

جنگل و فرآورده‌های چوب، مجله منابع طبیعی ایران  
دوره ۶۷، شماره ۲، پاییز ۱۳۹۳

تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۷/۲۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۰/۱۹

ص ۴۸۹-۵۰۱

## اصلاح سطح الیاف خمیر کاغذ کرافت در حضور پلیمر

### کیتوزان

- ❖ ناصر رسول‌پور هدایتی\*؛ کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
- ❖ نورالدین نظرنژاد؛ استادیار گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران
- ❖ امید رضائی؛ استادیار گروه فناوری سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، پردیس ۱، زیرآب، سوادکوه، ایران

#### چکیده

در این تحقیق، اثر اصلاح سطح الیاف بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی خمیر و کاغذ کرافت به تنهایی و به همراه کیتوزان، به عنوان یک زیست پلیمر طبیعی، ارزیابی شد. به این منظور، ابتدا با استفاده از روش جذب متیلن بلو مقدار گروه‌های کربوکسیل نمونه‌های کاغذهای خمیر قهوه‌ای در سطح ۰، ۲، ۳، ۴، و ۶ درصد پراکسید هیدروژن اندازه‌گیری شد. سپس نمونه‌های با بیشترین مقدار گروه کربوکسیل، توسط کیتوزان در سطح مصرف ۰/۷۵ درصد و  $\text{pH}=۸/۵$  مورد تیمار قرار گرفت. در نهایت، خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذ ساخته‌شده از آن‌ها اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که اصلاح سطح الیاف به تنهایی موجب افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود. همچنین، کیتوزان در حالت بدون تیمار پراکسید نیز می‌تواند به عنوان 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 طرفی، اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن، الیاف با بار منفی را افزایش می‌دهد و به همراه کیتوزان با بار مثبت یک سیستم دوتایی موفق تشکیل می‌دهد. به طوری که اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر دانسیته ظاهری، شاخص مقاومت در برابر کشش، و ترکیب معنی‌دار بوده و بر روی شاخص مقاومت در برابر پاره‌شدن معنی‌دار نیست. بهترین نتایج در این پژوهش در سطح ۳ درصد پراکسید هیدروژن به دست آمد.

واژگان کلیدی: اصلاح سطح، خمیر کرافت، عدد جذب متیلن بلو، کیتوزان، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی.

## مقدمه

توجه به خواص مقاومتی کاغذ در حین تولید و مصرف آن، همیشه به طور ویژه مد نظر کاغذسازان بوده است. در واقع، کارایی بسیاری از ماشین‌های کاغذ به طور چشمگیر با پاره‌شدن ورقه در پایانه‌تر ماشین کاغذ کاهش می‌یابد [۱]. فراوانی پارگی‌های پایانه‌تر را می‌توان با اصلاح فرایند، از جمله استفاده از سوسپانسیون خمیر کاغذ<sup>۱</sup> غلیظ‌تر یا افزایش کارایی پرس‌ها، کاهش داد [۲]. کاغذسازان مواد شیمیایی متنوعی را برای افزایش عملکرد محصولات نهایی و همچنین بهره‌وری از فرایند تولید استفاده می‌کنند [۳]. استفاده از مواد افزودنی مانند افزایشده مقاومت تر و خشک یکی از راه‌های افزایش مقاومت کاغذ است. از طرفی، خصوصیات سطح الیاف کاغذسازی، بر تمایل آن‌ها به جذب افزودنی‌های گوناگون شیمیایی تأثیر می‌گذارد. جذب و ماندگاری پلی‌الکترولیت‌های افزودنی مثل افزودنی‌های مقاومت خشک، رزین‌های مقاومت تر، یا پلی‌الکترولیت‌های افزایشده ماندگاری توسط ذرات موجود در سوسپانسیون کاغذسازی به شدت تحت تأثیر بار الکترواستاتیکی قرار دارد. گروه کربوکسیل یک گروه عاملی قابل یونی شدن است که در الیاف چوبی وجود دارد و از نظر شیمی پایانه‌تر به دلیل اثر آن بر بار سطحی الیاف اهمیت خاصی دارد [۴]. مقدار کربوکسیل خمیر بر کارایی رزین‌ها مؤثر است، زیرا گروه‌های کربوکسیل یونیزه شده آنیونی، محل‌های جذب خوبی برای مولکول‌های رزین‌اند و هرچه درصد گروه کربوکسیل الیاف بیشتر باشد، جذب و ماندگاری رزین‌ها سریع‌تر و بیشتر خواهد شد. از شیوه‌های کاربردی برای افزایش مقدار گروه کربوکسیل الیاف فرایند اکسایش با پراکسید هیدروژن است؛ به طوری که مطالعات نشان دادند پراکسید قلیایی در افزایش بار

