University of Tehran

Journal of Forest and Wood Products

Online ISSN: 2383-0530

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

Surface sizing of testliner paper with aminated soda lignin and evaluation of the surface, barrier and mechanical properties of produced papers

Omid Ghaffarzadeh[1] | Sahab Hedjazi[2] | Ali Abdulkhani[3] | Maryam Ataeefard[4] | Mohammad Taherzadeh[5]

1. Department of Wood and Paper Science and Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran. Email: omid_ghaffarzadeh@uma.ac.ir
2. Corresponding Author, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: shedjazi@gau.ac.ir
3. Department of Wood and Paper Science and Engineering, University of Tehran, Faculty of Natural Resources, Karaj, Iran. Email: abdolkhani@ut.ac.ir
4. Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran. Email: ataeefard-m@icrc.ac.ir
5. Swedish Center of Resource Recovery, University of Borås, Borås, Sweden. Email: mohammad.taherzadeh@hb.se

ARTICLE INFO

Article type:
Research Article

Article History:
Received 15 April 2023
Revised 26 June 2023
Accepted 13 July 2023
Published online 14 September 2023

Keywords:
Sizing,
Chemical modification,
Aminated lignin,
Applied properties.

ABSTRACT

The use of starch in the future will face limitations due to food competition in the paper industry. Therefore, in this research, soda lignin was chemically modified using the amination method to extend its reactivity and improve water solubility. Sizing solutions were prepared using both unmodified and aminated lignin, as well as a combination of starch and lignin in a 25:75 ratio. The surface, barrier, and mechanical properties of the sized testliner papers were measured using the aforementioned sizing solutions. SEM images show that both unmodified and aminated lignin almost completely fill the voids and spaces between the fibers, creating a relatively uniform and homogenous sizing layer on the paper surface. The roughness values increased for the sized papers using both unmodified and aminated lignin. Applying a sizing layer with unmodified lignin reduced the air resistance of the paper, while papers treated with aminated lignin showed a slight increase in air resistance, though not as high as those sized with pure starch. Contact angle evaluation confirmed the positive effect of chemical modification through amination on the hydrophobicity rate of the paper. Surface sizing with aminated soda lignin, even without starch combination, resulted in increased stiffness, burst index, and Ring Crush Test (RCT) compared to the control papers.

Cite this article: Ghaffarzadeh, O., Hedjazi, S. Abdulkhani, A., Ataeefard, M., Taherzadeh, M. (2023). Surface sizing of testliner paper with aminated soda lignin and evaluation of the surface, barrier and Mechanical Properties of produced papers. *Journal of Forest and Wood Products*, 76 (2), 165-179. DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.357826.1248

© The Author(s) **Publisher:** University of Tehran Press.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.357826.1248

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

آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با لیگنین سودای آمین‌دار شده و ارزیابی ویژگی‌های سطحی، ممانعتی و مکانیکی کاغذهای تولیدی

امید غفارزاده[۱] | سحاب حجازی[۲*] | علی عبدالخانی[۳] | مریم عطایی‌فرد[۴] | محمد طاهرزاده[۵]

۱. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران. رایانامه: omid_ghaffarzadeh@uma.ac.ir
۲. نویسنده مسئول، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران. رایانامه: shedjazi@gau.ac.ir
۳. گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه تهران، کرج، ایران. رایانامه: abdolkhani@ut.ac.ir
۴. پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران. رایانامه: ataeefard-m@icrc.ac.ir
۵. گروه فرآوری زیستی منابع، دانشگاه بوروس، بوروس، سوئد. رایانامه: mohammad.taherzadeh@hb.se

اطلاعات مقاله

نوع مقاله:
پژوهشی

تاریخ‌های مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۲۶
تاریخ بازنگری: ۱۴۰۲/۰۴/۰۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۲۲
تاریخ انتشار: ۱۴۰۲/۰۶/۲۳

کلیدواژه:
آهارزنی،
اصلاح شیمیایی،
لیگنین آمینه،
خواص کاربردی.

چکیده

استفاده از نشاسته به‌دلیل رقابت غذایی در آیندهٔ صنایع کاغذسازی با محدودیت‌هایی مواجه خواهد شد. در این پژوهش لیگنین حاصل از فرآیند خمیرکاغذسازی سودا به‌عنوان یک جایگزین، جهت بهبود ویژگی‌های واکنش‌پذیری و افزایش قابلیت انحلال در آب با استفاده از فرآیند آمین‌دار کردن تحت اصلاح شیمیایی قرار گرفت. محلول‌های آهاردهی بر پایهٔ لیگنین اصلاح نشده و لیگنین آمین‌دار شده، به‌طور خالص و نیز به‌صورت ترکیبی با نشاسته در نسبت ۲۵ به ۷۵ روی کاغذهای تست لاینر اعمال شدند و ویژگی‌های سطحی، ممانعتی و مکانیکی کاغذهای آهاردهی شده مورد بررسی قرار گرفتند. ارزیابی ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح کاغذهای آهاردهی شده نشان داد که لیگنین‌های اصلاح نشده/آمین‌دار، هر دو، با پر کردن فضاهای خالی و منافذ، توانایی تشکیل فیلم‌های همگن و یکنواخت در سطح کاغذ را دارند. میزان زبری در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده و نیز در نمونهٔ حاوی لیگنین آمین‌دار بیشتر از نمونهٔ کاغذ شاهد گزارش شد. اعمال یک لایه آهار بر پایهٔ لیگنین اصلاح نشده در سطح کاغذ، باعث افزایش شدت جریان هوای عبوری از مقطع عرضی کاغذهای آهاردهی شد؛ اما آمین‌دار شدن لیگنین، باعث کاهش فشار عبور هوا شد. نتایج آزمون زاویهٔ تماس بیانگر از بهبود قابل توجه میزان آب‌گریزی در کاغذ آهاردهی شده با محلول لیگنین آمین‌دار شده (با و بدون نشاسته) است. همچنین آهاردهی سطحی با لیگنین آمین‌دار، حتی در عدم حضور نشاسته، موجب افزایش میزان سفتی، شاخص ترکیدن و مقاومت به خردشدگی حلقوی کاغذهای تست لاینر در مقایسه با کاغذهای شاهد شد.

استناد: غفارزاده، امید؛ حجازی، سحاب؛ عبدالخانی، علی؛ عطایی‌فرد، مریم؛ طاهرزاده، محمد (۱۴۰۲). آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با لیگنین سودای آمین‌دار شده و ارزیابی ویژگی‌های سطحی، ممانعتی و مکانیکی کاغذهای تولیدی. *نشریهٔ جنگل و فرآورده‌های چوب*، ۷۶ (۲)، ۱۷۹-۱۶۵.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.357826.1248

© نویسندگان.
ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.
DOI: http//doi.org/10.22059/jfwp.2023.357826.1248

۱. مقدمه

یکی از موارد عمده کاربردهای نشاسته، استفاده از آن در عملیات آهارزنی سطحی کاغذ در فرآیند کاغذسازی است. نشاسته الیاف را به هم پیوند می‌دهد و باعث افزایش سفتی، پایداری ابعادی و کاهش مقاومت در برابر عبور هوا در کاغذ می‌شود. سایر مزایای عمدهٔ نشاسته، که آن را برای کاربردهای گوناگون مستعد می‌سازد شامل فراوانی، هزینه نسبتاً پایین و زیست‌تجدیدپذیری آن است. علاوه بر این مزایا، نقاط ضعفی نیز وجود دارد که باید مورد توجه قرار گیرد. خاصیت آب‌دوست بودن نشاسته آن را به آب و بخار آب حساس می‌کند. نشاسته به آب حساس بوده و با توجه به ماهیت ساختاری می‌تواند مورد حمله عوامل زیستی قرار گیرد. در حال حاضر، در کارخانه‌های کاغذسازی سراسر دنیا، نشاسته به‌عنوان متداول‌ترین ماده در آهاردهی سطحی کاغذ به کار می‌رود. با توجه به قابلیت بالای نشاسته جهت کاربرد در چند بخش مختلف در کارخانه‌های کاغذسازی، نیاز روزافزونی به خرید از بازار وجود دارد که همین امر موجب می‌شود که کارخانه‌های کاغذسازی به قیمت نشاسته که دائماً در حال تغییر است، وابسته باشند. علاوه بر این با توجه به نرخ بالای مصارف غذایی نشاسته به‌عنوان یک مادهٔ اولیهٔ راهبردی، لزوم جایگزینی آن در صنعت کاغذسازی با سایر مواد و ترکیبات احساس می‌شود.

