

اصلاح توپوشیمیایی الیاف باگاس با کربوکسی‌متیلاسیون سطح

زهرا غلامی برزکی^۱، محمد آزادفلاح^{۲*}، سهیلا ایزدیار^۲، مهدی روحانی^۳

۱. کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲. استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران

۳. استادیار، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۱

چکیده

مهندسی توپوشیمیایی سطوح الیاف، از راهبردهای جذاب برای ساخت محصولی با ویژگی‌های سطحی مطلوب به‌ویژه از راه واکنش با مولکول‌های آلی در محیط آبی است. در این تحقیق، خمیر کاغذ سودای باگاس به‌منظور ایجاد گروه‌های باردار در سطح الیاف با کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) تیمار شد. فرایند کربوکسی‌متیلاسیون سطح الیاف تحت شرایط دمایی ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان واکنش ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در حضور الکترولیت کلرید کلسیم انجام گرفت. زمان زهکشی، قابلیت نگهداری آب (WRV)، شاخص مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذهای اصلاح‌شده با CMC اندازه‌گیری و با مقادیر متناظر خمیر کاغذهای تیمار شده با کربوکسی‌متیل سلولز به‌صورت مرسوم و خمیر کاغذ شاهد (اصلاح‌نشده) مقایسه شد. نتایج نشان داد که تیمار با CMC، شاخص مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن کاغذ دست‌ساز حاصل از خمیر اصلاح‌شده را نسبت به کاغذ دست‌ساز حاصل از خمیر کاغذ اصلاح‌نشده افزایش داد. بهترین ویژگی‌های مقاومتی در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۹۰ دقیقه حاصل شد، درحالی‌که زمان زهکشی در اثر اصلاح تحت تأثیر قرار نگرفت. برخلاف انتظار، قابلیت نگهداری آب توسط خمیر کاغذ اصلاح‌شده در مواردی کاهش یافت. بررسی ساختار با استفاده از طیف‌بینی FTIR و تفرق پرتو X افزایش پیوندیابی هیدروژنی و کاهش اندک درجه بلورینگی الیاف اصلاح‌شده را تأیید کرد. می‌توان نتیجه گرفت که با وارد کردن گروه‌های اسیدی از طریق اصلاح توپوشیمیایی سطح الیاف باگاس توسط CMC، می‌توان بسیاری از ویژگی‌های خمیر کاغذ نهایی را متأثر ساخت.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ سودای باگاس، زمان زهکشی، کربوکسی‌متیل سلولز، ماندگاری آب، مقاومت به ترکیدن، مقاومت به کشش.

مقدمه

محسوب می‌شود، به الیاف به‌دست‌آمده از محصولات کشاورزی دارای کاربرد در این صنعت، منابع غیرچوبی اطلاق می‌شود. براساس آمار سازمان جهانی خواربار و کشاورزی (FAO) تنها ۸ درصد محصولات صنعت کاغذ از منابع غیرچوبی تولید می‌شود و ۹۲ درصد آنها برپایه چوب سوزنی‌برگان و پهن‌برگان است [۳]. بسیاری

استفاده از الیاف به‌دست‌آمده از محصولات کشاورزی برای ساخت کاغذ و مقوا پیشینه تاریخی طولانی دارد [۱]، [۲]. از آنجا که چوب ماده اولیه اصلی در تولید کاغذ و مقوا

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۲۶۳۲۲۴۹۳۱۱

از کشورهایی که جنگل ندارند یا منابع جنگلی محدود دارند، مجبورند از منابع غیرچوبی به‌عنوان ماده اولیه برای تولید کاغذ و مقوا استفاده کنند. با وجود این، حتی در کشورهای دارای منابع جنگلی غنی هم برای جلوگیری از روند جنگل‌زدایی، تمایل به استفاده از الیاف حاصل از منابع غیرچوبی برای تولید کاغذ و مقوا رو به افزایش است و انتظار می‌رود در آینده نزدیک، تولید کاغذ و مقوا از منابع غیرچوبی در دنیا به بیش از ۱۰ درصد برسد [۲]، معمول‌ترین الیاف گیاهان غیرچوبی برای تولید خمیر و کاغذ، کاه و کلش است که ۴۷ درصد کل خمیر و کاغذ تولیدشده از گیاهان غیرچوبی در جهان را به خود اختصاص داده است. باگاس با ۱۲ درصد در رتبه دوم و مامبو با ۶ درصد کل تولید در رتبه سوم اهمیت قرار دارند [۴، ۵].

باگاس توده فیبری یا تفاله‌ای است که پس از خرد کردن و استخراج شکر از گیاه نیشکر باقی می‌ماند و از نظر آناتومی دارای الیافی با میانگین طول ۱/۷ میلی‌متر و میانگین قطر ۲۰ میکرون است [۳]. در راستای سیاست کاهش فشار بر مصرف چوب در صنعت کاغذ، باگاس در بین منابع غیرچوبی جایگاه ویژه‌ای یافته است و در مقایسه با پهن‌برگان، از ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی برتری برای تولید خمیرکاغذ برخوردار است. مقدار سلولز باگاس معادل پهن‌برگان و مقدار لیگنین آن کمتر از پهن‌برگان است. باگاس به‌عنوان ماده جانبی تولید شکر به‌مقدار زیاد در کشور وجود دارد. نیشکر در مزارع جنوب کشور اغلب در استان خوزستان کشت می‌شود [۵].