الیاف خمیر کرافت مؤثر است [۵]. همچنین، با مطالعه بر روی خمیر کرافت سوزنی برگان مشخص شد که در نتیجه تیمار با پراکسید قلیایی بار الیاف افزایش می‌یابد [۶]. در مطالعه‌ای دیگر، مقدار گروه کربوکسیل خمیر کرافت سوزنی برگ که با توالی‌های متفاوت رنگ بری شده بود، نشان داد که پراکسید هیدروژن بار الیاف را به مقدار ۲۰ درصد افزایش می‌دهد [۷]. خاصیت آنیونی الیاف سبب می‌شود تمایل الیاف به جذب مواد افزودنی کاتیونی زیاد شود [۴]. دلیل اصلی برای استفاده از مواد پلیمری کاتیونی در صنایع کاغذسازی اصلاح ویژگی‌های متفاوت کاغذ است. کیتین، دومین بیوپلیمر فراوان طبیعی بعد از سلولز است [۸]. کیتین که مهم‌ترین ترکیب ساختاری اسکلت خارجی بی‌مهرگان و دیواره سلولی قارچ‌هاست، از اتصال  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -linked-2-acetamido-2-deoxy- $\beta$ -D-glucose تشکیل شده و از نظر ساختاری شبیه سلولز بوده با این تفاوت که کیتین دارای گروه‌های استات آمید ( $\text{-NHCOCH}_3$ ) در موقعیت کربن  $\text{C}_2$  است. مشتق استیل‌زدایی شده کیتین ماده‌ای به نام کیتوزان است با فرمول ساختاری  $\beta(1 \rightarrow 4)$ -linked-2-amino-2-deoxy- $\beta$ -D-glocopyranose [۹]. کیتوزان یک زیست‌پلیمر با دانسیته بار مثبت بالا، غیر سمی، زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌سازگار، ضد باکتری، و ضد قارچ است که از منابع تجدیدشونده‌ای نظیر سخت‌پوستان دریایی تهیه می‌شود. شباهت کیتوزان به سلولز سبب شده است تا سازگاری خوبی با سلولز چوب داشته باشد [۳، ۱۰]. در یک محیط به اندازه کافی اسیدی، گروه‌های آمینه پروتونه شده و کیتوزان به عنوان یک پلی‌الکترولیت کاتیونی عمل می‌کنند [۱۱]. این گروه‌های آمینه ابتدا به کیتوزان امکان انجام واکنش‌های شیمیایی خاص را می‌دهد و سپس ویژگی‌های عملکردی مهمی را در آن ایجاد می‌کند که برای کاربردهای بی‌شماری از جمله در

## مواد و روش‌ها

کیتوزان استفاده شده در این تحقیق پودری کرم رنگ و شفاف بود که از شرکت Seafresh کشور تایلند با وزن مولکولی ۲۷۰ کیلو دالتون و درجه دی‌استیلاسیون<sup>۱</sup> ۹۳ درصد تهیه شد. کیتوزان به مقدار ثابت ۰/۷۵ درصد و در pH برابر ۸/۵ استفاده شد. خمیر کرافت<sup>۲</sup> با درجه روانی ۷۰۰ CSF از کارخانه چوب و کاغذ ایران (چوکا) نمونه برداری و برای حذف ناخالصی‌های موجود در آن به‌طور کامل شست و شو و سپس در هوا خشک شد. دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل متیلن بلو، بافر بورات، پراکسید هیدروژن، سیلیکات سدیم، و ماده کیلیت‌کننده<sup>۳</sup> DTPA است. ابتدا، پالایش خمیر کرافت برای رسیدن به درجه روانی مطلوب (۴۶۰±۱۰ CSF) مطابق با استاندارد T200 sp-01 با استفاده از کوبنده آزمایشگاهی Valley beater انجام شد. برای کنترل آثار تخریبی فلزات انتقالی، قبل از رنگ‌بری تمام خمیرها در درصد خشکی ۳ درصد با ۰/۵ درصد DTPA (نسبت به وزن خشک خمیر کاغذ)، تحت شرایط زمان ۳۰ دقیقه، دمای ۶۰ درجه سلسیوس، و pH = ۵-۵/۵ در حمام بن ماری تیمار شدند. در پایان کیلیت کردن، خمیر با آب مقطر به‌طور کامل شست و شو و سپس با پراکسید هیدروژن تحت شرایط جدول ۱ تیمار شد.

صنایع کاغذسازی استفاده می‌شوند [۱۲]. نتایج حاصل از افزایش مقاومت ورقه تر توسط کیتوزان نشان داد که افزایش مقاومت ورقه‌ها با تیمار کیتوزان به pH خمیر کاغذ بستگی دارد و بیشترین درجه روانی برای خمیر تیمار شده با کیتوزان در pH=۷/۵ اندازه‌گیری شد. در حالی که بیشترین مقاومت کاغذهای ساخته شده از خمیر تیمار شده با کیتوزان در pH=۱۰ به دست آمد [۱۱]. با بررسی اثر کیتوزان بر ویژگی‌های سطحی خمیر کاغذ کرافت رنگ‌بری شده کف، مشخص شد که افزودن کیتوزان در مقایسه با نشاسته کاتیونی و پلی ونیل الکل باعث بهبود عالی در خواص سطحی می‌شود [۱۰]. همچنین، عملکرد کیتوزان به‌عنوان ماده افزودنی مقاومت تر و خشک بر روی خمیر کاغذهای کرافت رنگ‌بری شده بامبو و آکاسیا نشان داد که کیتوزان سبب افزایش مقاومت در حالت تر، کشش، ترکیدن، و پارگی کاغذ در غلظت ۰/۵ تا ۱ درصد شده است. اثر کیتوزان به pH خمیر کاغذ بستگی دارد و بهترین نتایج در pH=۱۰ برای خمیر کاغذ بامبو و در pH=۷ برای خمیر کاغذ آکاسیا مشاهده شد. همچنین بهترین حالت برای مقاومت تر و خشک در شرایط قلیایی به دست آمد [۱۳].

در این پژوهش سعی شد با اصلاح سطوح الیاف خمیر کرافت و استفاده از کیتوزان، خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذهای ساخته شده افزایش داده شود.

جدول ۱. شرایط تیمار خمیر کاغذ کرافت با درصدهای متفاوت پروکسید هیدروژن

درصد خشکی (درصد)	زمان (ساعت)	pH اولیه	NaOH/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	پروکسید هیدروژن (درصد)	سیلیکات سدیم (درصد)	دما °C
۱۰	۱/۵	۱۰-۱۱	۰/۸	۶،۴،۳،۲،۰	۳	۷۰

1. Deacetylation
2. Kraft
3. Di ethylene three Amin Pentazin

استاندارد T205 sp-02 آیین‌نامه TAPPI ساخته شد. تهیه کاغذ دست ساز با استفاده از دستگاه کاغذساز آزمایشگاهی انجام گرفت. تیمارهای انجام شده در این آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است.