مایع پخت سیاه باقی مانده به‌عنوان یک فرآورده جانبی صنایع خمیرکاغذ یک منبع غنی از لیگنین است که به‌عنوان منبع انرژی در واحد بازیابی سوزانده می‌شود. از آنجا که لیگنین دارای گروه‌های عاملی بسیاری است می‌تواند به‌عنوان یک مادهٔ واسط در واکنش‌های شیمیایی استفاده شود و یا استخراج و سپس خالص‌سازی شده و برای اندودزنی و آهارزنی کاغذ استفاده گردد. بحث جایگزینی لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌ماندهٔ پخت به‌عنوان مادهٔ آهاردهی از هر دو بعد فنی و اقتصادی تأثیرات مثبتی در کل کارخانهٔ خمیرکاغذ می‌تواند ایجاد کند. در این زمینه پژوهش‌هایی انجام شده است. Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) تأثیر استفاده از لیگنین کرافت و لیگنوسولفونات را در بهبود ویژگی‌های مقاومتی و آب‌گریزی سطحی مقوا را بررسی کردند. نتایج نشان داد که ویژگی‌های مقاومتی کاغذ آهار شده با لیگنین نسبت به کاغذ آهار نشده به میزان ۱۰ درصد افزایش یافت. همچنین نتایج، حاکی از افزایش میزان آب‌گریزی و نفوذپذیری هوا بود [۱]. Mousavi و همکاران (۲۰۲۱) کاربرد لیگنین حاصل از مایع سیاه باقی‌ماندهٔ پخت کرافت پهن‌برگان و پخت سودای باگاس در فرمولاسیون مادهٔ پوشش‌دهی با هدف بهبود ویژگی‌های حرارتی و ممانعتی کاغذ کرافت بررسی نمودند. نتایج بیانگر بهبود ویژگی‌های حرارتی و ممانعتی بود؛ اما در مقابل افت مقاومت کششی کاغذ مشاهده شد [۲]. در مبحث آهاردهی، حلالیت لیگنین در آب حائز اهمیت است. در بین فاکتورهای مختلف، حلالیت لیگنین به‌طور قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر گروه‌های عاملی آلیفاتیک و آروماتیک قرار دارد. اصلاح ساختار لیگنین و یا عامل‌دار کردن لیگنین برای بهبود انحلال‌پذیری آن در آب بررسی شده است. Kaewtatip و همکاران (۲۰۱۳) برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت به جذب آب نشاستهٔ ترموپلاستیک، از لیگنین کرافت و لیگنین استری شده استفاده نمودند. نتایج نشان داد که مقاومت کششی کامپوزیت نشاسته–لیگنین و نشاسته–لیگنین استری شده افزایش یافت. علاوه بر این حضور لیگنین در کامپوزیت نشاسته، جذب آب را کاهش داد [۳]. علاوه بر استری‌شدن، روش‌های دیگری برای اصلاح ساختار لیگنین و افزایش قابلیت حلالیت آن در آب، بررسی شده است. در فرآیند آمین‌دار شدن (آمیناسیون)، امکان قرار دادن واحدهای آمین در ساختار لیگنین و عامل‌دار شدن آن وجود دارد. گروه‌های دی‌آلکیل آمینومتیل با استفاده از فرمالدهید و یک گروه آمین در ساختار مولکول لیگنین قرار می‌گیرند. گونهٔ الکتروفیل در این واکنش اتیلن دی‌آمین است که در شرایط قلیایی اعمال می‌شود. در ساختار لیگنین، موقعیت C–۵ در واحد گوایاسیل فنولی، یک موقعیت با چگالی الکترونی بالا است؛ بنابراین، گروه‌های آمینوآلکیل در موقعیت‌های اورتو در هسته، هیدروکسی فنیل را ایجاد می‌کند. Hong و همکاران (۲۰۱۴) خصوصیات لیگنین آمین‌دار شده و کاربرد آن به‌عنوان هاردنر در رزین‌های اپوکسی را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که لیگنین اصلاح شده با فرآیند آمین‌دار کردن حاوی گروه‌های آمینی زیادی است که می‌تواند با مواد پرکننده در مواد پلیمری جایگزین و به‌عنوان عامل چسبندگی در رزین‌های اپوکسی به‌کار رود [۴]. مطالعهٔ ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایهٔ نشاسته نشان داده است که با افزودن لیگنین می‌توان مقاومت کامپوزیت‌ها نسبت به نفوذ آب را افزایش داد [۵]. همچنین مشاهده شده است که ترکیب نشاسته و لیگنین می‌تواند از طریق پیوند هیدروژنی یک مجموعه نشاسته–لیگنین را تشکیل دهد [۶]. Javed و همکاران (۲۰۱۸) یک فیلم حاصل از محلول لیگنین–

نشاسته را با هدف بهبود مقاومت‌های مکانیکی و آب‌گریزی بر روی کاغذ تولید کردند. در این تحقیق، آمونیوم زیرکونیوم کربنات به محلول اعمال و مشاهده شد که مدول الاستیسیته کاغذ افزایش یافت که حاکی از ایجاد موفق اتصال عرضی با این ماده بوده است. علاوه بر این مشاهده شد که در مقایسه با نمونهٔ شاهد، اعمال آمونیوم زیرکونیوم کربنات موجب کاهش میزان انحلال فیلم لیگنین–نشاسته و به تبع ماندگاری بیشتر آن بر روی کاغذ و آب‌گریزی بیشتر آن می‌شود. همچنین میزان نفوذ بخار آب نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونهٔ شاهد اندکی کاهش یافت [۷].

یکی از مشکلات رایج چسب‌های مبتنی بر نشاستهٔ مورد استفاده در لبه‌چسبانی کارتن‌های کنگره‌ای، عدم مقاومت آن‌ها در برابر آب به‌دلیل تمایل زیاد نشاسته به آب است. این بدان معناست که در بسیاری از موارد، کاربرد این چسب‌ها بسیار محدود می‌شوند. Nasiri و همکاران (۲۰۲۰) از لیگنین به‌عنوان یک پلیمر طبیعی فراوان در سنتز یک چسب مبتنی بر نشاسته بررسی و مشاهده کردند که افزودن لیگنین، استحکام و مقاومت در برابر آب چسب مبتنی بر نشاسته را بهبود می‌بخشد [۸]. Wu و همکاران (۲۰۲۰) نوعی کامپوزیت نشاسته–لیگنین را با هدف تهیهٔ یک چسب کاغذی زیستی سنتز کرده و شرایط بهینهٔ چسبندگی را تعیین نمودند. مشاهده شد که کوپلیمریزاسیون لیگنین روی زنجیر نشاسته از طریق ایجاد رادیکال‌های آزاد انجام شد. علاوه بر این، چسب حاصل در صورت حرارت‌دهی قابل حل در آب بود؛ که در مقایسه با چسب‌های متداول‌تر کارتن، زدایش چسب در فرآیند بازیافت کاغذ باطله با سهولت نسبی بیشتری همراه می‌شود [۹]. نتایج حاصل از بررسی ویژگی‌های فیلم تهیه شده از ترکیب نشاسته و نانوذرات لیگنین توسط Ni و همکاران (۲۰۲۲) بیانگر بهبود قابل توجه در عملکرد آب‌گریزی فیلم‌های سنتزشده در نتیجه کاربرد نانوذرات لیگنین بود [۱۰].

در این پژوهش، آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با لیگنین حاصل از فرآیند خمیرسازی سودا از باگاس آمین‌دار شده، انجام و ویژگی‌های سطحی، ممانعتی و مکانیکی کاغذهای مذکور بررسی شدند.

۲. روش‌شناسی پژوهش

۲–۱. مواد

کاغذ مورد استفاده در این پژوهش از نوع تست لاینر و با گراماژ ۱۳۰ از کارخانهٔ SCA در کشور سوئد تهیه شد. مایع پخت سیاه باقی‌مانده از پخت سودای باگاس از کارخانهٔ کاغذسازی پارس واقع در شهر هفت تپه در استان خوزستان تهیه شد. نشاستهٔ مورد استفاده در این تحقیق از نوع آنیونی بوده و از شرکت گلوکوزان واقع در شهرک صنعتی البرز واقع در استان قزوین تهیه شد. فرمالدهید از شرکت نوترون[1] تهیه گردید. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل هیدروکسید سدیم، اتیلن دی‌آمین، ایزوپروپانول و کربوکسی متیل سلولز از شرکت زیگما آلدریچ[2] خریداری شدند. وزن مولکولی کربوکسی متیل سلولز ۲۵۰۰۰۰ و درجهٔ استخلاف آن ۱/۲ بود.

