاوه بر این، CMC پرکاربردترین کو–بایندر و اصلاح‌کنندهٔ رئولوژی در پوشش کاغذ است [۸]. کیتوزان یکی از مهم‌ترین پلیمرهای‌زیستی طبیعی است که از واحدهای گلوکزآمین و N–استیل‌گلوکزآمین متصل‌شده از طریق پیوندهای β– ۱، ۴– گلیکوزیدی تشکیل شده است. این بیوپلیمر از طریق استیل‌زدایی قلیایی کیتین تولید می‌شود و به‌دلیل ویژگی‌های برجسته‌ای نظیر زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، غیرسمی بودن و فعالیت ضدمیکروبی، به‌عنوان یکی از مواد امیدبخش در توسعهٔ سامانه‌های بسته‌بندی پایدار، به‌ویژه در بسته‌بندی مواد غذایی، مورد توجه قرار گرفته است [۹].

به‌منظور ارتقای عملکرد پوشش‌های زیست‌پایه، استفاده از ذرات معدنی در کنار پلیمرهای زیستی به‌عنوان راهکاری مؤثر مورد

[1]Carboxymethyl cellulose

توجه قرار گرفته است. در این میان، کربنات کلسیم رسوبی (PCC[1]) به‌دلیل بهبود خواص نوری، چاپ‌پذیری، پایداری ابعادی و شکل‌گیری ورق، یکی از مهم‌ترین مواد معدنی مورد استفاده در صنعت کاغذ به شمار می‌رود. با این حال، استفاده از PCC به‌عنوان پرکننده در ساختار کاغذ می‌تواند استحکام مکانیکی را کاهش داده و مصرف مواد شیمیایی فرآیند را افزایش دهد [۱۰] ازاین‌رو، به‌کارگیری PCC در سامانه‌های پوشش‌دهی سطح کاغذ، به‌جای استفاده به‌عنوان پرکننده، رویکردی مناسب برای بهره‌مندی از مزایای این ماده با حداقل تأثیر منفی بر استحکام کاغذ محسوب می‌شود.

به‌منظور بهره‌گیری مؤثر از پلیمرهای زیستی و ذرات معدنی در پوشش‌دهی کاغذ، انتخاب یک روش مناسب برای ایجاد پوشش‌های یکنواخت از اهمیت زیادی برخوردار است. در سال‌های اخیر، روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه بر پایهٔ برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی میان پلیمرهای با بار مخالف، به‌عنوان یکی از کارآمدترین روش‌های مهندسی سطح برای ساخت پوشش‌های نازک، یکنواخت و چندلایه بر روی بسترهای مختلف معرفی شده است [۱۱]. بر همین اساس، در پژوهش حاضر، پوشش‌های چندلایه بر پایهٔ کیتوزان (با بار مثبت) و کمپلکس کربوکسی‌متیل سلولز–کربنات کلسیم رسوبی (CMC–PCC) (با بار منفی) به روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه بر روی کاغذ دست‌ساز اعمال شد. سپس، اثر تعداد لایه‌های پوشش (یک تا سه لایه) بر خواص ساختاری، مکانیکی و ممانعتی کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش پژوهش

به‌منظور اصلاح خواص سطح کاغذ، از روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه استفاده شد. برای این منظور، کیتوزان (CS[2]) مورد استفاده از شرکت نانونوین پلیمر تهیه شد. این ماده به‌صورت جامد کرم‌رنگ، با ماهیت کاتیونی، خلوص بیش از ۹۹٫۹ درصد و درجهٔ استیل‌زدایی ۷۵ تا ۸۵ درصد بود. محلول کیتوزان مطابق دستورالعمل شرکت سازنده، با حل کردن این پلیمر در محلول ۱ درصد اسید استیک، در دمای محیط و تحت همزدن مداوم تهیه شد و غلظت نهایی آن برابر با ۲٫۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر تنظیم شد. کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) تولید شرکت مرک (آلمان) و کربنات کلسیم رسوبی (PCC) تهیه‌شده از کارخانهٔ چوب و کاغذ مازندران نیز به‌عنوان اجزای سامانه پوششی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲–۱. آماده‌سازی الیاف سلولزی و تهیه نمونه‌های کاغذ دست‌ساز

به‌منظور تهیهٔ کاغذهای دست‌ساز، از خمیر الیاف بلند رنگبری‌شده وارداتیِ موجود در شرکت چوب و کاغذ مازندران استفاده شد که مشخصات آن در جدول ۱ خلاصه شده است. خمیرکاغذ پس از تعیین درصد خشکی و تنظیم آن بر روی ۱۰ درصد، با استفاده از دستگاه پالایشگر PFI و براساس استاندارد TAPPI T248 sp-00، تحت عملیات پالایش قرار گرفت. درجهٔ روانی خمیر نیز مطابق با استاندارد TAPPI T227 om-99 اندازه‌گیری شد که میزان آن از ۷۵۰ میلی‌لیتر CSF قبل از پالایش به ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF پس از پالایش کاهش یافت. در مرحلهٔ بعد، سوسپانسیون خمیر با درصد خشکی ۲ درصد تهیه شد و مطابق روش گزارش‌شده توسط Wu و Farnood (۲۰۱۴)، با CMC تیمار شد [۱۲]. بدین‌منظور، محلول CMC همراه با $CaCl_2$ به سوسپانسیون خمیر افزوده و مخلوط به‌مدت ۲ ساعت در دمای آب جوش تحت همزدن مداوم حرارت‌دهی شد. $CaCl_2$ به‌عنوان یک الکترولیت، به‌منظور کاهش دافعهٔ الکترواستاتیکی بین الیاف سلولزی آنیونی و CMC با بار منفی و در نتیجه تسهیل جذب و اتصال مؤثر CMCبر سطح الیاف از طریق پیوندهای هیدروژنی مورد استفاده قرار گرفت. در نهایت، الیاف تیمارشده شست‌وشو و پس از حذف CMCاضافی، مجدداً در آب پراکنده شدند. کاغذهای دست‌ساز با گراماژ ۶۰ گرم بر مترمربع مطابق استاندارد TAPPI T205 sp-02 تهیه شدند. برای این منظور، سوسپانسیونی شامل ۷۰ درصد الیاف سلولزی تیمارنشده و ۳۰ درصد الیاف تیمارشده با CMC (MLF) به‌عنوان مادهٔ اولیه مورد استفاده قرار گرفت.

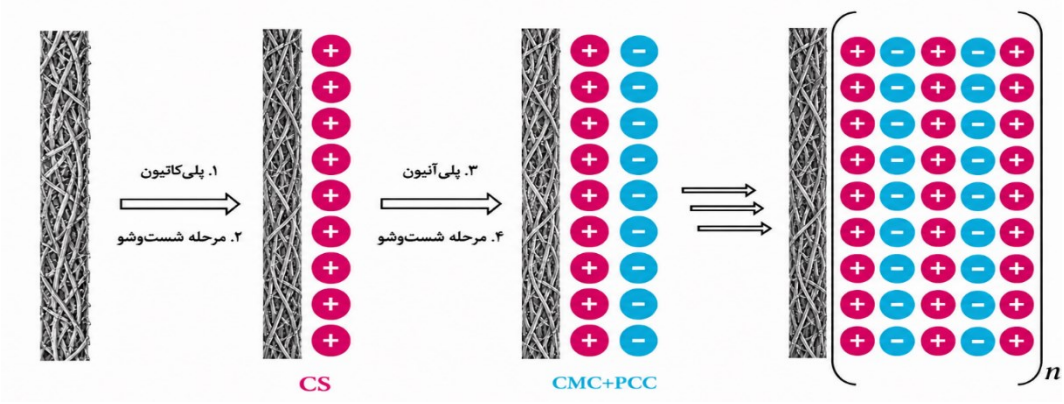
[1]Precipitated calcium carbonate
[2]Chitosan