### اندازه‌گیری خصوصیات کاغذ دست‌ساز

دانسیتة ظاهری، وزن به‌ازای واحد حجم کاغذ است که به‌صورت نسبت بین وزن پایه به ضخامت کاغذ و طبق رابطه (۲) محاسبه می‌شود:

$$(2) \quad \text{دانسیتة کاغذ (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{وزن پایه کاغذ (g)}}{\text{ضخامت کاغذ (}\mu\text{)}}$$

شاخص مقاومت در برابر کشش طبق استاندارد شماره T494OM-01 آیین‌نامه TAPPI انجام شد. شاخص مقاومت در برابر ترکیدن طبق استاندارد شماره T403OM-02 آیین‌نامه TAPPI انجام شد. شاخص مقاومت در برابر پاره‌شدن طبق استاندارد شماره T414OM-04 آیین‌نامه TAPPI انجام شد.

قبل از اندازه‌گیری خصوصیات فیزیکی و مکانیکی کاغذ ابتدا نمونه‌های مورد نظر طبق استاندارد شماره T220SP-06 آیین‌نامه TAPPI آماده شدند. برای تجزیه و تحلیل آماری این پژوهش از نرم‌افزار SPSS استفاده شد و داده‌ها به‌صورت آزمایشات فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی با استفاده از روش تجزیه واریانس تجزیه و تحلیل آماری شدند. مقایسه بین نمونه‌ها و تیمارهای متفاوت بر اساس گروه‌بندی میانگین‌ها و به روش آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۹ درصد انجام شد.

### روش جذب متیلن بلو

برای بررسی مقدار گروه‌های کربوکسیلی آزاد شده در خمیرهای شیمیایی از روش جذب متیلن بلو استفاده شد. در این آزمایش، مقدار ۰/۵ گرم نمونه‌خمیر با رطوبت مشخص در ۲۵ میلی‌لیتر محلول متیلن بلو کلرید آب‌دار و ۲۵ میلی‌لیتر بافر بورات به مدت یک ساعت در دمای ۲۰ درجه در یک ارلن ۱۰۰ میلی‌لیتری به‌صورت سوسپانسیون در آمد و سپس از طریق قیف با صافی متخلخل شیشه‌ای فیلتر شد. سپس، مقدار ۵ تا ۱۰ میلی‌لیتر از مایع زیر فیلتر به یک بالن ژوژه ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و ۱۰ میلی‌لیتر از HCL ۰/۱ نرمال به آن اضافه شد. و در نهایت، حجم آن با آب مقطر به ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانیده شد. مقدار متیلن بلوی محلول از طریق فتومتریکالی با استفاده از منحنی کالیبراسیون در طول موج ۶۶۴ نانومتر تعیین شد و مقدار کل متیلن بلوی آزاد (جذب‌نشده) از طریق نتایج آزمایشگاهی مشخص شد (A).

$$\text{مقدار گروه کربوکسیلی آزاد} = \frac{(V/5 - A) \times 0.00313}{E}$$

(mmol/g)

E وزن خشک نمونه (g) ، و A مقدار کل متیلن بلوی آزاد (mmol COOH) است [۱۲].

برای تهیه محلول کیتوزان، مقدار مورد نیاز از کیتوزان برداشته شد و در داخل اسید استیک ۱ درصد به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن حل شد. مواد شیمیایی نیز در درصد خشکی ۱ درصد به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه شدند. بدین‌منظور، ابتدا کیتوزان و بعد از آن هیدروکسید سدیم ۱ درصد برای ثابت نگه‌داشتن PH سوسپانسیون خمیر کاغذ در سرعت چرخش ۷۰۰ rpm به مدت ۳۰ ثانیه به خمیر کاغذ اضافه شد. از تیمارهای مشخص شده، تعدادی کاغذ دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر متر مربع مطابق

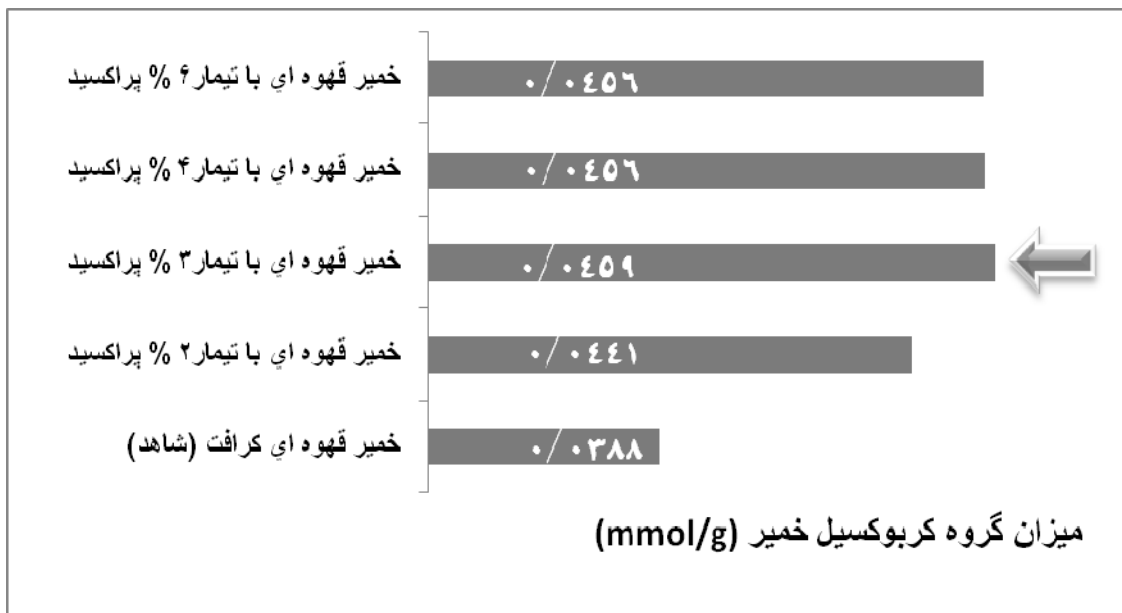
جدول ۲. تیمارهای انجام شده بر روی خمیر کرافت رنگبری نشده