۲–۲. روش‌ها

۲-۲-۱. استخراج لیگنین از مایع سیاه باقی‌ماندهٔ پخت

بدین‌منظور از روش تیتراسیون اسیدی استفاده شد. اسید سولفوریک ۶ مولار به‌صورت تدریجی (قطره قطره) به مایع سیاه باقی‌مانده از فرآیند خمیرکاغذسازی سودا اضافه شد. تیتراسیون با اسید سولفوریک تا مرز کاهش pH به محدودهٔ ۲/۵ تا ۳ ادامه داده شد. در مرحلهٔ بعد، مخلوط حاصل صاف و نمونه جامد باقی‌مانده بر روی صافی خشک شد. سپس نمونهٔ خشک شده به مقدار کافی در اتانول ۷۰ درصد غوطه‌ور و به‌مدت ۲۴ ساعت هم‌زده شد. نمونهٔ مذکور صاف و بخش حل شده در اتانول استحصال و خشک شد که تحت عنوان "لیگنین اصلاح نشده" برای استفاده در مراحل بعد در کیسه‌های پلی‌اتیلنی نگهداری گردید.

[1] Neutron
[2] Sigma Aldrich

۲-۲-۲. آمین‌دار کردن لیگنین

این فرآیند براساس واکنش مانیخ (فرمالدهید واتیلن دی‌آمین) در دمای ۷۵ درجهٔ سانتی‌گراد و زمان ۳ ساعت انجام شد. ابتدا ۱۰ گرم لیگنین اصلاح نشده و ۰/۶ گرم اتیلن دی‌آمین در ۱۰۰ میلی‌لیتر محلول سود ۰/۵ مولار حل شدند. pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک در مقدار ۱۱ تنظیم شد. محلول به بالون سه دهانهٔ ۵۰۰ میلی‌لیتری انتقال داده شد سپس به‌منظور مکش بخارات ایجاد شده، فرآیند تحت هود آزمایشگاهی انجام گرفت. ۶ گرم محلول فرمالدهید ۳۷ درصد به بالون اضافه و در نهایت بعد از ۳ ساعت برای ته‌نشینی لیگنین آمینه شده، ایزوپروپانول اضافه شد. فیلتر لیگنین آمینه شده انجام و چند بار با ایزوپروپانول شستشو داده شد، سپس به‌مدت ۴۸ ساعت در آون خلا قرار داده شده و جمع‌آوری گردید.

۳-۲-۲. طیف‌سنجی مادون‌قرمز فوریه (FT-IR)

بررسی واکنش اصلاح لیگنین و بررسی تغییرات ساختاری لیگنین طی واکنش آمین‌دار شدن و بررسی گروه‌های عاملی لیگنین قبل و بعد از اصلاح شیمیایی با استفاده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز فوریه مدل (Thermo Scientific, Nicolet, USA) انجام شد. در هر تست، ۶۴ اسکن در محدودهٔ طیفی ۵۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر، انجام و آنالیز اطلاعات با استفاده از نرم‌افزار OMNIC صورت گرفت.

۴-۲-۲. تهیهٔ محلول نشاسته و محلول کربوکسی متیل سلولز

برای تهیهٔ محلول نشاسته، مقدار ۴ گرم از پودر نشاسته به‌تدریج در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و تا محدوده درجه حرارت ۸۰ تا ۹۵ درجهٔ سانتی‌گراد و با دور ۳۵۰ بار در دقیقه هم‌زده شد. پس از گذشت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه از جوشیدن محلول، حرارت به‌تدریج کاهش داده شد تا از سرد شدن سریع محلول جلوگیری شود. محلولی با گرانروی نسبی بیشتر و همگن تهیه شد که ذرات نشاسته در آن با چشم غیرمسلح قابل مشاهده نبود. محلول کربوکسی متیل سلولز، مشابه شرایط مذکور تهیه شد.

۵-۲-۲. تهیهٔ محلول آهاردهی بر پایهٔ لیگنین اصلاح نشده

بدین منظور، با انحلال مقداری از لیگنین در آب و رساندن pH مخلوط به محدودهٔ قلیایی، محلولی با غلظت ۱۵ تا ۲۰ درصد از لیگنین، در دمای کمتر از ۶۰ درجهٔ سلسیوس با دور ۳۵۰ بار در دقیقه تهیه شد. برای افزایش انحلال‌پذیری لیگنین، pH محلول با افزودن تدریجی هیدروکسید سدیم ۱ مولار به محدودهٔ ۱۰ تا ۱۱ افزایش داده شد. افزایش حجم محلول ناشی از افزودن محلول هیدروکسید سدیم محاسبه و در تعیین غلظت نهایی محلول در نظر گرفته شد. پس از اتمام فرآیند تهیهٔ محلول نهایی از لیگنین، مقدار pH با تزریق محدود اسید سولفوریک به محدودهٔ ۸ تا ۹ کاهش داده شد که به pH خنثی نزدیک‌تر بوده و جهت اعمال در سطح کاغذ مناسب‌تر است. محلول کربوکسی متیل سلولز در حین فرآیند تهیه محلول آهاردهی به‌طور تدریجی اضافه شد. مخلوط لیگنین و کربوکسی متیل سلولز با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ آزمایشگاهی فرآوری شده و قسمت نامحلول آن جداسازی شد. در ادامه جزء محلول در بطری‌های پلاستیکی کوچک قرار داده و جهت اعمال بر سطح کاغذ در دمای اتاق نگهداری شدند.

۶-۲-۲. تهیهٔ محلول آهاردهی بر پایهٔ لیگنین اصلاح شده

بدین منظور، با انحلال مقداری از لیگنین آمین‌دار در آب، محلولی با غلظت ۱۵ تا ۲۰ درصد از لیگنین، در دمای کمتر از ۶۰ درجهٔ سلسیوس با دور ۳۵۰ بار در دقیقه تهیه شد. محلول کربوکسی متیل سلولز در حین فرآیند تهیهٔ محلول آهاردهی به‌طور تدریجی اضافه شد. محلول آهاردهی بر پایهٔ لیگنین آمین‌دار دارای pH قلیایی بوده و برخلاف لیگنین اصلاح نشده (خام)، ضرورتی به استفاده از هیدروکسید سدیم برای تنظیم قلیائیت و بهبود نرخ انحلال‌پذیری آن در آب وجود ندارد. باید عنوان کرد که با وجود انحلال‌پذیری نسبی بیشتر لیگنین آمین‌دار، به‌دلیل عدم انحلال بسیار بالا و کافی لیگنین آمین‌دار در آب، مخلوط لیگنین آمین‌دار و کربوکسی متیل سلولز باید با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ آزمایشگاهی فرآوری شده و قسمت نامحلول آن جداسازی شود. در ادامه جزء محلول در بطری‌های پلاستیکی کوچک قرار داده و جهت اعمال به‌عنوان محلول آهاردهی بر سطح کاغذ، در دمای

اتاق نگهداری شدند.

۲-۲-۷. تهیهٔ محلول‌های ترکیبی لیگنین اصلاح نشده/لیگنین آمین‌دار با نشاسته

محلول‌های ترکیبی لیگنین–نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد به‌ترتیب برای لیگنین اصلاح نشده–نشاسته و همچنین لیگنین آمین‌دار–نشاسته با همان نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد تهیه شدند (جدول ۱). کربوکسی متیل سلولز به مقدار ۱۰ درصد وزن محلول به تیمارها اضافه شده است. انتخاب نسبت ترکیب لیگنین/لیگنین آمین‌دار و نشاسته براساس نتایج حاصل از گرانروی محلول‌های آهاردهی ترکیبی انجام گرفت. در مرحلهٔ بعد، آهاردهی سطحی کاغذها با استفاده از میلهٔ اندودزنی[1] صورت گرفت. کاغذهای آهاردهی شده به‌مدت ۷ الی ۱۰ دقیقه درون آون با دمای ۶۰ درجهٔ سانتی‌گراد خشک شده و بعد از نگهداشت به‌مدت ۱۸ الی ۲۴ ساعت در دمای محیط به کیسه‌های زیپ‌دار بزرگ منتقل شدند.