جدول ۱- ویژگی‌ها و مشخصات فنی خمیر الیاف بلند رنگ‌بری‌شده مورد استفاده

ویژگی (استاندارد)	مقدار استاندارد	مشخصات فنی
درجه روشنی (درصد)، (ISO 2470-1)	۸۷/۵	۸۶–۸۸
ناخالصی‌ها (میلی‌متر مربع بر کیلوگرم)، (ISO 5350)	۰/۶	–
مواد استخراجی (درصد)، (SCAN-CM 49:93)	۰/۰۷	⩽ ۰/۱۵
مقدار خاکستر (درصد)، (ISO 1762)	۰/۱۱	⩽ ۰/۲
pH (ISO 6588)	۶/۴	۶/۰ – ۷/۰
طول الیاف (میلی‌متر)، (L&W Fibermaster)	۲/۳	–
زبری الیاف (میلی‌گرم بر متر)، (Metso FS5)	۰/۱۶	–

۲–۲. روش لایه‌به‌لایه CS-CMC/PCC

کاغذ دست‌ساز MLF تازه تهیه شده، ابتدا، در محلولی از کیتوزان (۲/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) با بار مثبت، به‌مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شد و با آب‌تصفیه به‌مدت ۱۵ دقیقه شسته شد تا کیتوزان اضافی حذف گردد. سپس کاغذهای دست‌ساز در ترکیب CMC-PCC با بار منفی غوطه‌ور شد (۱/۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) که زمان این غوطه‌وری نیز ۱۰ دقیقه بود. سپس نمونه‌ها برای حذف ترکیبات اضافی دوباره شستشو داده شدند [۱۲]. مراحل فوق تکرار شد، و یک تا سه جفت‌لایه از $(CS\text{-}CMC/PCC)_{1\text{-}3}$ به‌دست آمد. در شکل ۱، شمایی از تکنیک لایه‌نشانی LbL نشان داده شده است.



شکل ۱. شمایی از تکنیک LbL

۲–۳. ارزیابی ویژگی‌ها

ریخت‌شناختی سطحی نمونه‌های کاغذ با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM[1])، مدل SNE-4500M، ساخت کرهٔ جنوبی مورد بررسی قرار گرفت. پیش از تصویربرداری، سطح نمونه‌ها به‌منظور افزایش رسانایی، با لایه‌ای نازک از طلا پوشش‌دهی شدند. اندازهٔ ذرات و پتانسیل زتای سوسپانسیون الیاف بلند رنگبری‌شده (MLF)، محلول کیتوزان و سوسپانسیون CMC–PCC با استفاده از دستگاه Zetasizer مدل SZ-100، ساخت Horiba، اندازه‌گیری شد. ویژگی‌های مختلف کاغذ شامل گراماژ (طبق استاندارد (T 410 om-02)، ضخامت (T 411 om-02) و مقاومت کششی (T 494 om-96) با دستگاه SANTAM STM-20) اندازه‌گیری شد. نفوذپذیری هوا با آزمونگر گرلی مطابق استاندارد T 460 om-02 سنجیده شد و خواص ترشوندگی سطح با استفاده از ۵ میکرولیتر قطرهٔ آب مقطر، توسط میکروسکوپ دیجیتال Dino-Lite و تحلیل تصاویر با نرم‌افزار Image-J ارزیابی شد. زمان جذب قطرهٔ آب، درجهٔ روشنی و ماتی کاغذهای دست‌ساز، به‌ترتیب مطابق با روش‌های استاندارد TAPPI T 835om-14، TAPPI T 452 و TAPPI T 425 اندازه‌گیری شد.

[1]Scanning Electron Microscope

۲-۴. تجزیه‌وتحلیل آماری

تمامی آزمون‌ها و اندازه‌گیری ویژگی‌های مختلف در حداقل سه تکرار انجام شد و داده‌های حاصل ثبت شد. تجزیه‌وتحلیل آماری نتایج با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخهٔ ۱۶ و در قالب طرح کاملاً تصادفی انجام گرفت. همچنین، برای بررسی معنی‌داری داده‌ها از آزمون تحلیل واریانس (ANOVA) و به‌منظور مقایسهٔ میانگین‌ها از آزمون چنددامنه‌ای دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد ($P<۰/۰۵$) استفاده شد.

۳. یافته های پژوهش و بحث

۳-۱. تأثیر استفاده از CMC به‌عنوان اصلاح‌کنندهٔ رئولوژی

۳-۱-۱. تصاویر SEM کاغذ اصلاح شده با روش LbL حاوی کیتوزان-PCC با و بدون CMC

به‌منظور بررسی تغییرات ریخت‌شناختی سطحی کاغذهای اصلاح شده، تصاویر میکروسکوپ SEM مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۲- الف و ب، تصاویر SEM مربوطبه سطح کاغذ MLF و کاغذ اصلاح شده با محلول کیتوزان نشان داده شده است. در کاغذ MLF، شبکه‌ای از الیاف درهم‌تنیده با سطحی ناهموار مشاهده می‌شود و همچنین فضاهای خالی بین‌الیافی در سطح نمونه قابل مشاهده است. پس از غوطه‌وری کاغذ در محلول کیتوزان، سطح نمونه یکنواخت‌تر مشاهده شد؛ این تغییر احتمالاً ناشی از قرارگیری کیتوزان بر روی سطح الیاف و در نواحی بین‌الیافی است. با توجه به ماهیت کاتیونی کیتوزان و وجود گروه‌های عاملی در سطح الیاف سلولزی، برهم‌کنش کیتوزان با بستر سلولزی می‌تواند از طریق جاذبه‌های الکترواستاتیکی، پیوند هیدروژنی و سایر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی صورت گیرد که این امر می‌تواند در افزایش انسجام نسبی ساختار کاغذ مؤثر باشد. نتایج به‌دست‌آمده در این مطالعه با گزارش Bhardwaj و همکاران (۲۰۲۳) همخوانی دارد؛ به‌طوری‌که آنها نیز نشان دادند، کیتوزان با اصلاح سطح کاغذهای بدون پوشش و استقرار در فضاهای بین‌الیاف سلولزی، موجب ایجاد سطحی هموارتر می‌شوند [۱۳].