تیمارها		
pH	کیتوزان (درصد)	پراکسید هیدروژن (درصد)
-	۰	۰
۸/۵	.۷۵	۰
۸/۵	.۷۵	۳
-	۰	۴
۸/۵	.۷۵	۴

### نتایج و بحث

کربوکسیلی بر اثر تیمار خمیر کاغذ با پراکسید در سایر مطالعات گزارش شده که در برخی موارد افزایش فراوان این گروه‌ها نیز ذکر شده است [۱۵]، [۱۶]. البته، در برخی موارد دیگر به تغییر اندک این گروه‌های عاملی [۱۷] و شکل‌گیری مقادیر چشمگیر گروه‌های کتون اشاره شده است. همچنین، گزارش شده است که افزایش درصد پراکسید از مقادیر مشخص بالاتر، بر اکسیداسیون و شکل‌گیری بیشتر گروه‌های کربوکسیلی تأثیر نمی‌گذارد [۱۸] که با نتایج این پژوهش مطابقت دارد.

مقدار گروه کربوکسیلی بیشتر، بار آنیونی بیشتر و جذب بهتر افزودنی‌های کاتیونی بر روی الیاف را به همراه دارد [۱۴]. از این رو، با توجه به شکل ۱ خمیر قهوه‌ای، کمترین، و خمیرهای تیمار شده با ۳ درصد و ۴ درصد پراکسید هیدروژن، بیشترین مقدار گروه کربوکسیل را داشتند. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که افزودن مقادیر بیشتر پراکسید (بیش از ۴ درصد) تأثیری بر افزایش گروه‌های کربوکسیلی خمیر کاغذ نمی‌گذارد. افزایش مقادیر گروه‌های اسیدی



شکل ۱. میزان گروه کربوکسیلی خمیر کرافت در تیمارهای متفاوت پراکسید هیدروژن

### دانسیته ظاهری

اثر تیمارهای متفاوت خمیر قهوه‌ای بر دانسیته ظاهری کاغذهای دست ساز در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، نمونه کاغذ قهوه‌ای با تیمار کیتوزان کمترین و نمونه کاغذ پراکسید ۳ درصد (خمیر کاغذ تیمار شده با افزودن ۳ درصد پراکسید) به همراه تیمار کیتوزان بیشترین مقدار دانسیته ظاهری را نشان می‌دهند.

### تجزیه واریانس مربوط به مقایسه میانگین

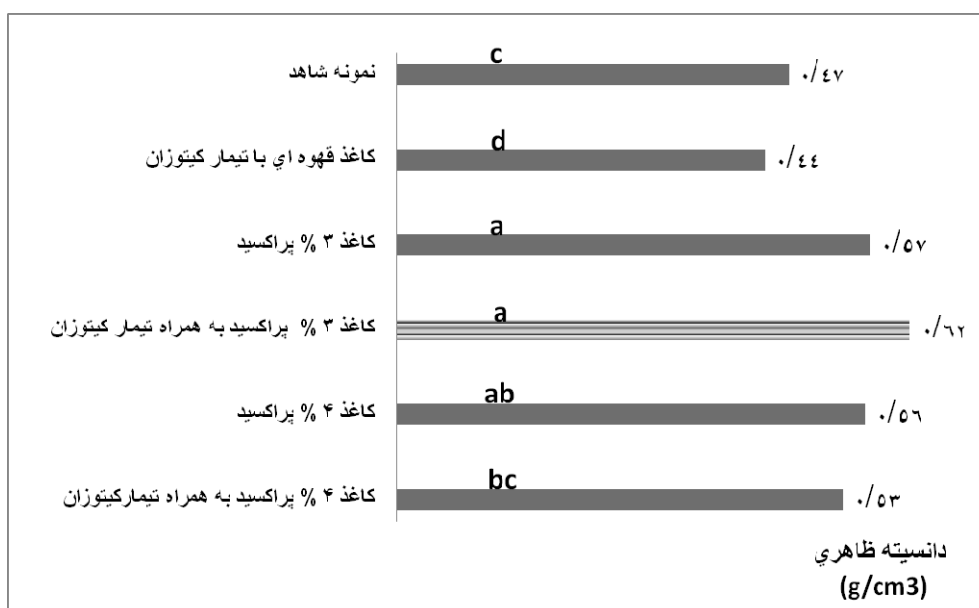
#### بین تیمارهای متفاوت کاغذهای دست ساز

تجزیه واریانس مربوط به مقایسه میانگین بین تیمارهای متفاوت کاغذهای دست ساز در جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که در جدول دیده می‌شود، جز شاخص مقاومت در برابر پاره شدن، بقیه موارد در سطح ۱ درصد معنی دار بوده‌اند.

جدول ۳. تجزیه واریانس تیمارهای متفاوت برای ویژگی‌های مورد اندازه‌گیری کاغذهای ساخته شده

ویژگی‌های مورد اندازه‌گیری	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
دانسیته ظاهری (g/cm <sup>3</sup> )	۵	۰/۰۱۵	۳۴/۶۰۵	*۰/۰۰۰
شاخص مقاومت در برابر کشش (Nm/g)	۵	۱۴۸/۳۳۳	۳/۷۰۴	*۰/۰۱۸
شاخص مقاومت در برابر ترکیدن (KPam <sup>2</sup> /g)	۵	۱/۳۷۴	۱۲/۷۷۰	*۰/۰۰۰
شاخص مقاومت در برابر پاره شدن (m.Nm <sup>2</sup> /g)	۵	۰/۰۹۰	۰/۸۹۵	۰/۵۰۵