جدول ۱. فهرست و مشخصات تیمارها*

کد تیمار	نوع عامل آهارزنی	نسبت لیگنین به نشاسته (درصد)
۱	کاغذ شاهد	-
۲	لیگنین اصلاح نشده (خالص)	۱۰۰ به صفر
۳	لیگنین اصلاح نشده - نشاسته	۲۵ به ۷۵
۴	لیگنین آمین‌دار (خالص)	۱۰۰ به صفر
۵	لیگنین آمین‌دار - نشاسته	۲۵ به ۷۵
۶	نشاسته (خالص)	صفر به ۱۰۰

* در کلیه تیمارها از ۴ درصد کربوکسی متیل سلولز استفاده شده است.

۲-۲-۸. تعیین گرانروی محلول‌های آهاردهی

مقدار گرانروی برای محلول‌های پوشش‌دهی ذکر شده با استفاده از ویسکومتر مدل Vibro SV–۱۰ تعیین شد. مقادیر در محدودهٔ دمایی ۱±۲۳ درجهٔ سانتی‌گراد محاسبه و برحسب واحد میلی‌پاسکال ثانیه گزارش می‌شود که هر واحد آن معادل یک سانتی پوآز است.

۲-۲-۹. بررسی ویژگی‌های سطحی

بررسی مورفولوژی، ترکیب و ساختار سطحی کاغذهای آهاردهی تیمار شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی[2] از برند Quanta انجام شد که با دقت ۲۰ نانومتر، تصویرسازی از نمونه‌ها را انجام می‌دهد. بدین منظور، نمونه‌ها در ابعاد ۱×۱ سانتی‌متر برش خورده و قبل از انجام آزمون، با لایه‌ای از طلا پوشش‌دهی شدند. همچنین مقدار زبری تست لاینر(های) مورد بررسی طبق استاندارد T۵۵۵ om –۰۴ آیین‌نامه TAPPI ارزیابی شد.

۲-۲-۱۰. ویژگی‌های ممانعتی، فیزیکی و مکانیکی کاغذ

با توجه به لزوم مقایسهٔ کیفیت فیلم و ویژگی‌های ظاهری، ممانعتی و مقاومتی کاغذ در شرایط نسبتاً یکسان از لحاظ وزن پایه، مقادیر وزن پایهٔ[3] نهایی بعد از تیمار برای کاغذهای مورد آزمون اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری وزن پایه طبق استاندارد T۴۱۰om–۰۲ انجام شد. سایر ویژگی‌های تست لاینرها، طبق دستورالعمل‌های مرتبط در آیین‌نامه‌های TAPPI و ASTM به شرح جدول ۲ ارزیابی شدند.

[1] Bar coater
[2] Scanning Electron Microscopy (SEM)
[3] Grammage

جدول ۲. شمارهٔ استاندارد مبنا جهت تعیین ویژگی‌های تست لاینر

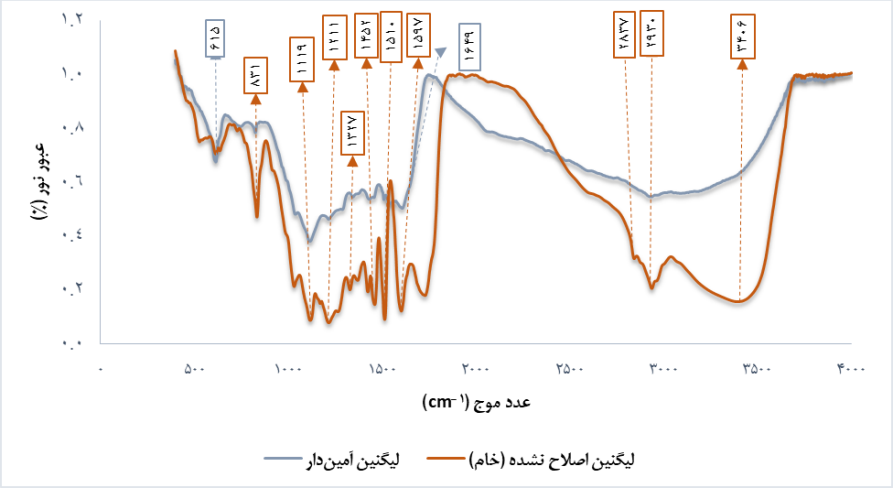
ویژگی‌های ممانعتی	شماره استاندارد	ویژگی‌های مکانیکی	شماره استاندارد
زبری	T۵۵۵ om -۱۵	سفتی	T۴۸۹ om -۱۳
فشار عبور هوا	ASTM D۱۱-۶۷۶۷	شاخص ترکیدن	T۴۰۳ om -۱۰
تخلخل (میانگین اندازه حفرات)	ASTM D۰۳-۳۱۶	مقاومت به خردشدگی حلقوی	T۴۷۲ wd -۷۶
زاویهٔ تماس (قطره آب)	T۴۵۸ om -۱۴		

۳. یافته‌های پژوهش و بحث

۳-۱. بررسی صحت انجام اصلاح شیمیایی لیگنین (آمین‌دار کردن)

طیف‌های FT-IR مربوط به لیگنین اصلاح نشده و لیگنین آمین‌دار شده نشان می‌دهد که پس از اصلاح شیمیایی، اگرچه ساختار لیگنین در بخش‌هایی دچار تغییر شده است، اما اسکلت کلی حفظ شده است؛ به بیان دیگر در طیف مربوط به لیگنین آمین‌دار در مقایسه با لیگنین اصلاح نشده (شکل ۱) از شدت بعضی از پیک‌ها کاسته و بر شدت برخی از پیک‌ها افزوده شده است.

پیک پهن در عدد موج ۳۴۰۶ بر سانتی‌متر معرف گروه‌های هیدروکسیل در ساختارهای آلیفاتیک و فنلی است که در لیگنین آمین‌دار به شدت کاهش یافته است. پیک‌های ۲۹۳۰ و ۲۸۳۸ بر سانتی‌متر به‌ترتیب نشان دهندهٔ ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن پیوند C-H در CH_2 (ساختارهای متیل و متیلن) می‌باشد که در لیگنین آمین‌دار نسبت به لیگنین اصلاح نشده، میزان جذب کمتری دارد. پیک موجود در عدد موج ۱۷۰۹ مربوط به کشش پیوند C=O است به‌نظر می‌رسد پس از واکنش مانیخ به‌دلیل واکنش بین C=O و آمین‌های اولیه، پیک مذکور حذف شده و مشتقات ایمین از نوع شیف بیس[1] را تشکیل می‌دهد. پیک موجود در عدد موج ۱۶۴۹، در لیگنین آمین‌دار ایجاد شده که مربوط به خمش پیوند N-H در ساختار NH_2 است. پیک‌های موجود در عدد موج ۱۵۹۷ و ۱۵۱۰ بر سانتی‌متر به ارتعاشات کششی اسکلتی آروماتیک نسبت داده می‌شوند. کاهش شدت جذب در عدد موج ۱۴۵۲ حاکی از شکست پیوند C-H در نتیجهٔ فرآیند آمین‌دار کردن است. همچنین پیک موجود در عدد موج ۸۳۱ مربوط به پیوند C-N می‌باشد [۱۱]. در ساختارهای آروماتیک، پیک‌های موجود در عدد موج ۱۳۲۷ و ۱۲۱۱ سانتی‌متر به‌ترتیب به ساختار گوایاسیل و سیرنجیل اختصاص داده می‌شوند و پیک موجود در عدد موج ۱۱۱۹ سانتی‌متر از پیوند اتری در ساختار لیگنین نشأت می‌گیرد، که نشان می‌دهد ساختار اسکلت لیگنین در طول واکنش مانیخ تخریب نشده است. علاوه بر این، برخی تغییرات آشکار در شدت پیک‌ها را می‌توان در این طیف مشاهده کرد.



شکل ۱. طیف FTIR لیگنین آمین‌دار و لیگنین خام (اصلاح نشده)

[1]Schiff bases

۳-۲. گرانروی

طبق نتایج جدول ۳، مقدار گرانروی برای حاوی محلول حاوی لیگنین اصلاح نشده بسیار کم (۵ میلی پاسکال–ثانیه) بود. اما با افزودن نشاسته مقدار گرانروی افزایش یافت. به‌طوری که محلول با نسبت ۲۵ به ۷۵، لیگنین اصلاح نشده–نشاسته دارای مقدار گرانروی برابر با ۲۹ است. محلول حاوی نشاسته خالص دارای بیشترین مقدار گرانروی (۳۶ میلی پاسکال–ثانیه) است. مقدار گرانروی برای محلول حاوی لیگنین آمین‌دار خالص به طور بارزی از محلول حاوی لیگنین اصلاح نشده بیشتر است. به‌بیان دیگر، با اصلاح ساختار لیگنین و افزایش نسبی اتصالات عرضی، مقادیر گرانروی افزایش یافته است. همچنین افزودن نشاسته باعث بهبود مضاعف گرانروی تا میزان ۲۳ واحد شد. افزایش گرانروی، تهیهٔ یک محلول آهاردهی همگن را امکان‌پذیر خواهد کرد.