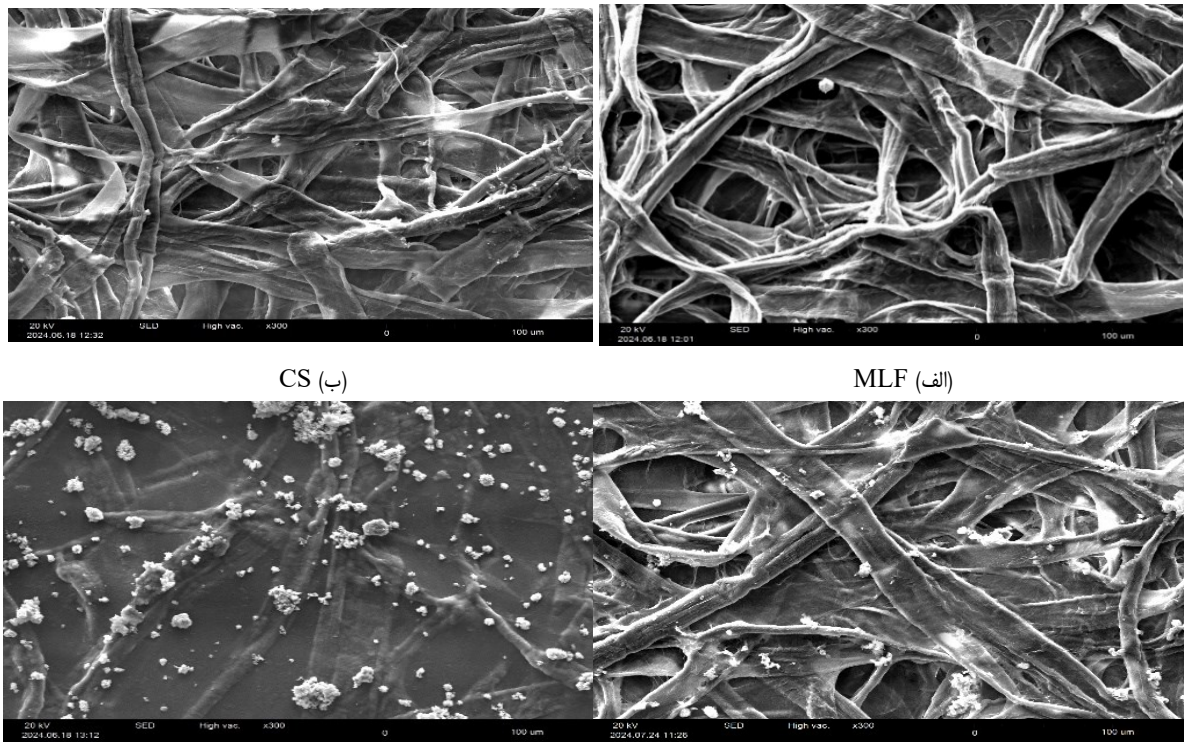
براساس تصویر ۲-ج، در غیاب CMC، میزان حضور و تجمع ذرات PCC بر سطح الیاف کمتر مشاهده می‌شود، در حالی‌که با افزودن CMC به سوسپانسیون PCC، ذرات بیشتری بر روی سطح الیاف و در نواحی بین‌الیافی مشاهده می‌شوند. این رفتار را می‌توان به نقش CMC در بهبود پایداری و توزیع ذرات در سوسپانسیون و نیز تسهیل استقرار آنها در ساختار کاغذ نسبت داد. در نتیجه، در نمونه‌های حاوی CMC، سطح کاغذ در تصاویر SEM یکنواخت‌تر به‌نظر می‌رسد و فضاهای خالی قابل مشاهده در سطح، کاهش می‌یابد. این یافته‌ها با نتایج گزارش‌شده توسط Arbatan و همکاران (۲۰۱۲) همخوانی دارد؛ به‌طوری‌که حضور عامل اتصال‌دهندهٔ نانوالیاف سلولزی موجب تشکیل تجمعات متراکم‌تر PCC بر روی سطح الیاف و در نواحی بین‌الیافی شده است [۱۴]. به‌طور کلی، تصاویر SEM نشان می‌دهند که رسوب‌گذاری سامانهٔ CS-CMC/PCC موجب افزایش پوشش سطح الیاف و کاهش فضاهای خالی قابل مشاهده در سطح کاغذ شده است. این نتایج را می‌توان با افزایش مقاومت به عبور هوا در کاغذهای اصلاح‌شده، به‌دلیل حضور پوشش‌های زیستی، مرتبط دانست.

۳-۱-۲. نقش CMC به‌عنوان پایدارکنندهٔ سوسپانسیون و جلوگیری از ته‌نشینی ذرات PCC

هدف از این بخش از مطالعه، بررسی نقش CMC در افزایش پایداری سوسپانسیون PCC و جلوگیری از ته‌نشینی ذرات آن بود. ایجاد یک سوسپانسیون پایدار و یکنواخت از PCC، برای تشکیل یک لایهٔ پوششی همگن در مرحلهٔ LbL ضروری است؛ زیرا پراکندگی مناسب ذرات، امکان تشکیل ساختار یکنواخت روی سطح کاغذ را فراهم می‌کند. از این‌رو، در این مرحله تلاش شد تا با استفاده از CMC، علاوه بر جلوگیری از تجمع و ته‌نشینی ذرات PCC، شرایط لازم برای تهیهٔ یک سوسپانسیون پایدار و قابل استفاده در فرآیند LbL فراهم شود. انتخاب CMC در این پژوهش، براساس نقش مؤثر ترکیبات سلولزی در تثبیت و نگهداری ذرات PCC در ساختارهای پوششی انجام شد. در این زمینه، Arbatan و همکاران (۲۰۱۲) نشان دادند که استفاده از نانوفیبرهای سلولزی (CNF[1]) به‌عنوان یک بایندر، می‌تواند چسبندگی و ماندگاری ذرات PCC را روی سطح کاغذ بهبود داده و تشکیل یک ساختار زبر و پایدار را

[1]Cellulose nanofibers

تسهیل کند. نتایج آنها نشان داد، پوشش‌دهی کاغذ با سوسپانسیون آبی PCC/CNF موجب ایجاد تجمعات پایدار PCC روی سطح کاغذ شد، این نتایج نشان داد که جزء سلولزی نقش کلیدی در تثبیت ذرات PCC و ایجاد زبری سطح دارد.



(الف) MLF (ب) CS

(ج) بدون CMC (د) با CMC

شکل ۲. تصاویر SEM، کاغذ MLF (الف)، کاغذ اصلاح شده با کیتوزان (ب)، کاغذ اصلاح شده با روش LbL حاوی کیتوزان-PCC بدون CMC (ج) و کاغذ اصلاح شده با روش LbL حاوی کیتوزان-PCC با CMC (د)

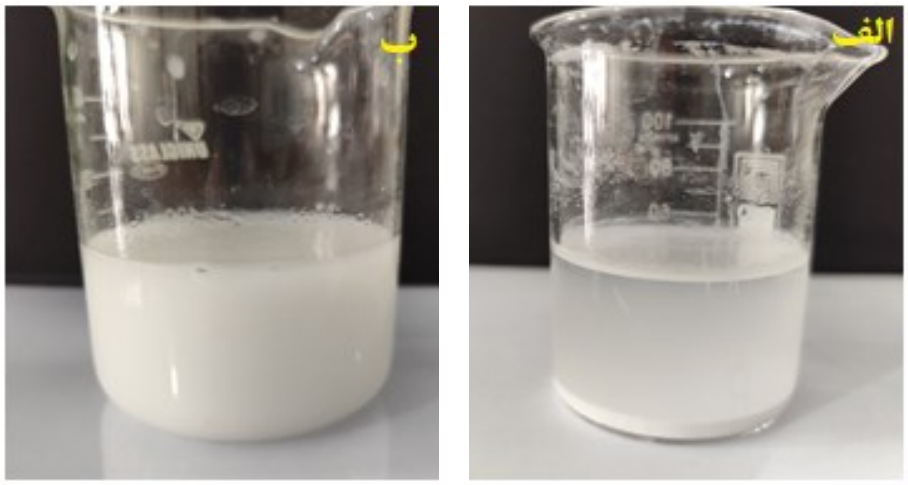
همان‌گونه که در شکل ۳- الف مشاهده می‌شود، ذرات PCC پس از پراکنده شدن در آب، در مدت زمانی کمتر از یک دقیقه به‌طور کامل ته‌نشین می‌شوند. در مقابل، زمانی‌که این ذرات در محلول CMC قرار می‌گیرند، حتی پس از گذشت حداقل یک ساعت نیز هیچ‌گونه ته‌نشینی قابل مشاهده نیست (شکل ۳- ب). این نتایج نشان می‌دهد که افزودن CMC موجب افزایش پایداری سوسپانسیون ذرات PCC شده و از تجمع و ته‌نشینی سریع آنها جلوگیری می‌کند. با توجه به اینکه CMC به‌عنوان یکی از رایج‌ترین اصلاح‌کننده‌های رئولوژیکی در پوشش‌های کاغذی شناخته می‌شود [۸]، در پژوهش حاضر نقش یک جزء کلیدی را در تشکیل لایهٔ پوششی مبتنی بر PCC ایفا می‌کند. Backfolk و همکاران (۲۰۰۲) مکانیسم‌های جذب و ارتباط CMC و $CaCO_3$ را از طریق ایزوترم‌های جذب مورد مطالعه قرار داده‌اند. آنها دریافتند که این تعاملات با مقدار سایت‌های اسید لوئیس در $CaCO_3$ مرتبط است که منجر به تشکیل کمپلکس‌های $CMC^{-}Ca^{+2}$ می‌شود [۱۵]. همچنین نویسندگان گزارش دادند که گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل در CMC نحوهٔ جذب این پلی‌ساکارید در محلول معدنی/آبی را تحت‌تأثیر قرار می‌دهند. جذب مولکول‌های CMC به ذرات کربنات‌کلسیم، به سایت‌های سطحی ca^{2+} وابسته است [۱۶].