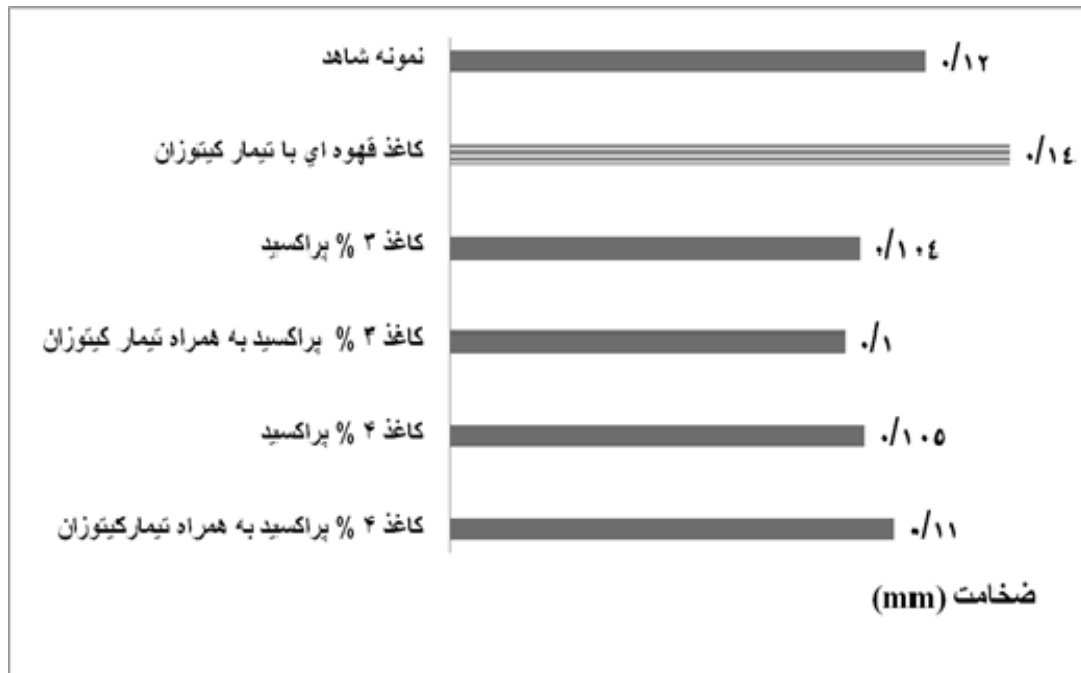
\*معنی داری تأثیر افزودن کیتوزان در سطح اطمینان ۹۹ درصد



شکل ۲. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر دانسیته ظاهری کاغذهای دست ساز

ضخامت کمتر، و در نتیجه دانسیته بیشتر شده است. تیمار الیاف اکسید شده با مقدار اپتیمم ۳ درصد توسط کیتوزان در pH قلیایی، نقاط اتصال گسترده تری ایجاد کرده که به افزایش دانسیته منجر شده است. به نظر می‌رسد رسوب کیتوزان بر روی الیاف در این pH و همراه شدن با سطح مناسب گروه‌های کربوکسیلی سبب تشکیل فلاک مناسب و شکل‌گیری خوبی شده است. در نتیجه، دانسیته ظاهری بهبود یافته که با نتایج میلیتی و همکاران نیز مطابقت دارد، زیرا او و همکاران در سال ۲۰۰۹ با بررسی وابستگی رفتار جذب کیتوزان روی سطح الیاف سلولزی دریافتند که ویژگی‌های لایه کیتوزان جذب شده به شدت تحت تأثیر pH بوده و در pH بالا، لایه کیتوزان به سبب نامحلول شدن، بیشتر الاستیک می‌شود [۱۹]. در نتیجه، پیوند و درهم رفتن الیاف به صورت مؤثرتری صورت می‌گیرد که زمینه تشکیل پیوندهای بیشتر و شکل‌گیری بهتر را فراهم می‌کند.

نمونه ۳ درصد پراکسید در مقایسه با نمونه ۳ درصد پراکسید به همراه تیمار کیتوزان، دانسیته ظاهری کمتری دارد؛ در حالی که نمونه ۴ درصد پراکسید (خمیر کاغذ تیمار شده با افزودن ۴ درصد پراکسید) در مقایسه با نمونه ۴ درصد پراکسید به همراه تیمار کیتوزان، دانسیته ظاهری بالاتری دارد. با توجه به شکل ۳، با افزایش ضخامت کاغذ کرافت رنگ‌بری نشده (شاهد) به دلیل یکسان بودن وزن پایه، دانسیته ظاهری آن کاهش می‌یابد و در نمونه کاغذ قهوه‌ای با کیتوزان، حضور کیتوزان سبب به هم خوردن شکل‌گیری و افزایش بیشتر ضخامت و کاهش بیشتر دانسیته می‌شود، زیرا کیتوزان به سبب ماهیت بارهای مثبت می‌تواند موجب برهم زدن شکل‌گیری شود [۱۳] که در نتیجه آن پیوند و درهم رفتن الیاف به صورت مؤثرتری صورت نمی‌گیرد و در نهایت افت دانسیته ظاهری را موجب می‌شود. در خمیرهایی که فقط با پراکسید هیدروژن تیمار شدند، افزایش نقاط اتصال پیوندی سبب شکل‌گیری بهتر،



شکل ۳. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر ضخامت کاغذهای دست‌ساز



شکل ۴. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر شاخص مقاومت در برابر کشش کاغذهای دست‌ساز