با وجود این مزایا و ضرورت‌ها، کاغذ حاصل از منابع غیرچوبی مانند باگاس دارای مقاومت کمتری نسبت به کاغذ حاصل از الیاف چوبی است. به‌طور سنتی بهبود خواص مقاومتی از راه پالایش الیاف یا کاربرد افزودنی‌های شیمیایی محقق می‌شود که البته هر دو روش اثرهای جانبی نامطلوبی هم دارند. انعطاف‌پذیری الیاف،

واکسیدگی الیاف و فیبریله شدن سطح الیاف با تشدید پالایش افزایش می‌یابد. پالایش خمیرکاغذ به مصرف انرژی نیاز دارد و به‌دلیل واکسیدگی الیاف به افزایش مقاومت به آب‌گیری در حین شکل‌گیری و عملیات پرس منجر می‌شود [۶]. افزودنی‌های شیمیایی مقاومت خشک مثل نشاسته یا صمغ‌های اصلاح‌شده تأثیری بر انعطاف‌پذیری الیاف ندارند و از طریق سازوکار افزایش مقاومت ویژه پیوند و با کاهش نقاط تمرکز موضعی تنش در ورق کاغذ موجب افزایش مقاومت کاغذ می‌شوند. با این حال، این روش‌ها موجب افزایش سفتی کاغذ می‌شوند [۷، ۸]. به‌تازگی روشی برای بهبود خواص مقاومتی ورق کاغذ بدون تأثیر بر سفتی کاغذ ایجاد شده است که در آن از مواد فعال‌کننده دوقطبی^۱ مثل کربوکسی‌متیل سلولز^۲ (CMC) استفاده می‌شود. در این روش CMC در شرایط خاص می‌تواند به‌صورت برگشت‌ناپذیر به الیاف سلولزی متصل شود و چگالی بار الیاف را افزایش دهد [۶]. با اتصال CMC، به‌دلیل ظرفیت نگهداری آب در لایه‌های CMC، ماندگاری آب^۳ (WRV) افزایش می‌یابد [۹]. با این حال روش‌های تجربی آزمایشگاهی نشان داده‌اند که این افزایش ماندگاری آب، بر مقدار آب‌گیری تأثیر ندارد. از مزیت‌های دیگر اتصال CMC، کاهش تشکیل کلوخه الیاف به‌دلیل کاهش اصطکاک بین الیاف است [۱۰]. با توجه به کمبود منابع الیاف بکر در کشور و در نتیجه توسعه استفاده صنایع از الیاف حاصل از گیاهان غیرچوبی، در این تحقیق این فرضیه بررسی خواهد شد که آیا اصلاح توپوشیمیایی از طریق کربوکسی‌متیلاسیون سطح الیاف خمیرکاغذ سودای باگاس در شرایط ویژه، بدون اثرهای جانبی نامطلوب به تولید خمیرکاغذی با ویژگی‌های بهتر منجر خواهد شد؟ افزون‌بر این، با در نظر گرفتن این واقعیت که الیاف باگاس به‌طور معمول

1. Bipolar activators
2. Carboxymethyl cellulose
3. Water Retention Value

کربوکسی متیلاسیون سطح الیاف

ابتدا محلول CMC با حل کردن ۲/۵ گرم از پودر خشک CMC در ۲۰۰ سی سی آب مقطر دوبار تقطیر با هم زدن توسط میله شیشه‌ای و سپس همزن مغناطیسی در دمای محیط تهیه شد. کربوکسی متیلاسیون الیاف یا عمل پیوندزنی CMC مطابق با روش گزارش شده در منابع [۶] انجام گرفت. در این روش درصد خشکی سوسپانسیون خمیر کاغذ با محلول ۰/۰۱ مولار CaCl_2 به عنوان الکترولیت در حد ۴ درصد تنظیم شد و حرارت دهی تا رسیدن به دمای مطلوب برای افزودن CMC (۸۰ درجه سانتی‌گراد) ادامه یافت. سپس محلول از پیش تهیه شده CMC به سوسپانسیون اضافه شد. پس از آن pH سوسپانسیون توسط محلول سود و در صورت لزوم اسید کلریدریک به 8 ± 0.2 رسانده شد و با انتقال دوباره سوسپانسیون به بن‌ماری و در صورت لزوم دایجستر، حرارت دهی تا مدت زمان ماند مورد نظر در حضور الکترولیت ادامه یافت. حرارت دهی سوسپانسیون الیاف تا دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد توسط بن‌ماری و در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد داخل دایجستر محقق شد.

آزمون‌ها

ماندگاری آب (WRV) نمونه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده براساس استاندارد TAPPI UM 256 اندازه‌گیری و تعیین شد. اندازه‌گیری زمان زهکشی نیز براساس استاندارد TAPPI T 221 CM 99 و با استفاده از ورق‌ساز فرانک انجام گرفت.

کاغذهای دست‌ساز با گرماژ 60 g/m^2 براساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه T 205 om-88 تهیه و پس از مشروط‌سازی در شرایط دمایی $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ و رطوبت نسبی $2 \pm 5\%$ ویژگی‌های آنها براساس روش‌های مندرج در جدول ۲ تعیین شد.

پالایش نمی‌شوند، در صورت بهبود ویژگی کاغذهای ساخته شده با این روش می‌توان به کاهش استفاده از الیاف بلند وارداتی به‌عنوان تقویت‌کننده در ساخت کاغذ نیز امیدوار بود.

مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از خمیر کاغذ سودای باگاس (تهیه شده از شرکت کاغذسازی پارس) استفاده شد. مشخصات خمیر کاغذ بررسی شده در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. خصوصیات خمیر کاغذ سودای باگاس شرکت

کاغذسازی پارس

درجه روشنایی	درجه (ml) CSF	رطوبت	pH	نوع خمیر کاغذ
۶۲٪	۴۸۰	۴٪	۸	خمیر کاغذ سودای باگاس

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

روش‌ها

در این تحقیق pH سوسپانسیون خمیر کاغذ در حدود ۸ غلظت الکترولیت CaCl_2 ۰/۰۱ مولار، خشکی (غلظت) خمیر کاغذ ۴ درصد، مقدار CMC اضافه شده ۱ درصد وزن خشک خمیر کاغذ به‌عنوان عوامل ثابت و زمان واکنش (سه سطح: ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)، دمای واکنش (سه سطح: ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به‌عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شدند. از آزمایش فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی جهت طرح‌ریزی آزمایش‌ها استفاده شد.

جدول ۲. ویژگی‌های اندازه‌گیری شده‌ی غذه‌های دست‌ساز، استانداردها و دستگاه‌های استفاده‌شده

ویژگی	استاندارد	دستگاه استفاده‌شده
وزن پایه کاغذ	T410-om88	----
ویژگی‌های نوری (درجه روشنایی و ماتی)	ISO 2471	Colorflex EZ - Hunterlab
شاخص مقاومت به ترکیدن	ISO 2758	Regmed - BT-21P
مقاومت به کشش	ISO 1924-2	Hounsfield MKS

طیف‌بینی FT-IR

تغییر در ساختار الیاف سلولزی اصلاح‌شده با CMC و اصلاح‌نشده توسط آنالیز FTIR بررسی شد. برای این کار از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز VERTEX ساخت شرکت Bruker استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها روی قرص‌های ساخته‌شده با KBr انجام گرفت. از قدرت تفکیک (رزولوشن) 4 cm^{-1} و تعداد ۱۶ اسکن برای اکتساب داده‌ها و ثبت طیف‌ها استفاده شد.

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

از دستگاه XRD مدل X-pert Philips type: PW3040/60 برای ثبت الگوی پراش پرتو X نمونه‌های خمیرکاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده استفاده شد. برای هر اندازه‌گیری نمونه‌ای دیسکی با فشردن ۰/۳ گرم نمونه در فشار ۵۰ مگاپاسکال ساخته شد. الگوهای پراش در بازه ۲θ، از ۱۰ تا ۵۰ درجه و با استفاده از تابش CuKα در ولتاژ ۴۵ کیلوولت و با شدت جریان ۴۵ mA ثبت شدند. درصد بلورینگی خمیرکاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC و خمیرکاغذ شاهد با استفاده از روش پیشنهادشده توسط سگال و همکاران [۱۱] محاسبه شد.

نتایج و بحث

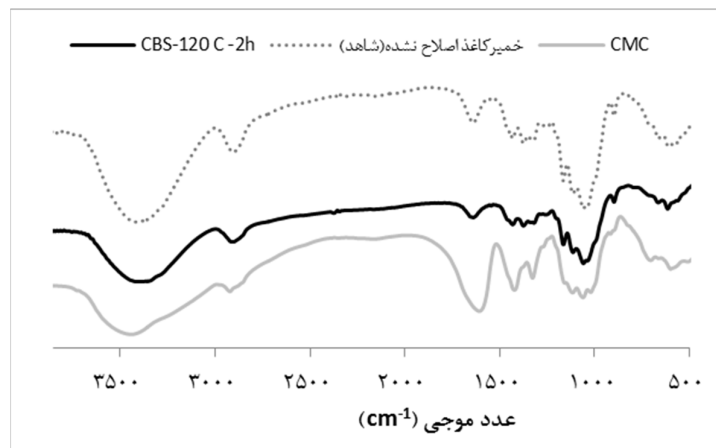
طیف‌بینی FTIR و جذب CMC

شکل ۱ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه خمیرکاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC، خمیرکاغذ شاهد و کربوکسی‌متیل سلولز را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در عدد موجی 1616 cm^{-1} و 1423 cm^{-1} به نوسان کششی

گروه‌های متقارن و نامتقارن COO- مربوط است [۱۲]. این پیک‌ها در طیف خمیرکاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC مشاهده نمی‌شوند. طیف‌های مشاهده‌شده در طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه تحت تأثیر غلظت مواد است که این موضوع ممکن است ناشی از درصد کم کربوکسی‌متیل سلولز استفاده‌شده (۱ درصد) در فرایند اصلاح الیاف باشد. باندهایی که در عدد موجی ۱۰۶۰ و 1130 cm^{-1} ظاهر می‌شوند به ترتیب مشخص‌کننده نوسان کششی گروه‌های اتری کربوکسی‌متیل $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ و C-O هستند [۱۳].

پیک پهن مشاهده‌شده در 3419 cm^{-1} مربوط به نوسان کششی O-H گروه OH و پیک واقع‌شده در 2920 cm^{-1} مربوط به نوسان کششی C-H گروه‌های CH_2 و CH_3 است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پیوندهای هیدروژنی بین الیاف سلولزی تحت تأثیر پیوند با گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل CMC قرار گرفته و موجب پهن‌تر شدن باند هیدروکسیل شده است.