۳-۲. اندازه‌گیری بار سطحی ذرات با آزمون طیف سنجی نور فعال[1] (DLS)

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، به‌منظور ارزیابی ویژگی‌های بار سطحی سوسپانسیون الیاف اصلاح شده با CMC، محلول کیتوزان و ترکیب CMC+PCC، پتانسیل زتا با استفاده از روش طیف‌سنجی نور فعال اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که الیاف سلولزی، به‌دلیل فراوانی گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولز و همچنین حضور CMC در ساختار کاغذ، دارای بار

[1]Dynamic Light Spectroscopy

سطحی منفی بوده و پتانسیل زتای آن برابر با ۱۰۳/۲- میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. در مقابل، محلول کیتوزان پتانسیل زتای ۱۳/۲ + میلی‌ولت را نشان داد که بیانگر حضور گروه‌های آمینی پروتون‌دار و باردار مثبت در زنجیرهٔ مولکولی کیتوزان در محیط اسیدی است. همچنین، برای ترکیب CMC+PCC مقدار پتانسیل زتا برابر با ۵/۷ – میلی‌ولت به‌دست آمد که این بار منفی عمدتاً به حضور گروه‌های COO^- بر سطح ذرات نسبت داده می‌شود. نتایج به‌دست‌آمده با گزارش Rudi (۲۰۱۸) همخوانی دارد؛ به‌گونه‌ای که در آن مطالعه نیز تغییرات متناوب پتانسیل زتا به ماهیت کاتیونی کیتوزان، ناشی از پروتون‌دار شدن گروه‌های آمینی در محیط اسیدی، و ماهیت آنیونی CMC، ناشی از حضور گروه‌های کربوکسیلات، نسبت داده شد [۱۷].



شکل ۳. تصاویر مربوط PCC پراکنده شده در آب بعد از یک دقیقه (الف)، PCC پراکنده شده در محلول CMC بعد از یک ساعت (ب)

جدول ۲. پتانسیل زتای (الف) الیاف اصلاح شده با CMC، (ب) محلول کیتوزان و (ج) ترکیب CMC+PCC

نمونه	پتانسیل زتا
الیاف اصلاح شده با CMC	۱۰۳/۲ -
CS	۱۳/۲ +
CMC+PCC	۵/۷ -

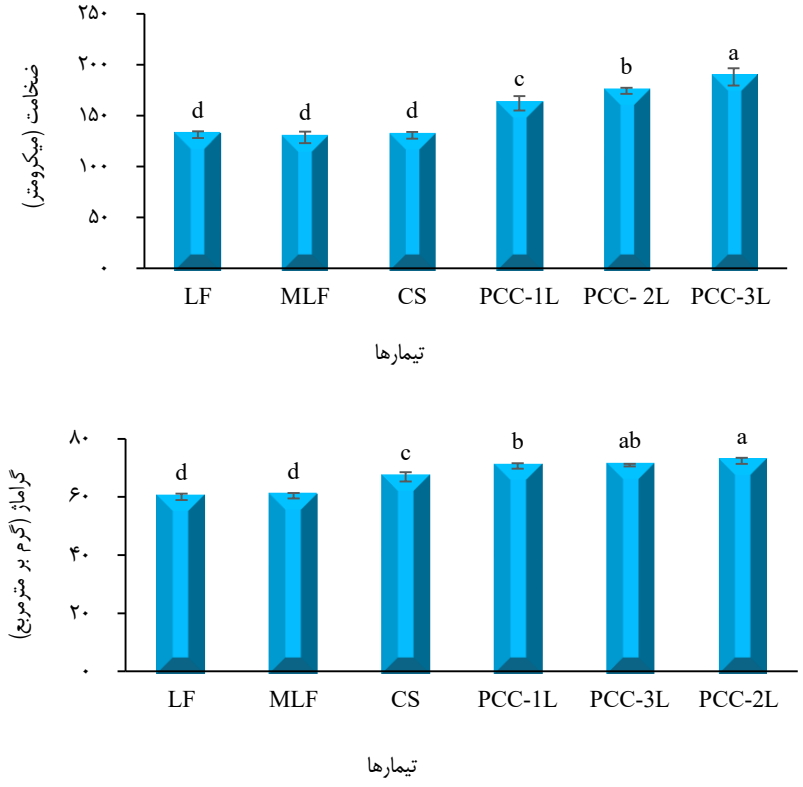
۳–۳. ضخامت و گراماژ

مقادیر ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با PCC با استفاده آزمون تجزیه واریانس بررسی شد. نتایج نشان داد بین مقادیر به‌دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد. همان‌طورکه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، اصلاح کاغذ باعث افزایش ضخامت آن شده و با افزایش تعداد جفت‌لایه‌ها، این افزایش ضخامت روند صعودی داشته است. این افزایش ضخامت می‌تواند به حضور ذرات PCC بر روی سطح کاغذ و ایجاد ناهمواری‌ها در ساختار سطح نسبت داده شود. با توجه به شکل ۴ همچنین مشاهده می‌شود که مقادیر گراماژ کاغذهای اصلاح شده با CS-CMC/PCC، بیش‌تر از کاغذهای LF و MLF می‌باشد. با توجه به دانسیتهٔ زیاد PCC، افزایش گراماژ نمونه‌های اصلاح‌شده عمدتاً به حضور این ذرات نسبت داده می‌شود. این لایه‌های اضافی سبب افزایش جرم کلی کاغذ اصلاح شده می‌شوند. در نتیجه، گراماژ کاغذ اصلاح شده در مقایسه با کاغذ شاهد، افزایش می‌یابد.

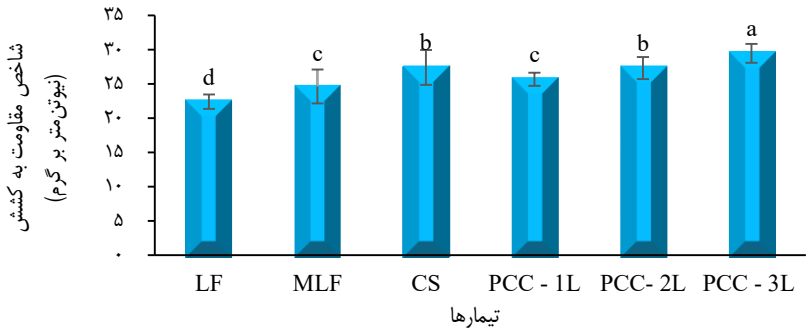
۳–۴. شاخص مقاومت کشش

تغییرات شاخص مقاوت کششی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با کمپلکس CS-CMC/PCC در شکل ۵ نشان داده شده است. اصلاح کاغذها با کیتوزان باعث بهبود شاخص مقاومت کشش آنها در مقایسه با کاغذهای شاهد شده است. این بهبود