بین الیاف و به دنبال آن سبب بهبود مقاومت در برابر کشش می‌شود [۲۰]. بسیار جالب است که کیتوزان در نمونه کاغذ قهوه‌ای و در pH قلیایی، مقاومت در برابر کشش کمتری در مقایسه با نمونه ۳ درصد پراکسید بدون تیمار کیتوزان دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، حضور بیشتر گروه‌های کربوکسیل در خمیر اصلاح شده با ۳ درصد پراکسید و افزایش بار آنیونی الیاف سبب نشست بیشتر کیتوزان و افزایش نقاط اتصال و افزایش مقاومت کاغذ می‌شود. به نظر می‌رسد رسوب کیتوزان بر روی الیاف آنیونی شده در این pH سبب تشکیل فلاک مناسب و در نتیجه مقاومت در برابر کشش مناسب در ورقه شده باشد. نتایج مشابه مربوط به دانسیته ظاهری نیز کاملاً مؤید این مطلب است. در واقع، مقدار بیشتر گروه کربوکسیلی به همراه کیتوزان یک سیستم دوتایی آنیونی - کاتیونی تشکیل می‌دهد [۱۳] که اساس کار آن بر معادلات الکترواستاتیکی استوار است. در واقع، نسبت کاتیون و آنیون نباید این تعادل الکترواستاتیکی و در نتیجه ایجاد فلاک و شکل‌گیری مناسب ورقه را بر هم بزند.

نمونه ۳ درصد پراکسید در مقایسه با نمونه شاهد

### شاخص مقاومت در برابر کشش

همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است کمترین مقدار مقاومت در برابر کشش، مربوط به نمونه شاهد و بیشترین مقدار مربوط به نمونه کاغذ ۳ درصد پراکسید به همراه تیمار کیتوزان است. همچنین، مقدار مقاومت در برابر کشش نمونه کاغذ ۳ درصد پراکسید بدون تیمار کیتوزان بیشتر از نمونه شاهد و مقدار مقاومت در برابر کشش نمونه کاغذ تیمار شده فقط با ۳ درصد پراکسید و نمونه کاغذ ۳ درصد پراکسید به همراه کیتوزان به ترتیب از نمونه تیمار شده فقط با ۴ درصد پراکسید و نمونه ۴ درصد پراکسید به همراه کیتوزان بیشتر بوده است. کیتوزان اغلب بر روی سطح الیاف سلولزی به طور خاص بر روی نرمه‌ها و کربوهیدرات‌های کلوییدی، توسط پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی جذب می‌شود.

از آنجا که 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 و در نتیجه با استفاده از پیوندهای ذکر شده سبب بهبود اتصالات

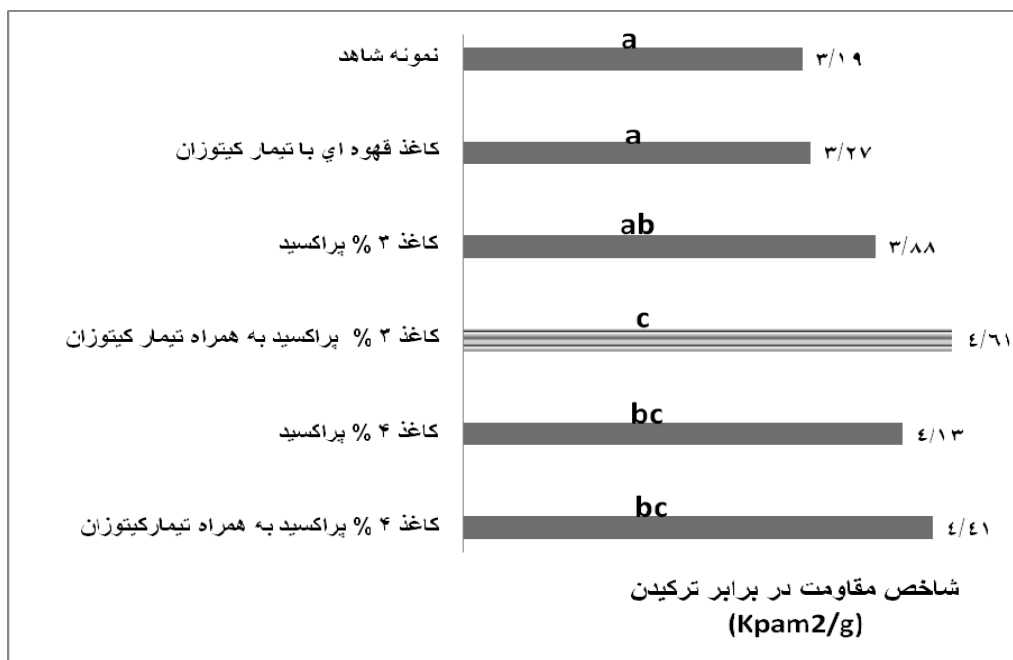


پراکسید و کمتر از نمونه ۳ درصد پراکسید به همراه کیتوزان است. عشوری و همکاران در سال ۲۰۰۶ نشان دادند که پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به سبب چگالی بار مثبت بالا، به راحتی می‌توانند با الیاف سلولزی اتصال ایجاد کنند. این ویژگی سبب افزایش ماندگاری نرمه‌ها می‌شود. از این رو، می‌توان گفت که کیتوزان علاوه بر عملکردش به عنوان یک ماده افزایش دهنده مقاومت خشک، با کمک در افزایش ماندگاری نرمه‌ها نیز می‌تواند به بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ منجر شود [۲۲]. نادا و همکاران نیز در سال ۲۰۰۵ نشان دادند که گروه‌های آمینی کیتوزان توانایی ایجاد اتصال یونی و کووالانسی با سطح الیاف سلولزی به خصوص الیاف اصلاح شده و دارای گروه‌های عاملی بیشتر را دارند. از آنجا که کیتوزان ساختاری شبیه به سلولز دارد، می‌تواند سازش پذیری خوبی با سطح الیاف سلولزی داشته باشد و طیف وسیعی از پیوندهای متفاوت را با آن ایجاد کند [۲۱].