صحت اتصال CMC به الیاف به‌طور مستقیم و دقیق توسط طیف‌بینی FTIR قابل رصد نبود، ولی تغییرات مشاهده‌شده در ویژگی‌های اندازه‌گیری‌شده دیگر مثل مقاومت به کشش خمیرکاغذهای اصلاح‌شده نشان‌دهنده جذب CMC توسط خمیرکاغذ است. به‌طور کلی دو سازوکار جذب متفاوت برای CMC بیان شده است. براساس سازوکار نخست، CMC می‌تواند یک صورت‌بندی^۱ زنجیری مشابه سلولز بلورین به خود بگیرد؛



شکل ۱. طیف‌های FTIR خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC، خمیر کاغذ شاهد و کربوکسی متیل سلولز

دستیابی به بهترین نتایج کربوکسی متیلاسیون منطقی به نظر می‌رسد. این نتیجه‌گیری ممکن است بر این اساس باشد که که مولکول‌های به نسبت بلند CMC به منظور جهت‌گیری منظم و خطی با زنجیرهای سلولزی مجاور به زمان کافی نیاز دارند و در غیر این صورت، به احتمال زیاد در یک حالت کم پایدار، سازمان‌نیافته و بی‌نظم به صورت جذب شده باقی خواهند ماند [۱۸].

آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس برای خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC و خمیر کاغذ شاهد در شکل ۲ نشان داده شده است. برای خمیر کاغذ شاهد، پیک‌های موجود در ناحیه 2θ برابر با 15.6° درجه نشان‌دهنده منطقه‌های بی‌شکل و پیک‌ها در زاویه (2θ) برابر با 22.5° درجه، نشان‌دهنده منطقه‌های بلوری و بی‌شکل سلولز هستند. این پیک‌ها برای الیاف سودای باگاس اصلاح شده با CMC، به ترتیب در زاویه (2θ) برابر با 15.78° درجه و 22.38° مشاهده می‌شود. برای محاسبه درصد بلورینگی سلولز از روش پیشنهاد شده توسط سگال و همکاران [۱۱] استفاده شد. با استفاده از این روش، بلورینگی خمیر کاغذ اصلاح نشده ۷۱ درصد و بلورینگی خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC ۶۵/۵ درصد محاسبه شد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اصلاح خمیر کاغذ سودای باگاس با CMC تا حدودی

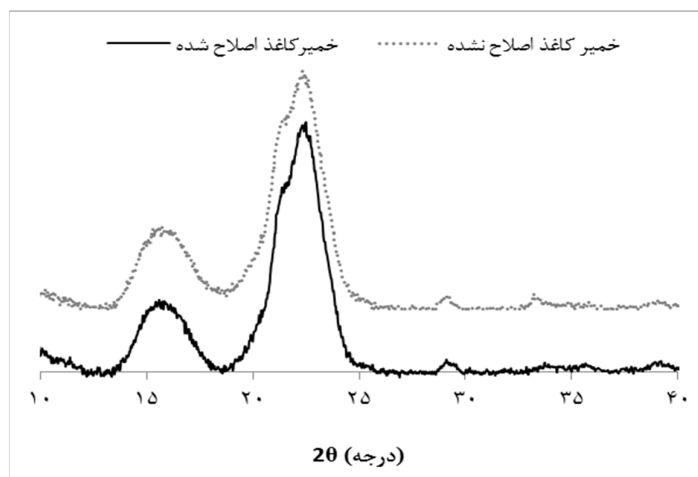
سازوکار دوم، جذب CMC با DS کم مشابه حالت زایلان‌های چوب است که احتمالاً با تغییر صورت‌بندی امکان‌پذیر می‌شود [۱۴، ۱۵]. در تحقیقی که الیاف تیمار شده با CMC به کمک میکروسکوپ پوشش لیزری کونفوکال (CLSM) بررسی شد، نتایج نشان داد که تأثیر مهم CMC، جدا کردن^۱ دسته‌های بیرونی میکروفیبریل‌های سلولزی (CMF) از هم و پایدارسازی آنها در سوسپانسیون آبی است [۱۴]. در مورد CMC با درجه جانشینی بیشتر، به منظور حفاظت از واگرایی الیاف با بار منفی و CMC از نمک استفاده می‌شود، به طوری که نزدیک شدن و اتصال CMC به سطح الیاف امکان‌پذیر می‌شود. در این تحقیق از کلرید کلسیم برای این منظور استفاده شد.

شواهد میل ترکیبی بین CMC و سطوح سلولزی توسط Kargel و همکاران (۲۰۱۲) نیز مطرح شده است. آنها جذب مطلوب این پلی‌الکترولیت را به تشابه شیمیایی آن با سلولز نسبت داده‌اند [۱۶]. Laine و همکاران (۲۰۰۰) نیز این اثر را به هم‌بلورینگی^۲ ماکرومولکول‌های منعطف CMC و سطوح سلولز با بلورینگی اندک نسبت داده‌اند [۱۷]. در واقع چنین توجیهی با توجه به زمان‌های به نسبت طولانی استفاده شده توسط پژوهشگران به منظور

1. Disintegrate
2. Co-crystallization

بلورینگی آن کاسته می‌شود [۱۹]. همچنین در تحقیق محکمی و طلائی‌پور (۲۰۱۱) کاهش درجه بلورینگی الیاف کربوکسی‌متیل‌دار شده گزارش شده است [۲۰].

موجب کاهش درجه تبلور شده است. در تحقیق Marseno و Adinugraha (۲۰۰۵) نشان داده شد که با کربوکسی‌متیلاسیون الیاف سلولزی موز و افزایش DS از



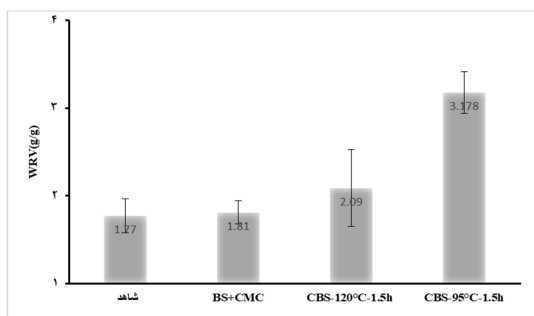
شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC و خمیر کاغذ اصلاح‌نشده (شاهد).