جدول ۳. مقادیر گرانروی برای تیمارهای دارای لیگنین اصلاح نشده/ لیگنین آمین‌دار (با و بدون نشاسته)

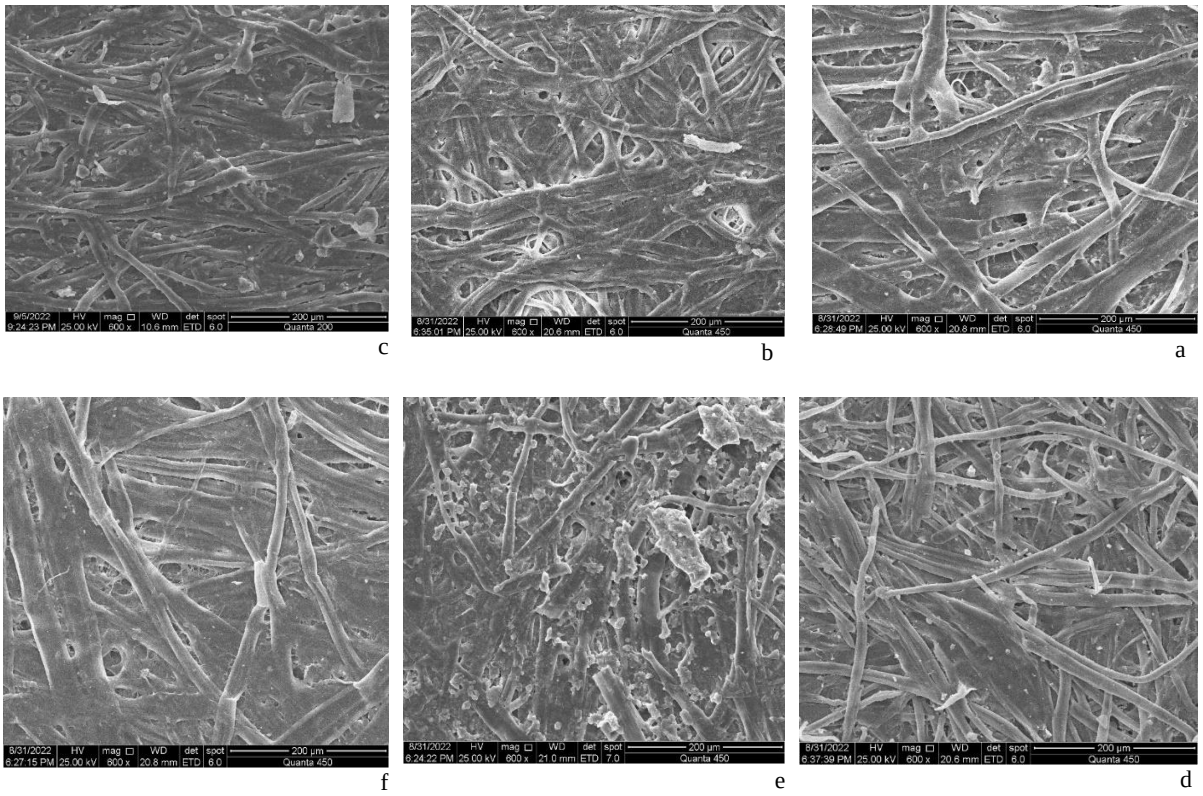
کد تیمار	نوع عامل آهارزنی	نسبت لیگنین به نشاسته (درصد)	گرانروی (mPa.s)
۱	شاهد	-	-
۲	لیگنین اصلاح نشده (خالص)	۱۰۰ به صفر	۵
۳	لیگنین اصلاح نشده+نشاسته	۷۵ :۲۵	۲۹
۴	لیگنین آمین‌دار (خالص)	۱۰۰ به صفر	۱۷
۵	لیگنین آمین‌دار+نشاسته	۲۵ به ۷۵	۲۳
۶	نشاسته (خالص)	صفر به ۱۰۰	۳۵

۳-۳. بررسی مورفولوژی سطحی کاغذهای آهاردهی شده با میکروسکوپ الکترونی

میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] برای مطالعه مورفولوژی انواع تیمارها بسیار مناسب است. شکل ۲ (a، b، c، d، e و f) تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح کاغذهای آهاردهی شده را نشان می‌دهند.

مقایسهٔ ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (خام) و لیگنین آمین‌دار با و بدون نشاسته حاکی از وجود تفاوت مشهود بین این تیمارها می‌باشد. نمونهٔ شاهد عاری از گرانول‌های غیرپیوندی و منفرد است. در نمونهٔ شاهد، منافذ و حفرات کاغذ شاهد به‌وضوح قابل مشاهده هستند که به نفوذپذیری بیشتر هوا، مقاومت کمتر در برابر آب و زاویهٔ تماس کوچکتر منجر شود (شکل ۵). در مقابل، در نمونه‌های آهاردهی شده (تیمارهای ۲ تا ۶)، تشکیل فیلم آهار قابل مشاهده است و فضای خالی بین الیاف پر شده است. لیگنین سودا قادر به تشکیل فیلم‌های همگن و یکنواخت در سطح کاغذ است. کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین(های) اصلاح شده (با و بدون نشاسته) یعنی تیمارهای شماره ۴ و ۵ به‌ترتیب مربوط به محلول لیگنین آمین‌دار و لیگنین آمین‌دار–نشاسته حاوی تعدادی گرانول تیره رنگ و منفرد می‌باشند که بیانگر ریز شدن ذرات در اثر انجام اصلاح شیمیایی است. گرانول‌های سفید رنگ نیز مربوط به ذرات نشاسته هستند. تیمارهای حاوی نشاسته پخش مناسب‌تری در سطح الیاف ایجاد کرده است. به‌طوری که لایه آهار موجود در سطح کاغذ در تیمارهای ۳ و ۵ شرایط نسبی مطلوب‌تری به‌ترتیب نسبت به تیمار ۴ و ۵ ایجاد کرده‌اند. فیلم (لایه) آهار مربوط به لیگنین و نشاسته از نظر پوشش نسبتاً مشابه هستند. اما پیوستگی فیلم آهار در نمونه‌های حاوی نشاسته قابل توجه‌تر است. Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) نتایج مشابهی در زمینهٔ آهاردهی با لیگنین های کرافت و سولفات به‌دست آوردند. در پژوهش مذکور، فیلم‌های یکنواخت در سطح کاغذ در حضور و عدم حضور نشاسته تشکیل شد [۱].

[1]Scanning electron microscopy (SEM)



شکل ۲. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی؛ a: نمونهٔ شاهد؛ b: کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (خام)؛ c: کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده-نشاسته؛ d: کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار شده؛ e: کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین آمین‌دار شده-نشاسته؛ f: کاغذ آهاردهی شده با نشاسته (مقیاس تصاویر ۲۰۰ میکرومتر می‌باشد)

۳-۴. وزن پایه

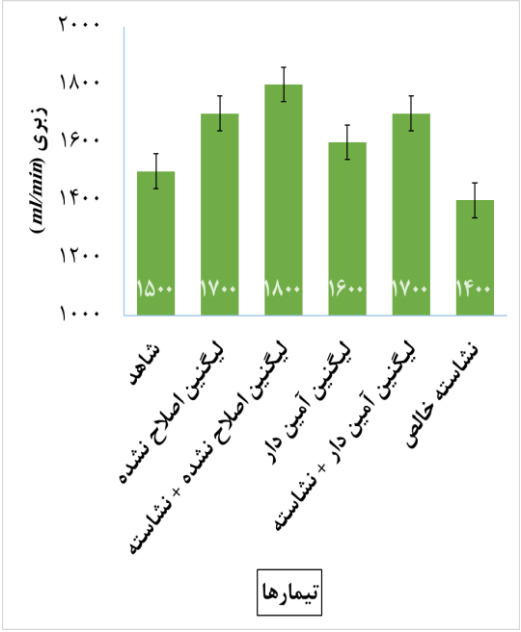
با توجه به تهیهٔ تکرارهای متفاوت از هر تیمار، کاغذهای با افزودهٔ وزنی مشابه برای آزمون‌ها در نظر گرفته شده است. مقدار نوسان وزن پایهٔ کاغذهای تیمار شده و شاهد در محدودهٔ ۱۳۴-۱۳۱ گرم بر مترمربع اندازه‌گیری شد.