احتمالاً به‌دلیل پر شدن منافذ درون بستر کاغذی توسط کیتوزان و برهمکنش قوی بین کیتوزان و سلولز است، که فرآیند انتقال تنش را در کاغذ افزایش می‌دهد و تیمارکیتوزان باعث بهبود استحکام پیوند بین الیاف در کاغذ می‌شود [۱۸]. Rudi (۲۰۱۸)، گزارش کردند که تشکیل چندلایه‌های کیتوزان – CMC بر سطح الیاف بازیافتی، به‌دلیل افزایش سطح پیوندیافته بین الیاف و بهبود پیوندهای بین‌الیافی، موجب افزایش شاخص مقاومت کششی کاغذ شد [۱۷]، بر این اساس، در ساختار چندلایه CS-CMC/PCC، حضور کیتوزان و CMC می‌تواند با تقویت پیوندهای بین‌الیاف و افزایش انسجام شبکه کاغذ، نقش مؤثری در بهبود مقاومت کششی کاغذهای اصلاح‌شده ایفا کند. بر این اساس، در مقایسه با نمونهٔ شاهد، مقاومت کششی کاغذهای اصلاح‌شده با چندلایه CS-CMC/PCC افزایش یافت و با افزایش تعداد جفت‌لایه‌ها، بهبود بیشتری در این ویژگی مشاهده شد. نمونه‌های $_{۱}$(CS-CMC/PCC)، $_{۲}$(CS-CMC/PCC) و $_{۳}$(CS-CMC/PCC) به‌ترتیب ۴/۲، ۱۰/۸، ۱۹/۵ درصد افزایش مقاومت کششی داشته است. دلیل این افزایش را می‌توان به این نکته نسبت داد که با افزایش تعداد لایه‌ها، افزایش کیتوزان بیش‌تر از افزایش PCC بوده است. کیتوزان و سلولز شباهت ساختاری قابل‌توجهی دارند و بنابراین سازگاری و میل ترکیبی زیادی برای جذب بر روی سطوح الیاف سلولزی از خود نشان می‌دهند. کیتوزان، به‌دلیل خواص تشکیل فیلم و ارتباط گروه‌های آمین و گروه‌های هیدروکسیل کیتوزان برای تشکیل پیوند با سطوح سلولزی، کیتوزان به‌عنوان یک جزء امیدوارکننده در نظر گرفته می‌شود که به مقاومت و خواص ممانعتی کاغذ کمک می‌کند [۱۳]. در واقع کیتوزان در محیط اسیدی با پروتون‌دار شدن گروه‌های آمینی، دارای بار مثبت (NH_3^+) می‌شود؛ درحالی‌که CMC به‌دلیل گروه‌های COO^-دارای بار منفی است. همچنین، PCC از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیکی میان گروه‌های منفی CMC و یون‌های کلسیم، کمپلکس CMC–PCC را تشکیل می‌دهد. در فرآیند لایه‌نشانی، جاذبه الکترواستاتیکی بین گروه‌های NH_3^+ کیتوزان و COO^- همراه با پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز، لایه‌ای پایدار و شبکه‌ای پیوندی در سطح و بین الیاف ایجاد می‌کند. این ساختار متراکم، علت افزایش مقاومت کششی کاغذ است و با نتایج Wu و Farnood (۲۰۱۴) دربارهٔ نقش کمپلکس CMC/CS در بهبود استحکام کاغذ همخوانی دارد [۱۲].



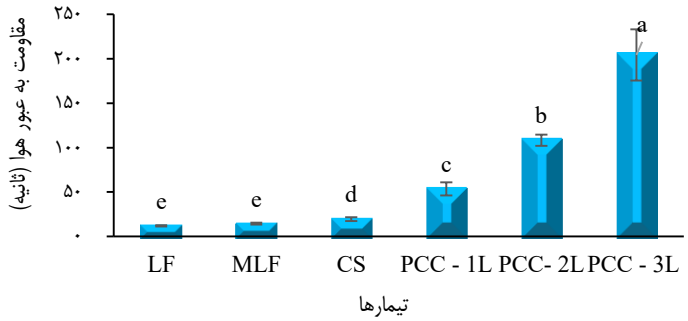
شکل ٤. ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC



شکل ۵. شاخص مقاومت کشش‌کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC

۳–۵. مقاومت به عبور هوا

نفوذپذیری هوا مشخص می‌کند که چه مقدار هوای محیط می‌تواند در یک بازهٔ زمانی مشخص از حفرات یا سوراخ‌های پین یک بستر کاغذی عبور کند [۱۸]. با توجه به شکل ۶، نتایج تحلیل آماری نشان داد که تیمارهای اعمال‌شده کیتوزان و کمپلکس CS-CMC/PCC تأثیر معنی‌داری بر مقاومت به عبور هوای کاغذها در سطح ۵ درصد دارند. مقادیر مقاومت به عبور هوای برای LF و MLF، به‌ترتیب ۱۲/۰ ثانیه و ۱۴/۴ ثانیه بود. همچنین، اعمال کیتوزان موجب افزایش مقاومت به عبور هوای کاغذ شد. این نتایج با یافته‌های Bhardwaj و همکاران (۲۰۲۳) همخوانی دارد؛ به‌طوری‌که در مطالعهٔ آنها نیز پوشش‌دهی با کیتوزان با کاهش معنی‌دار نفوذپذیری هوا همراه بود [۱۳]. طبق نتایج به‌دست‌آمده، مقاومت به عبور هوا در کاغذهای اصلاح‌شده با یک، دو و سه جفت‌لایه CS/CMC-PCC در مقایسه با نمونه شاهد، به‌ترتیب ۲۷۲/۶، ۶۵۲/۶ و ۱۳۱۹/۰ درصد افزایش یافت. این افزایش در مقاومت به عبور هوا، مؤید تشکیل یک ساختار سطحی متراکم‌تر کاغذ در اثر پوشش‌دهی با CS-CMC/PCC می‌باشد. این یافته‌ها با تصاویر SEM همخوانی داشته به‌طوری که حضور ذرات PCC بر روی سطح الیاف و کاهش نسبی فضای خالی بین‌الیاف در مقایسه با نمونهٔ شاهد قابل مشاهده است. این مشاهدات، مکمل نتایج حاصل از آزمون مقاومت به عبور هوا بوده و نشان می‌دهد که ذرات PCC در بستر CMC، با قرارگیری بر روی سطح و تغییر ساختار مسیرهای عبور هوا، می‌توانند موجب افزایش مقاومت در برابر عبور هوا شوند.