به‌طور چشمگیری ظرفیت نگهداری آب خمیر کاغذ سودای باگاس را نسبت به نمونه‌های تیمار نشده بهبود بخشید. ولی برخلاف انتظار با افزایش دمای واکنش تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت نگهداری آب کاهش پیدا کرد. پژوهش‌های دیگر نشان داده‌اند که WRV با مقدار CMC جذب‌شده همبستگی ندارد و افزایش WRV را نمی‌توان صرفاً با افزایش بار کل الیاف توجیه کرد [۱۵]. جذب بیشتر آب یعنی تورم^۱ از تفکیک گروه‌های کربوکسیلی ناشی می‌شود. گروه‌های کربوکسیلی به دلیل جذب سطحی CMC به‌طور عمده در لایه سطحی الیاف قرار می‌گیرند. از این رو این تورم با تورم ناشی از پالایش مرسوم الیاف متفاوت است، زیرا CMC جذب‌شده می‌تواند میکروفیبریل‌های سطحی را پراکنده^۲ و پایدار کند. سپس این میکروفیبریل‌ها به الیاف در جذب مقادیر زیاد آب به سطحشان کمک می‌کنند [۲۱].

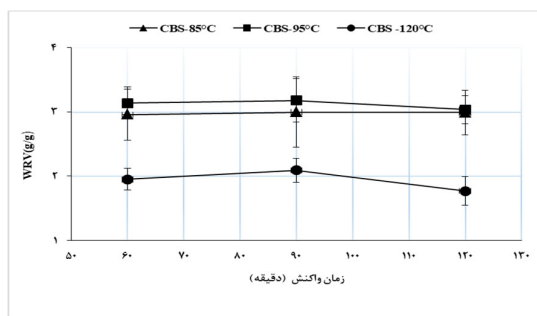
اندازه‌گیری مقدار ماندگاری آب خمیر کاغذ (WRV) نتایج تأثیر دما و زمان واکنش بر ماندگاری آب خمیر کاغذ در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین میزان WRV مربوط به خمیر کاغذ اصلاح‌شده در شرایط دمایی ۹۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه است و مقدار نگهداری آب توسط خمیر کاغذ اصلاح‌شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان کمترین مقدار را داراست. همچنین میزان WRV در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد در زمان ۶۰ و ۹۰ دقیقه بیشتر از تیمارهای دیگر است (شکل ۳الف). همان‌طور که در شکل ۳ب مشاهده می‌شود، در مقایسه با شاهد، قابلیت الیاف برای نگهداری آب (WRV) با افزودن CMC در هر دو حالت به‌صورت افزودنی و به‌صورت گرفت فیزیکی افزایش داشته است. این افزایش در مورد الیاف گرفت‌شده با CMC تحت دما، بیشتر است و تیمار بهینه (۹۵ درجه سانتی‌گراد و ۹۰ دقیقه) دارای بیشترین میزان WRV است.

ظرفیت نگهداری آب خمیر کاغذ شاخصی برای تعیین ظرفیت واکنش‌دهی آن است. برپایه نتایج، اصلاح با CMC

1. Swelling
2. Disperse



(ب)



(الف)

شکل ۳. تأثیر دما و زمان واکنش بر WRV خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC (الف)؛ مقایسه نتایج بهینه با WRV خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد (ب).

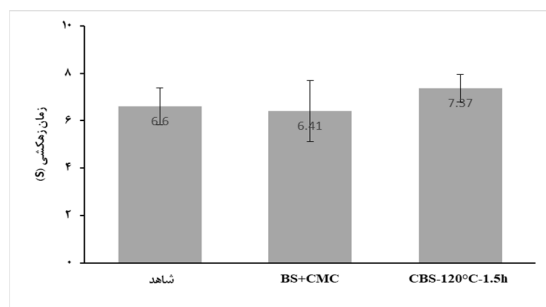
نشان داده است. در مورد نمونه‌های اصلاح شده با زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، در هر سه دمای واکنش، زمان زهکشی تقریباً یکسان است، اگرچه در دو زمان دیگر هم این اختلاف زمان زهکشی در حد صدم ثانیه است.

مقایسه زمان زهکشی خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده و خمیر کاغذ شاهد حاکی از آن بود که بین مقادیر زمان زهکشی خمیر کاغذ اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱/۵ ساعت با خمیر کاغذ شاهد تفاوت اندکی وجود دارد (شکل ۴ب). در بررسی تأثیر گرفت کردن CMC بر خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری شده سوزنی‌برگان توسط Ankerfors و همکاران (۲۰۱۳)، تأثیر مخرب این نوع اصلاح بر آب‌گیری به‌ویژه در مقایسه با پالایش بسیار اندک گزارش شد [۶].

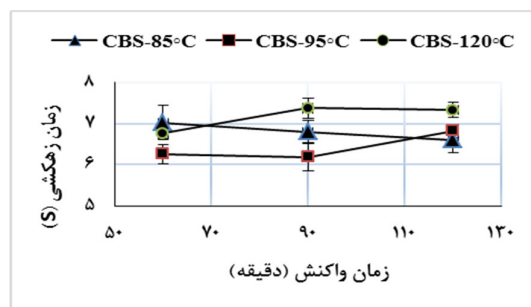
مقادیر WRV به شدت به دمای اتصال CMC بستگی دارد؛ دماهای بیشتر موجب اتصال محکم‌تر CMC می‌شود که خود را با WRV کمتر خمیر کاغذ نشان می‌دهد. این پدیده در واقع دلیل اصلی افت WRV خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با دیگر شرایط دمایی ملایم‌تر است که در شکل ۳ مشاهده می‌شود. نتایج مشابه در پژوهش‌های دیگر گزارش شده است [۹].