۳-۵. زبری[1] سطح

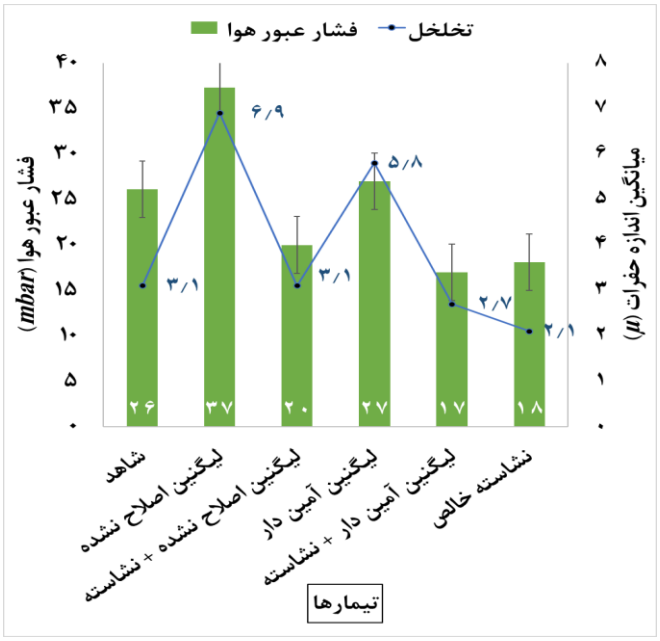
زبری سطح در کاربردهای گوناگون، به ویژه در قابلیت چاپ‌پذیری بسیار حائز اهمیت است. بنابراین دست‌یابی به سطحی با صافی بالاتر و زبری کمتر مورد انتظار است. مطابق با نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص زبری در شکل ۳، سطح کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، تفاوت بارزی نسبت به تیمار شاهد دارد. مقدار زبری برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده مقدار ۱۸۰۰ میلی‌لیتر بر دقیقه را نشان می‌دهد که حاکی از افزایش ۲۰ درصدی میزان زبری کاغذ نسبت به نمونهٔ شاهد است. اعمال نشاسته به محلول مذکور (لیگنین اصلاح نشده) تأثیر نامطلوبی ایجاد کرده است. افزودن نشاسته نه تنها موجب صافی بیشتر سطح در مقایسه با نمونهٔ شاهد نشده است بلکه مقدار زبری در کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده-نشاسته (تیمار ۳)، به میزان ۲۰ درصد نسبت به کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۲)، افزایش یافته است؛ که نسبت به کاغذ شاهد نیز مقدار بیشتری را نشان می‌دهد. بدین‌ترتیب، کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار (تیمار ۴) و همچنین کاغذ آهاردهی شده با محلول لیگنین آمین‌دار-نشاسته نسبت به نمونهٔ کاغذ شاهد، مقدار زبری بیشتری نشان می‌دهد. فیلم یا لایهٔ پوشش لیگنینی باعث بهبود صافی سطح کاغذ شده که در نهایت موجب بهبود کیفیت چاپ کاغذهای بسته‌بندی می‌گردد. Hambardzumyan و همکاران (۲۰۱۵) و Meister (۲۰۰۲) گزارش دادند که در ترکیب آهار نشاسته و لیگنین به‌دلیل

[1]Roughness

ناهمگنی نشاسته و لیگنین صافی سطح کاهش می‌یابد [۱۲، ۱۳] که مطابق با نتیجهٔ پژوهش حاضر می‌باشد.



شکل ۳. مقادیر زبری در کاغذهای شاهد و آهاردهی شده



شکل ۴. مقادیر فشار عبور هوا (نمودار ستونی) و میانگین اندازهٔ حفرات (نمودار خطی) در کاغذهای شاهد و آهاردهی شده

۳-۶. فشار عبور هوا و تخلخل

داده‌های حاصل از فشار هوای عبوری از کاغذهای تست لاینر آهاردهی شده و همچنین میانگین اندازهٔ حفرات کاغذ (که می‌تواند به‌عنوان شاخص تخلخل کاغذ لحاظ شود) در مقایسه با کاغذ شاهد به ترتیب در قالب نمودار دوگانهٔ ستونی و خطی در شکل ۴ ارائه شده‌اند. فشار عبور هوا از کاغذ می‌تواند بیانگر میزان مقاومت به عبور هوا از کاغذ عنوان شود، بدی معنی که کاهش فشار عبور هوا در نتیجهٔ آهاردهی، بیانگر تأثیر مثبت آهاردهی در افزایش میزان مقاومت کاغذ به عبور هوا از مقطع عرضی است.

نتایج حاکی از تفاوت قابل ملاحظهٔ شدت عبور هوا برای کاغذهای شاهد و تیمار شده است. مطابق شکل ۴، اعمال یک لایه آهار صرفاً لیگنینی (۱۰۰ درصد لیگنین) در سطح کاغذ، باعث افزایش شدت جریان هوای عبوری از مقطع عرضی کاغذهای آهاردهی شده است (تیمار ۲). اما اضافه شدن نشاسته به محلول لیگنین اصلاح نشده (تیمار ۳) باعث کاهش بارز در مقدار شدت هوای عبوری شده است. در تیمار ۴ مربوط به لیگنین آمین‌دار خالص، شدت هوای عبوری کاهش یافته و در محدودهٔ کاغذ شاهد (تیمار ۱) رده‌بندی می‌شود. افزایش مقاومت کاغذ به عبور هوا در لیگنین اصلاح شده در برخی صنایع و کاربردهای چاپی پدیده‌ای مثبت تلقی می‌شود. در ادامه، افزایش نشاسته باعث کند شدن مضاعف در میزان شدت هوای عبوری از کاغذها می‌شود؛ به‌طوری که مقدار شدت عبور هوا در کاغذهای آهاردهی شده با محلول‌های ترکیبی لیگنین اصلاح نشده–نشاسته/لیگنین آمین‌دار–نشاسته (یعنی تیمارهای ۳ و ۵) کمتر از تیمار شاهد گزارش شده است. در بیان علت این روند می‌توان گفت که وجود ذرات نشاسته در ترکیب[1] مادهٔ آهار، باعث کاهش میزان نفوذ و نرخ پخش عامل آهاردهی در بافت کاغذ شده است. به بیان دیگر، اعمال نشاسته باعث کاهش نرخ ترشوندگی کاغذها (شکل ۵) شده و همین امر موجب حفظ ساختار کاغذ، کاهش میزان هم‌کشیدگی کاغذ و کاهش فاصلهٔ الیاف از هم می‌شود. میانگین اندازهٔ ذرات خلل و فرج کاغذ (منحنی خط شکسته در شکل ۴) در نمونه‌های آهاردهی شده بدون نشاسته، به‌طور نسبی بیشتر است. تصور می‌شود که در تیمار ۲ افزایش نرخ ترشوندگی محلول‌های آهاردهی

[1] Formulation

بر پایهٔ لیگنین اصلاح نشده (بدون نشاسته)، موجب افزایش هم‌کشیدگی الیاف و در نتیجه افزایش فشار عبور هوا می‌شود. تصور بر این است که پس از خشک شدن کاغذ، الیاف موجود در نقاط مذکور به‌صورت توده‌ای به هم چسبیده و باعث ایجاد فواصلی در بین این توده‌ها می‌شود. فاصلهٔ ایجاد شده بین توده‌های مذکور، باعث کاهش مقدار مقاومت در برابر عبور هوا می‌شود. در مقابل، در لیگنین اصلاح شده، میزان تخلخل در بافت کاغذ کمتر شده و حفرات و روزنه‌های موجود در سطح کاغذ، به‌طور نسبی پوشانیده شده‌اند. اعمال نشاسته تأثیر بارزی بر کاهش فشار عبور هوا ایجاد کرده است. به‌طوری که در هر دو محلول لیگنین اصلاح نشده–نشاسته و نیز لیگنین آمین‌دار–نشاسته (تیمارهای ۳ و ۵) نسبت به تیمارهای هم‌ارز اما بدون نشاسته (تیمارهای ۲ و ۴) میزان فشار عبور هوا کمتر شده است. در واقع، کاربرد در نشاسته در تهیهٔ محلول‌های آهاردهی، باعث افزایش مقاومت عبور هوا از کاغذ شده است.