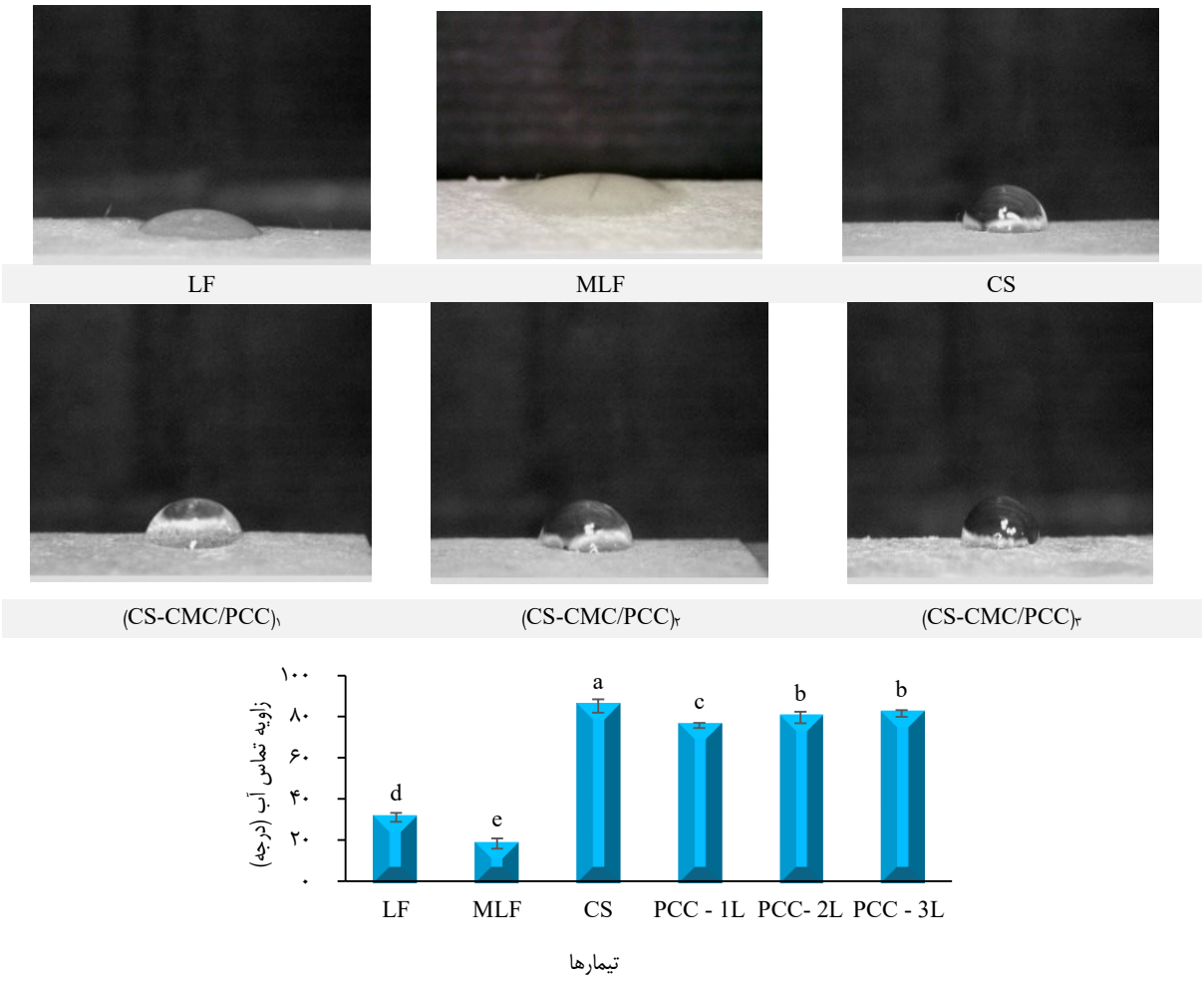


شکل ٦. مقاومت به عبور هوا کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC

۳–۶. آزمون زاویه‌تماس‌آب

تغییرات مقادیر زاویه‌تماس‌آب نمونه‌های کاغذ پس از اعمال قطره آب بر روی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC در شکل ۷ نشان داده شده است. کاغذ ساخته شده از الیاف سلولزی بسیار آب‌دوست است و به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان، در تعامل با آب، مقادیر زیادی آب جذب می‌کند [۱۹]. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، کاغذ اصلاح شده با کیتوزان، منجر به افزایش مقاومت به آب کاغذ شده که با نتایج Tanpichai و همکارن (۲۰۲۰) مطابقت دارد [۱۸]. افزایش زاویه‌تماس‌آب در کاغذ اصلاح شده با کیتوزان، در مقایسه با کاغذ MLF، به‌دلیل استقرار گروه‌های آمین (NH_3) در سطح کاغذ و

جایگزینی آن با گروه‌های هیدروکسیل آزاد می‌باشد. علاوه براین، وجود سطح پیوسته، با سطح پیوند بیش‌تر و تخلخل کم‌تر در کاغذهای اصلاح شده در مقایسه با کاغذهای شاهد، سبب ممانعت فیزیکی برای نفوذ آب، افزایش زاویه‌تماس و آب‌گریزی بیش‌تر این کاغذها شده است. با این حال، نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه‌تماس نشان می‌دهد که اعمال پوشش CS-CMC/PCC منجر به افزایش قابل‌توجه زاویه‌تماس نسبت به نمونهٔ شاهد شده است. به‌گونه‌ای که زاویه‌تماس برای نمونه LF و MLF به ترتیب ۳۱/۰ و ۱۸/۳ درجه بوده در حالی‌که این مقدار برای نمونه‌های تیمارشده با یک، دو و سه لایه PCC به‌ترتیب به ۷۵/۶، ۷۹/۵ و ۸۱/۵ درجه افزایش یافته است. این افزایش در زاویه‌تماس، بیانگر کاهش نسبی آب‌دوستی سطح کاغذ در نتیجه پوشش‌دهی است، هرچند که ماهیت آب‌دوست ترکیبات به‌کاررفته، مانع از دستیابی به خاصیت کاملاً آب‌گریز شده است. همچنین مقایسه با نمونهٔ MLF و نمونهٔ CS نشان می‌دهد که پوشش PCC بر روی بستر CMC، اگرچه آب‌دوستی سطح را نسبت به کاغذ خام کاهش می‌دهد، اما در مقایسه با CS، اندکی زاویه‌تماس کمتری دارد که می‌تواند ناشی از حضور ذرات معدنی PCC و همچنین CMC با ماهیت آبدوست نسبی باشد. به‌طور کلی، روند افزایشی زاویه‌تماس با افزایش تعداد لایه‌های پوشش (از یک به سه جفت‌لایه) حاکی از تأثیر مثبت و تدریجی پوشش‌دهی در بهبود رفتار سطحی کاغذ است. این نتایج با یافته‌های Li و همکاران (۲۰۱۹) همخوانی دارد؛ آنها از لایه‌های متوالی کاراگینان، کیتوزان، مونتموریلونیت[1] و کیتوزان برای اصلاح الیاف سلولزی استفاده کردند و گزارش دادند که به‌دلیل ماهیت آبدوست تمام مواد به‌کاررفته در فرآیند لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه، نمونه‌های کاغذ اصلاح‌شده همچنان آب‌دوستی بالایی داشتند [۱۹].