زمان آب‌گیری خمیر کاغذ

نتایج اندازه‌گیری زمان آب‌گیری خمیر کاغذها نشان داد که تیمارهای مختلف از نظر زمان آب‌گیری تفاوت چندانی با هم ندارند (شکل ۴الف). با این حال در هر سه دما با افزایش زمان واکنش، از زمان زهکشی کاسته شده است؛ به عبارتی سرعت آب‌گیری از خمیر کاغذ اندکی بهبود



(ب)



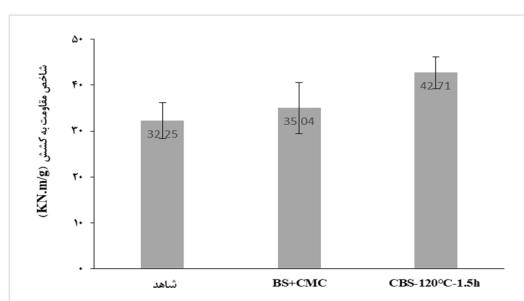
(الف)

شکل ۴. تأثیر دما و زمان واکنش بر زمان زهکشی خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC (الف)؛ مقایسه نتایج بهینه با مقادیر خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد (ب).

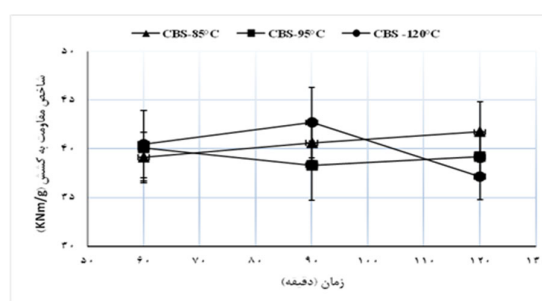
مقاومت به کشش

نتایج اندازه‌گیری شاخص مقاومت در برابر کشش خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC (CBS) در دماها و زمان‌های مختلف در شکل ۵الف نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند، شاخص مقاومت به کشش در زمان ۶۰ دقیقه در سه دمای واکنش به هم نزدیک است، ولی در دو زمان ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه اختلاف بین مقادیر زیاد است. بیشترین شاخص مقاومت به کشش

مربوط به دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه است که به‌عنوان تیمار بهینه برای خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC انتخاب شد. شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه در مقایسه با خمیر کاغذ شاهد، ۳۲ درصد و نسبت به نمونه‌های تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی حدود ۲۲ درصد بهبود نشان می‌دهد (شکل ۵ب).



(ب)



(الف)

شکل ۵. تأثیر دما و زمان واکنش بر شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح‌شده با CMC (الف)؛ مقایسه نتایج بهینه با مقادیر خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به‌صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد (ب).

می‌ریزد و به‌عبارتی از WRV تا حد زیادی کاسته می‌شود. با وجود این، خواص ورق تحت تأثیر این تبادل یونی قرار نمی‌گیرد که خود ثابت می‌کند آب این لایه، قوام و سفتی ورق یا خواص ورق را متأثر نمی‌سازد [۲۳، ۲۴].

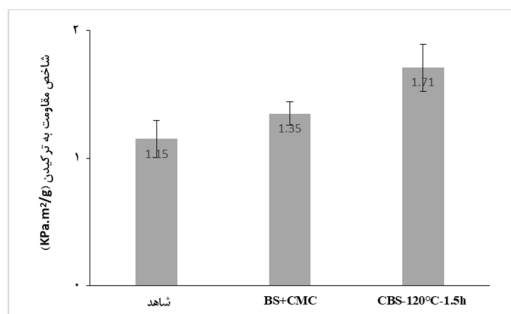
مقاومت به ترکیدن

نتایج اندازه‌گیری شاخص مقاومت در برابر ترکیدن خمیر کاغذ اصلاح‌شده سودای باگاس با CMC در شرایط مختلف دما و زمان واکنش مطالعه شده در شکل ۶الف نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، شاخص مقاومت در برابر ترکیدن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان واکنش بیشتر بوده و مشابه مقاومت به کشش بیشترین مقدار

این افزایش را می‌توان به دلیل بهبود پلاستیسیته و انعطاف‌پذیری الیاف و افزایش قابلیت آنها برای تشکیل اتصالات گسترده‌تر در حین شکل‌گیری ورق کاغذ نسبت داد. در طی دو دهه گذشته پژوهش‌های زیادی در زمینه جذب و اتصال CMC بر سطح الیاف انجام گرفته است که نتایج همگی، افزایش چشمگیر مقاومت کاغذ به‌ویژه مقاومت به کشش و مقاومت درونی کاغذ در حالت خشک را نشان داده‌اند [۹، ۱۴، ۱۵، ۲۲].