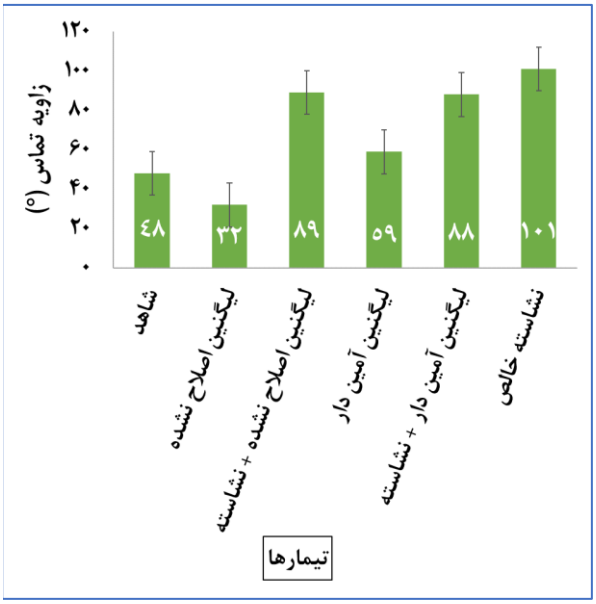
Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی چند نوع محلول پوشش‌دهی شامل محلول ترکیبی لیگنین کرافت–نشاسته و به موازات آن یک محلول ترکیبی از ترکیب لیگنوسولفانات–نشاسته، را بر روی کاغذ اعمال و مشاهده کردند که در هر دو حالت، کاهش معنی‌داری در میزان نفوذپذیری نمونه‌های تیمار شده وجود دارد. در این بین نمونه‌های تیمار شده با لیگنین کرافت–نشاسته چگال‌تر بوده و میزان نفوذپذیری کمتری را نشان دادند [۱].

۳-۷. زاویهٔ تماس

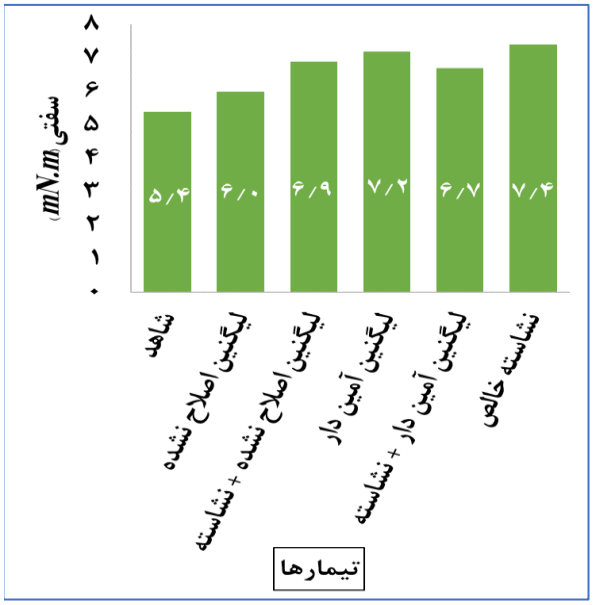
در این آزمایش، میزان مرطوب شدن کاغذ براساس زاویهٔ تماس تشکیل شده بین قطرهٔ آب و سطح کاغذ تعیین می‌شود. زاویهٔ تماس صفر، ترشوندگی کامل کاغذ را نشان می‌دهد. اگر زاویهٔ تماس کمتر از ۹۰ درجه باشد، نمونهٔ خیس شونده محسوب می‌شود؛ اما هر چه مقدار زاویهٔ تماس بزرگتر از ۹۰ درجه باشد بیانگر این است که نمونه دارای مقاومت نسبی بیشتری در مقابل مرطوب شدن است.

مقدار زاویهٔ تماس در کاغذ آهاردهی شده با محلول لیگنین اصلاح نشده (یعنی تیمار ۲) نسبت به تیمار شاهد اندکی کاهش یافته است (شکل ۵). اگرچه انتظار می‌رود با افزودن لیگنین مقدار آب‌گریزی در سطح کاغذ افزایش یابد اما نتیجهٔ مذکور، نشان دهندهٔ عدم عمومیت این مطلب بوده و به‌عبارت دیگر بهبود آب‌گریزی سطح کاغذ در اثر استفاده از لیگنین تحت هر شرایطی حاصل نمی‌شود. باید به این نکته نیز اشاره کرد که لیگنین مورد استفاده در آهاردهی، محصول فرآیند ته نشینی با اسید سولفوریک و سپس انحلال با اتانول ۷۰ درصد بوده است. بنابراین می‌توان پیش‌بینی نمود که در این حالت ماکرومولکول لیگنین به ذرات ریزتری شکسته شده و دارای وزن مولکولی پایینی می‌باشد؛ اگرچه افزودن نشاسته به محلول لیگنین، باعث افزایش قابل توجه در مقدار زاویهٔ تماس شده است (تیمار ۳).

در مقابل، مقدار زاویهٔ تماس (و به‌دنبال آن نرخ آب‌گریزی) در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار خالص بیشتر از کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده است. افزایش نرخ آب‌گریزی در نتیجهٔ اصلاح شیمیایی لیگنین را می‌توان به تثبیت بیشتر ذرات لیگنین اصلاح شده در سطح کاغذ نسبت داد. تصور بر این است که اصلاح شیمیایی لیگنین به روش آمین‌دار شدن، باعث ایجاد گروه‌های عاملی فعال و به‌دنبال آن بهبود نسبی قابلیت پیوندیابی لیگنین‌های اصلاح شده با گروه‌های عاملی موجود در الیاف سطحی کاغذ شده است. در مقایسه با کاغذ شاهد و همچنین تیمار شماره ۲ مربوط به کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، مقدار زاویهٔ تماس در تیمار ۴ حاوی لیگنین آمین‌دار به‌طور بارزی افزایش یافته است (کندتر شدن نرخ ترشوندگی). تکرارپذیری این آزمون، نشان از صحت اختلاف موجود بین نتایج مذکور می‌باشد. Ni و همکاران (۲۰۲۲) بیان کردند که کاربرد نانوذرات لیگنین از طریق تشکیل برخی ساختارهای ناهموار در سطح فیلم، مولکول‌های آب را به‌طور مؤثری دفع کرده و میزان آب‌گریزی فیلم‌های سنتز شده به‌طور قابل توجهی افزایش می‌یابد [۱۰]. Maximova و همکاران (۲۰۰۴) رفتار ترشوندگی و مورفولوژی لایه پوشش‌دهی لیگنینی اعمال شده بر روی الیاف سلولزی و میکا را در حضور پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که لیگنین، در صورت جذب و تثبیت، قادر به کاهش میزان آب‌دوستی است [۱۴].



شکل ۵. مقادیر زاویهٔ تماس در کاغذهای شاهد و آهاردهی شده



شکل ۶. مقادیر سفتی در کاغذهای شاهد و آهاردهی شده

۳-۸. سفتی

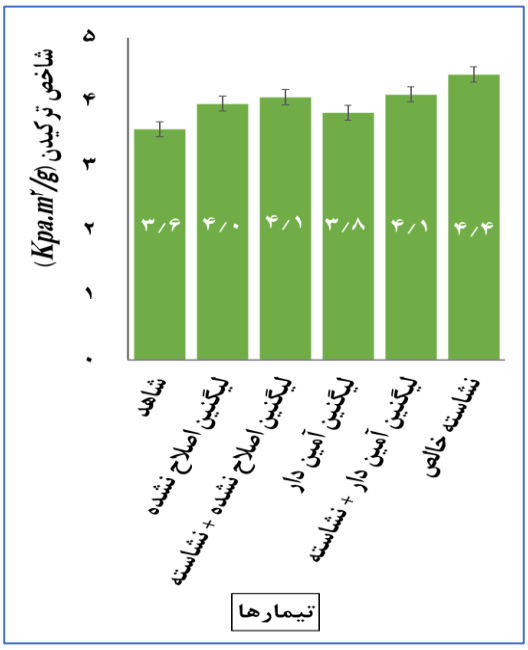
این ویژگی که به‌صورت مقاومت کاغذ یا مقوا در مقابل خم شدن تعریف می‌شود، برای حفظ حالت ایستادگی و شقی کاغذهای بسته‌بندی مثلاً به هنگام انبارش جعبه‌ها و حرکت‌پذیری در دستگاه چاپ حائز اهمیت است. آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با لیگنین‌های اصلاح نشده/آمین‌دار–با و بدون نشاسته–بهبود بارز سفتی کاغذ را به همراه داشته است (شکل ۶). کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، مقدار سفتی بیشتری در مقایسه با تیمار شاهد نشان می‌دهد. افزایش سفتی خمشی در تیمارهای حاوی لیگنین آمین‌دار–با و بدون نشاسته–مشهود است.