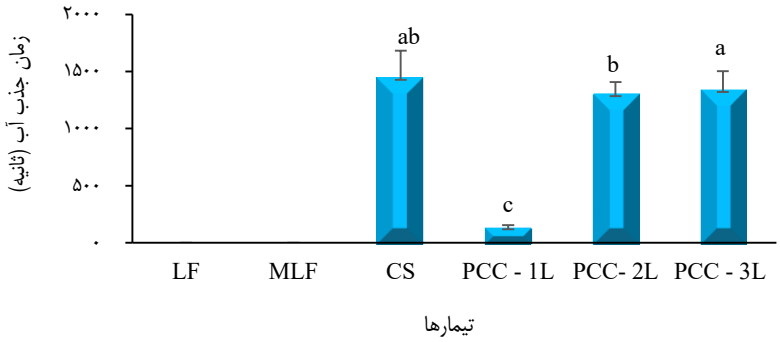


شکل ۷. زاویه‌تماس آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC

[1] Montmorillonite

۳–۷. زمان جذب آب

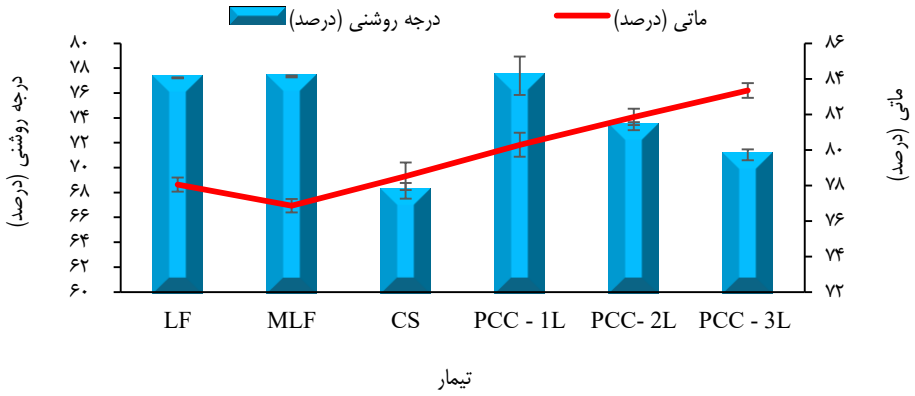
تغییرات مقادیر زمان جذب قطره آب نمونه‌های کاغذ پس از اعمال قطره آب در کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با جفت‌لایه (CS-CMC-PCC) در شکل ۸– نشان داده شده است. تغییر در زمان جذب آب در تیمارهای مختلف را می‌توان به تغییر ترکیب مواد و تعداد لایه‌ها، نسبت داد که بر جذب آب به‌طور متفاوتی تأثیر می‌گذارند. اصلاح کاغذ با پلیمرهای زیستی، زمان جذب آب را در مقایسه با کاغذهای LF و MLF افزایش داد. هنگامی‌که کاغذ در کیتوزان (CS) غوطه‌ور می‌شود، زمان جذب آب، افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به‌وجود فضای خالی مسدود شده در اثر حضور کیتوزان و همچنین آبدوستی کم‌تر کیتوزان در مقایسه با سلولز نسبت داد [۱۸]. هنگامی‌که کاغذ در ترکیب (CS-CMC-PCC) غوطه‌ور می‌شود، زمان جذب آب در مقایسه با کاغذ شاهد افزایش اما در مقایسه با کیتوزان در یک لایه، کاهش می‌یابد. این کاهش در زمان جذب آب می‌تواند به‌دلیل وجود CMC در ترکیب باشد که جذب آب به بستر کاغذ را در مقایسه با کیتوزان افزایش می‌دهد. با افزایش تعداد جفت‌لایه‌های CS/CMC-PCC، زمان جذب آب نیز افزایش یافت. این افزایش را می‌توان به اثر تجمعی لایه‌بندی نسبت داد، به‌طوری‌که هر لایه اضافی به‌عنوان یک مانع عمل کرده و مانع نفوذ آب به بستر کاغذ می‌شود.



شکل ۸. تغییرات مقادیر جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC

۳–۸. درجهٔ روشنی و ماتی

تغییرات مقادیر ماتی نمونه‌های کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با PCC در شکل ۹، نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل، مشاهده می‌شود، تیمار کاغذ با کیتوزان منجر به کاهش درجه روشنی و افزایش ماتی کاغذ شده است که با نتایج Khantayanuwong و همکاران (۲۰۱۷) مطابقت دارد [۲۰]. این کاهش احتمالاً علاوه بر رنگ زرد محلول کیتوزان، به کاهش فضاهای خالی در ساختار کاغذ مربوط است. در نتیجه، شکست و پراکندگی نور کاهش یافته و جذب نور افزایش می‌یابد؛ بنابراین، روشنایی کاغذ کاهش می‌یابد. افزایش جذب نور همچنین می‌تواند با افزایش ماتی نمونه‌های تیمارشده همراه باشد [۲۰]. Ashori و همکاران (۲۰۰۵) بیان کردند، افزودن کیتوزان روشنایی را کمی کاهش و ماتی را افزایش می‌دهد [۲۱]. هنگامی که کاغذ با ترکیب $(CS- CMC/PCC)_1$ تیمار می شود، در مقایسه با کاغذ تیمار شده با کیتوزان و همچنین کاغذ شاهد، درجهٔ روشنی افزایش می یابد. این افزایش روشنایی را می توان به وجود CMC و PCC نسبت داد که با رنگ زرد کیتوزان مقابله می کنند. با افزایش تعداد جفت‌لایه‌ها $(CS- CMC/PCC)_2$ و $(CS- CMC/PCC)_3$، درجهٔ روشنی کاهش یافته است که این کاهش درجهٔ روشنی را می‌توان به تسلط کیتوزان در ترکیب پوشش و افزایش غلظت آن با افزایش هر لایه نسبت داد که از سهم PCC بیشتر است. لازم به ذکر است که اثر تجمعی کیتوزان و فرآیند اصلاح کاغذ به روش LbL با ترکیباتی مانند CMC و PCC منجر به بهبود قابل‌توجهی در ماتی کاغذ شده است. ماتی یکی از خواص کاغذ است که به میزان مادهٔ پرکننده و توزیع آن در ساختار کاغذ بستگی دارد [۲۲]. Fortună و همکاران (۲۰۲۱) بیان داشتند که با افزودن CMC در خمیر کاغذ، میزان روشنایی و ماتی افزایش می‌یابد [۲۲]. این نتایج همچنین با گزارش Maślana و همکاران (۲۰۲۳) مبنی بر نقش PCC در افزایش درجهٔ روشنی، ماتی و چاپ‌پذیری کاغذ همخوانی دارد [۲۳].



شکل ۹. درجهٔ روشنی و ماتی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمارشده با CS-CMC/PCC

۴. نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، اصلاح سطح کاغذهای دست‌ساز با بهره‌گیری از روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه و استفاده از کیتوزان به‌عنوان پلیمر کاتیونی و ترکیب کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) با کربنات کلسیم رسوبی (PCC) به‌عنوان پلی‌آنیون، به‌منظور بهبود همزمان خواص سطحی، مکانیکی و ممانعتی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تصاویر SEM نشان داد که اعمال لایه‌های پوششی، به‌ویژه در حضور CMC، به‌عنوان عامل پایدارکننده و اصلاح‌کننده رئولوژی، منجر به کاهش تخلخل سطحی و تشکیل ساختاری متراکم‌تر و یکنواخت‌تر بر روی سطح کاغذ شد؛ به‌گونه‌ای که در غیاب CMC، جذب و نشست ذرات PCC به‌طور محسوسی کاهش یافت. اندازه‌گیری پتانسیل زتا نیز مؤید بار منفی الیاف MLF و ترکیب CMC+PCC و بار مثبت کیتوزان بود که شرط لازم برای انجام فرآیند LbL را فراهم می‌آورد. این تغییرات ساختاری با افزایش شمار جفت‌لایه‌های پوشش از یک به سه لایه، به‌طور معنی‌داری موجب افزایش ضخامت و گراماژ کاغذها شد. از سوی دیگر، علی‌رغم انتظار رایج مبنی بر کاهش مقاومت کششی در اثر افزودن پرکننده‌های معدنی، نمونه‌های اصلاح‌شده با CS-CMC/PCC بهبود چشمگیری در شاخص مقاومت کششی نشان دادند؛ به‌گونه‌ای که نمونهٔ سه جفت‌لایه، افزایشی معادل ۱۹/۵ درصد نسبت به نمونه شاهد داشت که این بهبود را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی میان کیتوزان و سلولز، ایجاد فیلم پیوسته بر سطح الیاف و نقش اتصال‌دهندگی CMC نسبت داد. در بررسی خواص ممانعتی، مقاومت به عبور هوا در نمونه‌های یک، دو و سه جفت‌لایه به‌ترتیب با افزایش ۲۷۲/۶، ۶۵۲/۶ و ۱۳۱۹/۰ درصدی همراه بود که مؤید تشکیل ساختاری متراکم و کاهش چشمگیر تخلخل مؤثر بوده و با تصاویر SEM به‌خوبی همخوانی داشت. همچنین، اصلاح سطح منجر به افزایش زاویه‌تماس آب از ۱۸ درجه در نمونهٔ شاهد به ۸۱/۵ درجه در نمونهٔ سه جفت‌لایه شد و زمان جذب قطره آب نیز افزایش داشته است که حاکی از کاهش نسبی آب‌دوستی و بهبود رفتار سطحی در نتیجه پوشش‌دهی است. به‌طور کلی، روش لایه‌نشانی لایه‌به‌لایه با استفاده از کیتوزان و ترکیب CMC+PCC به‌عنوان رویکردی مؤثر، زیست‌سازگار و قابل‌کنترل برای اصلاح همزمان خواص سطحی، مکانیکی و ممانعتی کاغذهای دست‌ساز مطرح می‌شود و با افزایش تعداد لایه‌ها، بهبود چشمگیری در ویژگی‌های مورد نظر حاصل می‌گردد که می‌تواند کاربرد گسترده‌ای در توسعهٔ بسته‌بندی‌های کاغذی با عملکرد بهبودیافته و کاهش وابستگی به پوشش‌های مصنوعی و غیرقابل تجزیه داشته باشد.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش

نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده‌اند و این موضوع مورد تأیید آنهاست.