مقاومت بالاتری دارد و نمونه ۴ درصد پراکسید به دلیل بار آنیونی کمتر در مقایسه با نمونه ۳ درصد پراکسید با کیتوزان، سطح کمتری برای نشست کیتوزان دارد. همچنین، شاخص مقاومت در برابر کشش آن کمتر از نمونه ۳ درصد پراکسید به همراه تیمار کیتوزان است. این نتایج نشان می‌دهد که عملکرد کیتوزان بسیار متأثر از بار الیاف است [۲۱].

### شاخص مقاومت در برابر ترکیدن

همان طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود کمترین مقدار مقاومت در برابر ترکیدن مربوط به نمونه شاهد و بیشترین مقدار مربوط به نمونه کاغذ تیمار شده با ۳ درصد پراکسید به همراه کیتوزان است و مقدار مقاومت در برابر ترکیدن نمونه کاغذ ۳ درصد پراکسید بدون تیمار کیتوزان بیشتر از نمونه شاهد است. این شاخص در نمونه کاغذ ۴ درصد پراکسید در مقایسه با نمونه کاغذ ۳ درصد پراکسید مقاومت به ترکیدن بالاتری را نشان می‌دهد و در نمونه ۴ درصد پراکسید به همراه تیمار کیتوزان بیشتر از نمونه ۴ درصد

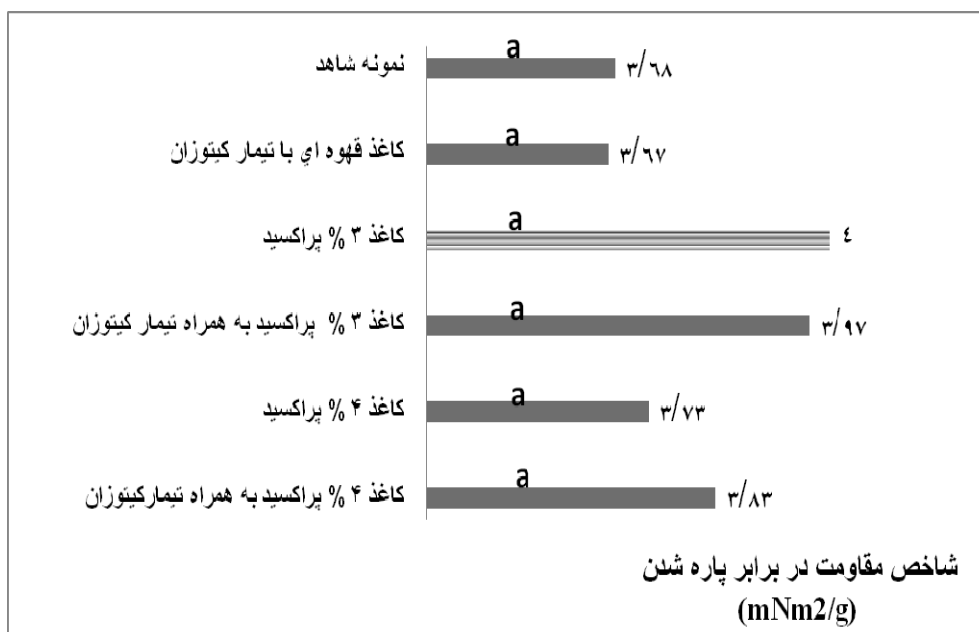


شکل ۵. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر شاخص مقاومت در برابر ترکیدن کاغذهای دست‌ساز

## شاخص مقاومت در برابر پاره شدن

جدول ۳ نشان می‌دهد میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده بر شاخص مقاومت در برابر پاره شدن معنی‌دار نیست. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر شاخص مقاومت در برابر پاره شدن در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که می‌دانیم، مقاومت در برابر کشش و مقاومت به ترکیدن بیشترین تأثیرپذیری را از افزودن مواد مقاومت خشک دارند، زیرا افزایش اتصالات بین فیبری در این دو ویژگی اهمیت بیشتری دارد. در مورد مقاومت به پاره شدن اولویت تأثیرگذاری با طول الیاف و مقاومت خود الیاف است،

اما در صورتی که این دو عامل شرایط ثابتی داشته باشند، وضعیت پیوندهای بین لیفی می‌تواند بر افزایش این ویژگی تأثیر مثبتی داشته باشد [۲۳]. همان‌طور که در شکل ۶ نشان داده شده است کمترین میزان این شاخص را نمونه شاهد و نمونه کاغذ قهوه‌ای تیمار شده با کیتوزان، و بیشترین مقدار را نمونه ۳ درصد پراکسید داشته‌اند، ولی اختلاف‌های ذکر شده از نظر آماری معنی‌دار نیست. به بیان دیگر، تیمارها در کاهش یا افزایش این شاخص در خمیرهای متفاوت تأثیری نداشته‌اند.



شکل ۶. اثر کیتوزان در تیمارهای متفاوت بر شاخص مقاومت در برابر پاره شدن کاغذهای دست‌ساز

## نتیجه‌گیری

کاغذسازان مواد شیمیایی متنوعی را برای افزایش عملکرد محصولات نهایی و همچنین بهره‌وری از فرایند تولید استفاده می‌کنند. این پژوهش با هدف بررسی اثر کیتوزان - به‌عنوان یک پلی‌ساکارید طبیعی - به همراه اصلاح سطح الیاف بر ویژگی‌های فیزیکی

و مکانیکی خمیر کاغذ کرافت انجام گرفت. نتایج حاصله در این تحقیق نشان می‌دهد:

۱. تیمار با پراکسید هیدروژن، ویژگی‌های کاغذهای ساخته‌شده از خمیر کرافت را بهبود می‌بخشد.
۲. اصلاح سطح الیاف توسط پراکسید هیدروژن

مقاومت در برابر کشش، و مقاومت در برابر ترکیدن کاغذ تولیدی به دست آمد. از طرفی نیز حضور کیتوزان به همراه الیاف اصلاح شده خمیر کاغذ کرافت تأثیر معنی داری بر مقاومت در برابر پاره شدن کاغذ ساخته شده از آن نداشت.