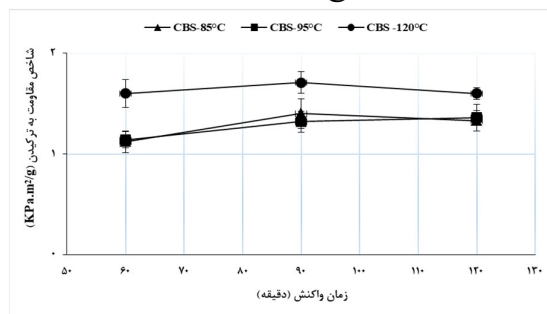
علت افزایش خواص مقاومتی کاغذ با وجود کاهش ظرفیت نگهداری آب در خمیر تیمار شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، ممکن است تغییر صورت‌بندی CMC در سطح الیاف باشد و این موضوع، تحت تأثیر واکنشیدگی الیاف نیست. وقتی تبادل یون مخالف سدیم با کلسیم رخ می‌دهد، این صورت‌بندی (حالت حجیم متشکل از حلقه‌ها و دم‌های آزاد) به هم

ساتی گراد و مدت زمان ۹۰ دقیقه است.



(ب)

مربوط به خمیر کاغذ اصلاح شده در شرایط دمای ۱۲۰ درجه



(الف)

شکل ۶. تأثیر دما و زمان واکنش بر شاخص مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ سودای باگاس اصلاح شده با CMC (الف)؛ مقایسه نتایج بهینه با مقادیر خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد (ب).

ویژگی های مقاومتی کاغذهای حاصل از طریق اتصال نرمه ها در ساختار شبکه الیاف تأکید شده است [۲۶].

نتیجه گیری

کربوکسی متیلاسیون الیاف باگاس در شرایط مختلف دمایی (۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه ساتی گراد) و زمان های مختلف واکنش (۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) محقق شد. اصلاح توپوشیمیایی خمیر کاغذ سودای باگاس با این روش در همه شرایط موجب بهبود خواص مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن ورق های دست ساز شد. بهترین شرایط تیمار برای واکنش CMC با الیاف در دمای ۱۲۰ درجه ساتی گراد و زمان ۹۰ دقیقه به دست آمد که به بیشترین مقاومت به کشش (۳۲ درصد افزایش) و مقاومت به ترکیدن (۴۸ درصد افزایش) در ورق های دست ساز منجر شد. همچنین کربوکسی متیلاسیون الیاف با وجود بهبود WRV تأثیر مخرب اندکی بر آب گیری خمیر کاغذ نشان داد. بررسی تأثیر DS و بار سطحی CMC و همچنین سطح پالایش می تواند از موضوعات پژوهش های آتی برای بهبود اثر گذاری این روش اصلاحی بر ویژگی های الیاف باگاس باشد.

با توجه به انتخاب تیمار بهینه (۱۲۰ درجه ساتی گراد و زمان ۹۰ دقیقه) و مقایسه آن با دو خمیر کاغذ شاهد و خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی، مشاهده شد که شاخص مقاومت به ترکیدن ۴۸ درصد نسبت به خمیر کاغذ شاهد افزایش داشته است. این افزایش در مورد خمیر کاغذ سودای باگاس تیمار شده با CMC به صورت افزودنی حدود ۲۶ درصد است (شکل ۶ب).

از جمله مزیت های اتصال (گرفت فیزیکی) CMC به الیاف، کاهش دلمه شدن^۱ به واسطه کاهش اصطکاک بین الیاف است [۱۰]. از آنجا که این کاهش ارتباط مستقیمی با بهبود شکل گیری^۲ ورق کاغذ دارد، می تواند تأثیر مثبتی بر خواص مقاومتی کاغذ مانند مقاومت به ترکیدن داشته باشد. همچنین بدیهی است که مقاومت به ترکیدن و مقاومت به کشش همبستگی نزدیکی با یکدیگر دارند و در هر دو آزمون می توان تأثیر شدت تراکم و اتصال الیاف به یکدیگر را به خوبی مشاهده کرد [۲۵]. افزون بر این، در تحقیق Blomstedt و همکاران (۲۰۰۷) درباره تأثیر عملیات جزء جزء سازی بر جذب CMC توسط خمیر کاغذ های شیمیایی، بر نقش CMC در حفظ نرمه های کوچک و در نتیجه بهبود