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

حامی مالی

حمایت مالی از این پژوهش از طرف دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ در قالب پژوهانهٔ رسالهٔ دانشجویی انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: دانشجو، تهیه و آماده‌سازی نمونه‌ها، انجام آزمایش و گردآوری داده‌ها، انجام محاسبات، تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج، تهیه پیشنویس مقاله؛

نویسنده دوم: استاد راهنمای پایان‌نامه، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، بررسی و کنترل نتایج، اصلاح، بازبینی و نهایی‌سازی مقاله؛

نویسنده سوم: استاد مشاور پایان‌نامه، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش، مطالعه و بازبینی مقاله؛

نویسنده چهارم: استاد مشاور پایان‌نامه، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش، مطالعه و بازبینی مقاله.

بیانیه دسترسی به داده‌ها

داده‌های پژوهش حاضر از طریق درخواست از نویسندگان قابل دسترسی است.

References

[1] Akhila, K., Ramakanth, D. & Gaikwad, K.K. (2022). Development of novel gallic acid-and cellulose acetate-coated paper as pH-responsive oxygen indicator for intelligent food packaging. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(5), 1493-1506. https://doi.org/10.1007/s11998-022-00622-0

[2] Kumar, A., Deshmukh, R.K. & Gaikwad, K.K. (2024). Quality preservation in banana fruits packed in pine needle and halloysite nanotube-based ethylene gas scavenging paper during storage. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(5), 6311-6320. https://doi.org/10.1007/s13399-022-02708-6

[3] Oloyede, O.O. & Lignou, S. (2021). *Sustainable paper-based packaging: a consumer's perspective. Foods* 10(5), 1035. https://doi.org/10.3390/foods10051035

[4] Ramakanth, D., Singh, S., Maji, P.K., Lee, Y.S. & Gaikwad, K.K. (2021). Advanced packaging for distribution and storage of COVID-19 vaccines: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(5), 3597-3608. https://doi.org/10.1007/s10311-021-01256-1

[5] Yook, S., Park, H., Park, H., Lee, S.Y., Kwon, J. & Youn, H.J. (2020). Barrier coatings with various types of cellulose nanofibrils and their barrier properties. *Cellulose*, 27(8), 4509-4523. https://doi.org/10.1007/s10570-020-03061-5

[6] Nechita, P. & Roman, M. (2020). Review on polysaccharides used in coatings for food packaging papers. *Coatings*, 10(6), 566. https://doi.org/10.3390/coatings10060566

[7] Esmat, B., Bibi, S., Soliman, M.M., Thabet, H.K., Wattoo, M.A., Nazir, M.A., El-Bahy, Z.M. & ur Rehman, A. (2026). Carboxymethyl cellulose: Structural modifications and their impact on barrier and mechanical properties for sustainable food packaging. *Journal of Stored Products Research*, 115, 102864. https://doi.org/10.1016/j.jspr.2025.102864

[8] Du, Y.F., Zang, Y.H., Liu, S.F. & Xu, Y. (2011). The influence of CMC on paper coating properties. *Advanced Materials Research*, 236, 1391-1395. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.1391

[9] Lungu, R., Ciolacu, F., Rosca, I., Marin, L. & Spiridon, I. (2026). Chitosan-citral coated paper: A simple and sustainable approach to eco-friendly food packaging. *Cellulose*, 1-20. https://doi.org/10.1007/s10570-026-07075-3

[10] Dölle, K. (2021). In-situ precipitated calcium carbonate paper filler material: a review. *Journal of Engineering Research and Reports*, 21(11), 38-58. 10.9734/JERR/2021/v21i1117502

[11] Vilsinski, B.H., de Oliveira, A.C., Souza, P.R., & Martins, A.F. (2024). Polysaccharide-based polyelectrolyte multilayers fabricated via layer-by-layer approach: From preparation to applications. *Progress in Organic Coatings*, 196, 108720. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108720

[12] Wu, T. & Farnood, R. (2014). Cellulose fibre networks reinforced with carboxymethyl cellulose/chitosan complex layer-by-layer. *Carbohydrate Polymers*, 114, 500-505. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.053

[13] Bhardwaj, A., Sharma, N., Alam, T., Sharma, V., Sahu, J. K., Hamid, H., Bansal, V. & Alam, M.S. (2023). Development and characterization of chitosan and beeswax–chitosan coated biodegradable corn husk and sugarcane bagasse-based cellulose paper. *Waste and Biomass Valorization*, 14(5), 1625-1636. https://doi.org/10.1007/s12649-022-01952-1

[14] Arbatan, T., Zhang, L., Fang, X. Y., & Shen, W. (2012). Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical Engineering Journal*, 210, 74-79. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.074

[15] Backfolk, K., Lagerge, S., Rosenholm, J.B. & Eklund, D. (2002). Aspects on the interaction between sodium carboxymethylcellulose and calcium carbonate and the relationship to specific site adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 248(1), 5-12. https://doi.org/10.1006/jcis.2001.8195

[16] Fagundes, K.R.S., Luz, R.C.D.S., Fagundes, F.P., & Balaban, R.D.C. (2018). Effect of carboxymethylcellulose on colloidal properties of calcite suspensions in drilling fluids. *Polímeros*, *28*, 373-379. https://doi.org/10.1590/0104-1428.11817

[17] Rudi, H.R. (2018). Bonding improvement of three times recovered Kraft fibers through coating of chitosan/carboxyl methyl cellulose multilayers. *Journal of Wood and Forest Science and Technology*, 25(4). (In Persian).

[18] Tanpichai, S., Witayakran, S., Wootthikanokkhan, J., Srimarut, Y., Woraprayote, W. & Malila, Y. (2020). Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 155, 1510-1519. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.128

[19] Li, H., He, Y., Yang, J., Wang, X., Lan, T. & Peng, L. (2019). Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties. *Carbohydrate polymers*, *211*, 22-30. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.107

[20] Khantayanuwong, S., Khemarom, C. & Salaemae, S. (2017). Effects of shrimp chitosan on the physical properties of handsheets. *Agriculture and Natural Resources*, 51(1), 53-56. https://doi.org/10.1016/j.anres.2016.07.006

[21] Ashori, A., Raverty, W. D., & Harun, J. (2005). Effect of chitosan addition on the surface properties of kenaf (Hibiscus cannabinus) paper. *Fibers and Polymers*, 6(2), 174-179. https://doi.org/10.1007/BF02875611

[22] Fortună, M. E., Ungureanu, E. & Jitareanu, C. D. (2021). Calcium carbonate–carboxymethyl chitosan hybrid materials. *Materials*, 14(12), 3336. https://doi.org/10.3390/ma14123336

[23] Maślana, K., Sielicki, K., Wenelska, K., Kędzierski, T., Janusz, J., Mariańczyk, G., Gorgon-Kuza, A., Bogdan, W., Zielińska, B. & Mijowska, E., (2023). Facile strategy for boosting of inorganic fillers retention in paper. *Polymers*, 16(1), 110. https://doi.org/10.3390/polym16010110