۵. کیتوزان ماده شیمیایی است که برای دست یابی به عملکرد حداکثری آن باید شرایط لازم را مهیا کرد. از بین این شرایط می توان به pH، درصد افزودن این ماده، شرایط بار سطحی الیاف، و غیره اشاره کرد. بنابراین، پیشنهاد می شود در پژوهش های بعدی مربوط به ماده مذکور، پیش از استفاده، کلیه شرایط ذکر شده در نظر گرفته شود.

موجب افزایش گروه عاملی کربوکسیل و به تبع آن افزایش بار آنیونی الیاف می شود که این عامل در جذب هر چه بیشتر افزودنی کاتیونی کیتوزان بسیار مؤثر است.

۳. مقدار بیشتر گروه کربوکسیلی به همراه کیتوزان منجر به تشکیل یک سیستم دوتایی آنیونی - کاتیونی می شود که اساس کار آن بر معادلات الکترواستاتیکی استوار است. در واقع، نسبت کاتیون و آنیون نباید این تعادل الکترواستاتیکی و در نتیجه ایجاد فلاک و شکل گیری مناسب ورقه را بر هم بزند.

۴. بهترین نتایج این پژوهش در سطح مصرف ۳ درصد پراکسید هیدروژن، ۰/۷۵ درصد کیتوزان، و pH= ۸/۵، برای دانسیته ظاهری، شاخص های

## References

- [1]. Mardon, J., Cutshall, K. A., Smook, G.A., Branion, R.M.R., and Michie, R.I.C. (1975). Effect of wet-web furnishes properties on newsprint runnability. *Pulp and Paper Canada*, 15, 203-209.
- [2]. Seth, R.S., Barbe, M.C., Williams, J.C.R., and Page, D.H. (1982). The strength of wet webs: A new approach. *Tappi Journal*, 3: 70-77.
- [3]. Nicu, R., Bobu, E., and Desbrieres, J. (2010). Chitosan as Cationic Polyelectrolyte In Wet-end Papermaking Systems, *Cellulose Chemistry and Technology Journal*, 10: 102-108.
- [4]. Roberts, J.C. (1996). *The Chemistry of Paper*, Translated by Mirshokraei, S. A., Aeij Press, Tehran.
- [5]. Barzyk, D. (1997). The impact of acidic group content and location on the beating bonding characteristics of holocellulose soft wood pulp. Ph.D thesis. Institute of Paper Science and Technology: Atland G.A.P.123.
- [6]. Zhang, D.C., Kim, D, Allisem, A., Dang, Z., and Raguskas, A.J. (2005). The fate of fiber charges during peroxide bleaching and oxygen delemnification. *Pulp Bleaching Conference*. Stockholm, Sweden. Proceeding, pp.21-30.
- [7]. Zhang, D., Pu, Y., Courchene, C.E., Chai, X.S., and Ragauskas, A. (2006). Total fiber charge of fully bleach SW Kraft pulps. A com parative study. *pulp and paper Science Journal*, 32(4): 231-237.
- [8]. Steckel, H., and Nogly , F. M. (2003). Producti on of chitosan pellets by extrusion/Herinization, *European Journal. PHarm. BiopHar*, 46:1-6.
- [9]. Pariser, E.R., and Lombardi, d.p. (1988). *A guide to the research literature chitin*, Source book. Plenum Press. New York, U.S.A, p. 560.
- [10]. Ashori, 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.
- [11]. Laleg, M., and Pikalik, I.I. (1990). Wet-web strength increase by Chitosan. *Nordic Pulp Paper Resource Journal*, 6(3):99-108.
- [12]. Philipp, B., Rehder, W., and Lang H. (1965). Determination of the carboxyl content of dissolving pulps. *Papier*, 79: 1-10.
- [13]. Sarwar jahan, M., Noori, A., Ahsan, L., Chowdhury, D.A., and Nasima M.A. (2009). Effects of chitosan as dry and wet Strength additive in bam boo and acacia Pulp. *TAPPI Journal*, 104(2): 58-69.
- [14]. Toven, K. (2003). Paper properties and swelling properties of ozone-based ECF bleached softwood Kraft pulps. *TAPPI Journal*, 86 (2): 3-7.
- [15]. Lidija, L.Z., Zdenka, P., Stenius, P., and K. S., Kleinschek (2008). Carboxyl groups in pre-treated regenerated cellulose fibers. *Cellulose*, 15:681-690.
- [16]. Kenneth, E., Sundberg, Bjarne R., Holm bom., and Andrey, V. (2003). Chem ical Change in Thermomechanical Pulp at Alkaline Conditions. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 23(1): 89-112.
- [17]. Lewin, M., Herman, F. (1997). Oxidation and aging of cellulose. *Macromol Symposium*, 118: 715-724
- [18]. Bhardwaj, N. K., Nguyen, K.L. (2005). Charge aspects of hydrogen peroxide bleached de-inked pulps. *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineerig Aspects*, 262 (1): 232-237
- [19]. Myllyti, P., Salmi, J., and Laine, J. (2009). The influence of pH on the adsorption and interaction of Chitosan with Cellulose. *Bioresources*, 40: 1647-1662.

- [20]. Li, H., Du, Y., and Xu, Y. (2004). Interaction of Cationized Chitosan with Components in a Chemical Pulp Suspension. *Carbohydrate Polymers Journal*, 58: 205-214.
- [21]. 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.
- [22]. Ashori, A., Harun, J., Zin, W., Nor, M., and Yusoff, M. (2006). Enhancing dry -Strength Properties of kenaf (*Hibiscus Cannabinus*) Paper through Chitosan. *Poly mer-Plastic Technology Engineering Journal*, 45: 125-129.
- [23]. Ebrahimi, Z., Kermania, H., Ramazani, O., and Zabihzadeh, S.M. (2013). Comparative analysis of paper properties from rice straw with sodium and potassium based chemimechanical pulping processes. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28(3): 534-544.