References

- [1]. Nada, A. M., Ibrahim, A., Fahmy, Y., and Abo-Yousef, H. E. (2002). Peroxyacetic acid pulping of bagasse. I. Two-stage pulping. *Cellulose Chemistry and Technology*, 36:123-136
- [2]. Atchison, J.E. (1996). Twenty-five years of global progress in nonwood plant fiber repulping. *Tappi*, 79:87-95.
- [3]. Fahmy, Y., Fahmy, T. A., Mobarak, F., El-Sakhawy, M., and Fadl, M. (2017). Agricultural residues (wastes) for manufacture of paper, board, and miscellaneous products: background overview and future prospects. *International Journal of ChemTech Research*, 10(2): 424-448.
- [4]. Atchinson, J. E. (1987). Data on Non-Wood Plant Fibres. *Pulp and Paper Manufacture, Volume 3: Secondary Fibres and Non-wood Pulping* (Kocurek, M.J. ed.). 3rd edition. TAPPI Press, Atlanta. p. 157-169.
- [5]. Salehi, K., Golbabaei, F., Fakhryan, A., and Mahdavi, S. (2012). Papermaking aspects of five common varieties of sugarcane in Iran. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 27 (1): 114-128.
- [6]. Ankerfors, M., Duker, E., and Lindström, T. (2013). Topo-chemical modification of fibres by grafting of carboxymethyl cellulose in pilot scale. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28 (1):6-14.
- [7]. Lindström, T., Kolseth, P., and Näslund, P. (1985). The dry strengthening effect of cationic starch wet-end addition on filled papers. *Papermaking Raw Materials, Trans*, 8:589-611.
- [8]. Lindström, T., Wågberg, L., and Larsson, T. (2005). On the nature of joint strength in paper-A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In 13th fundamental research symposium. Cambridge, UK: The Pulp and Paper Fundamental Research Society, 1:457-562.
- [9]. Laine, J., Lindstrom, T., Nordmark, G. G., and Risinger, G. (2002). Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 17(1): 50-56.
- [10]. Yan, H., Lindstrom, T., and Christiernin, M. (2006). Some ways to decrease fibre suspension flocculation and improve sheet formation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(1):36-43.
- [11]. Segal, L., Creely J., Martin A., and Conrad C. (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29(10): 786-794.
- [12]. Braihi, A. J., Salih, S. I., Hashem, F. A. and Jaleel Kareem Ahmed J. K. (2014). Proposed cross-linking model for carboxymethyl cellulose /starch superabsorbent polymer blend. *International Journal of Materials Science and Applications*, 3(6): 363-369.
- [13]. Madhusudana Rao, K., Mallikarjuna, B., Krishna Rao, K. S. V., Prabhakar, M. N., Chowdoji Rao, K., and Subha, M. C. S. (2001). Preparation and characterization of pH sensitive poly(vinyl alcohol)/sodium carboxymethyl cellulose IPN microspheres for in vitro release studies of an anti-cancer drug. *Polymer Bulletin*, 68:1905-1913.
- [14]. Mitikka-Eklund, M., Halttunen, M., Melander, M., Ruuttunen, K., and Vuorinen, T. (1999). Fibre engineering. 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan, June 7-10, 432-439.
- [15]. Blomstedt, M. (2007). Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose: effects on fiber and sheet properties. Helsinki University of Technology, 75p. ISBN: 978-951-22-9060-4
- [16]. Kargl, R., Mohan, T., Bračić, M., Kulterer, M., Doliška, A., Stana-Kleinschek, K., and Ribitsch V. (2012). Adsorption of carboxymethyl cellulose on polymer surfaces: evidence of a specific interaction with cellulose. *Langmuir*, 28(31):11440-11447.
- [17]. Laine, J. and Lindström, T. (2000). Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15(5): 520-526.
- [18]. Hubbe, M. A. (2014). Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A Review. *BioResources*, 9(1), 1634-1763.

- [19]. Adinugraha, M.P., and Marseno Haryadi, D.W. (2005). Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT). Carbohydrate Polymers, 62(2): 164-169.
- [20]. Mohkami, M., and Talaiepour M., (2011). Investigation of the chemical structure of carboxylated and carboxymethylated fibers from waste paper via XRD and FTIR analysis. BioResources, 6(2):1988-2003.
- [21]. Myllytie P., Holappa S., Paltakari J., and Laine J. (2009). Effect of polymers on aggregation of cellulose fibrils and its implication on strength development in wet paper web. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 27:125–134.
- [22]. Duker, E., and Lindström, T. (2008). On the mechanisms behind the ability of CMC to enhance paper strength. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 23(1): 57-64.
- [23]. Laine, J., Lindstrom, T., Bremberg, C., and Glad-Nordmark, G. (2003). Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 5. Comparison of the effects of surface and bulk chemical modification and beating of pulp on paper properties. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 18 (3): 325-332.
- [24]. Azadfallah, M. (2019). Carboxymethyl cellulose applications in papermaking. In: Carboxymethyl Cellulose. Volume II. Pharmaceuticals and industrial applications. (Editor: Md Ibrahim H. Mondal). Nova Science Publishers Inc., New York, 253-270.
- [25]. Ahmadi Lajimi, A., Azadfallah, M., Rahmaninia and Hamzeh, Y. (2017). The potential of GL as a cationic polymer to control the stickies of OCC pulp. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 33(2): 258-269.
- [26]. Blomstedt, M., Kontturi, E., and Vuorinen, T. (2007). Optimising CMC sorption in order to improve tensile stiffness of hardwood pulp sheets. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 22 (3):336-342.

Topochemical modification of bagasse fiber with surface carboxymethylation

Z. Gholami Barzoki; M.Sc, Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Azadfallah*; Assist., Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

S. Izadyar; Assist., Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

M. Roohani; Assist., Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Karaj, I.R. Iran

(Received: 20 October 2019, Accepted: 11 January 2020)

ABSTRACT

Topochemical engineering of fiber surfaces is an attractive strategy to fabricate a product with desired surface properties especially by using reactions with organic molecules in aqueous medium. In this study, the bagasse soda pulp was treated with carboxymethyl cellulose (CMC) in order to introduce more charged groups on the surfaces of fibers. The carboxymethylation of fiber surface was carried out under temperatures of 85, 95, and 120°C at 60, 90 and 120 minutes in the presence of calcium chloride as an electrolyte. The drainage time, water retention value (WRV), tensile index, and burst strength of CMC-modified pulps were measured and compared with corresponding values of untreated pulp and CMC-treated pulps by conventional methods. The results indicated that the treatment of fibers with CMC markedly increased the tensile index and burst strength of the modified pulp hand-sheets in comparison with unmodified pulp ones. The maximum strength properties were achieved at the reaction conditions of 120 °C and 90 min between fiber and CMC. However, drainage time was not impaired by modification of the pulp. Water retention value of CMC-modified pulps decreased unexpectedly in some conditions. Further characterization using FTIR spectroscopy and XRD demonstrated hydrogen bonding development and a slight decrease in crystallinity due to fiber modification process. It is concluded that introducing acidic groups via topochemical modification of bagasse fiber surfaces may influence the most properties of the final pulp.

Keywords: Bagasse soda pulp, carboxymethyl cellulose, water retention, drainage time, tensile strength, burst strength.

* Corresponding Author, Email: afallah@ut.ac.ir, Tel: +982632249311