براساس نتایج شکل ۶، آهاردهی کاغذهای تست لاینر با لیگنین آمین‌دار (یعنی تیمار ۶) موجب افزایش بارز ۱۴ درصدی را در میزان سفتی خمشی کاغذ شده است. مقدار سفتی خمشی در کاغذ آهاردهی شده با محلول لیگنین آمین‌دار–نشاسته نیز افزایش معادل ۱۳ درصدی را نسبت به تیمار شاهد نشان می‌دهد. Jalali Torshizi و Chaalaakeh (۱۳۹۶) پوشش‌دهی سطحی با مایع سیاه باقی‌ماندهٔ پخت سودا بر سطح کاغذ بسته‌بندی را مورد مطالعه قرار داده و افزایش میزان سفتی خمشی را گزارش کردند [۱۵]. شواهد با نتایج به‌دست آمده توسط Ekhtera و همکاران (۲۰۰۸) همخوانی دارد که مؤید بهبود ویژگی‌های مکانیکی کاغذ با افزایش درصد مصرف نشاسته می‌باشند [۱۶].

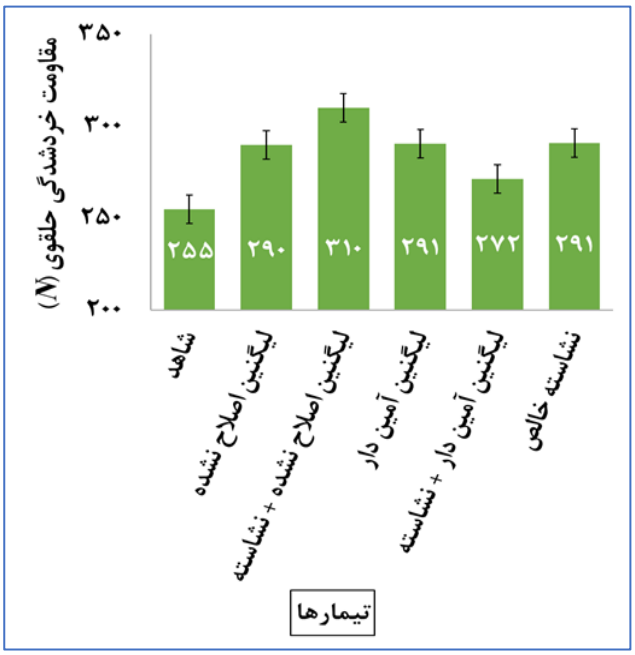
۳-۹. شاخص ترکیدن

مقدار شاخص ترکیدن برای کاغذ شاهد، کمترین مقدار را نشان می‌دهد (که معادل ۳/۶ کیلوپاسکال مترمربع بر گرم است) (شکل ۷). در مقابل، کاغذ آهاردهی شده با محلول نشاسته بیشترین مقدار شاخص ترکیدن را نشان می‌دهد که با ۲۲ درصد افزایش، تفاوت فاحشی نسبت به نمونهٔ کاغذ شاهد نشان می‌دهد. اگرچه آهاردهی هم با لیگنین اصلاح نشده و هم با لیگنین آمین‌دار، باعث افزایش میزان شاخص ترکیدن شده است، اما کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین اصلاح نشده–نشاسته (تیمار ۳) و همچنین کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار–نشاسته (تیمار ۵) با شاخص معادل ۴/۱ کیلوپاسکال مترمربع بر گرم در ردهٔ دوم قرار می‌گیرند. مقدار افزایش شاخص ترکیدن نسبت به تیمار شاهد در دو تیمار مذکور، در حدود ۱۴ درصد می‌باشد. مقایسهٔ نتایج تیمارهای ترکیبی نشان داد که در مورد هر دو نوع لیگنین، کاربرد نشاسته تأثیر مشخصی بر افزایش شاخص ترکیدن دارد.

نشاسته با اتصال به گروه‌های عاملی فعال در سطح الیاف سلولزی منجر به تقویت الیاف سطحی کاغذ می‌شود [۵]. احتمالاً نشاسته عمدتاً به‌عنوان یک مادهٔ چسبنده عمل کرده و باعث ایجاد اتصالات بین الیاف می‌شود.



شکل ۷. مقادیر شاخص ترکیدن در کاغذهای شاهد شده



شکل ۸. مقادیر مقاومت به خردشدگی حلقوی در کاغذهای شاهد و آهاردهی و آهاردهی شده

نتایج به‌دست آمده با یافته‌های Han و Cho (۲۰۱۶) که گزارش دادند کاربرد مایع سیاه باقی‌ماندهٔ حاصل از فرآیند خمیر کاغذسازی کرافت به‌عنوان عامل پوشش‌دهی بر روی کاغذ بسته‌بندی باعث بهبود مقاومت‌های خشک کاغذ می‌شود، مطابقت دارد [۱۷]. در واقع کاربرد نشاسته از طریق کنترل تأثیر منفی لیگنین به‌عنوان یک مادهٔ سفت و شکننده، باعث بهبود انعطاف‌پذیری شده است [۱۹]. علاوه بر این، نشاسته با داشتن ماهیت پلی‌ساکاریدی امکان ایجاد پیوندهای قوی با گروه‌های هیدروکسیل سلولزی سطحی را دارد که همین امر موجب افزایش میزان اتصال بین الیاف می‌شود. نتایج مشابهی درتحقیقات Acosta و همکاران (۲۰۱۵) ارائه شده است [۲۰].

۳-۱۰. مقاومت به خردشدگی حلقوی[1]

عوامل زیادی بر مقاومت به خردشدگی حلقوی تأثیر دارند که از آن جمله می‌توان به جهت‌یابی الیاف، تراکم الیاف، پیوندیابی الیاف و میزان سفتی کاغذ اشاره کرد. مطابق نتایج شکل ۸، کمترین مقدار مقاومت به خردشدگی حلقوی مربوط به تیمار شاهد است. تیمار با محلول لیگنین اصلاح نشده و نیز محلول لیگنین آمین‌دار، کاغذی با مقاومت به خردشدگی حلقوی در حدود کاغذ تیمار شده بر پایهٔ نشاسته خالص را تولید کرده است. مقدار عددی حاصل (۲۹۱ نیوتن) بیانگر بهبود ۱۰ درصدی نسبت به تیمار شاهد است. آهاردهی با محلول لیگنین اصلاح نشده–نشاسته، بهبود ۲۲ درصدی در مقاومت به خردشدگی حلقوی حاصل کرده است. در واقع در تیمار مذکور (شماره ۳) بیشینهٔ مقاومت به خردشدگی حلقوی با افزایش ۲۶ درصدی در مقایسه با تیمار شاهد ایجاد شده است. مقدار مقاومت به خردشدگی حلقوی برای تیمارهای ۴ و ۵ نیز افزایش یافته است؛ به‌طوری که آهاردهی با هر دو محلول لیگنین آمین‌دار با و بدون نشاسته حاکی از افزایش بارز مقدار مقاومت به خردشدگی حلقوی نسبت به تیمار شاهد است. Ghaffari و همکاران (۱۳۹۰) گزارش دادند که اگرچه افزایش سطح مصرف نشاسته موجب ایجاد نیروی جاذبه بین نشاسته و

[1]Ring Crush Test (RCT)

سطح آنیونی الیاف، افزایش شتاب و میزان جذب نشاسته می‌شود؛ اما مقادیر بالاتر نشاسته، تأثیر معکوسی دارد. در نتیجه با افزایش سطح مصرف، نقطه‌ای حاصل می‌شود که میزان جذب نشاسته به مقدار بیشینه رسیده و سپس کاهش می‌یابد [۱۹]. در مقابل اثرات منفی درصد بالای لیگنین بر ویژگی‌های مکانیکی در ترکیب باکامپوزیت‌ها توسط Sadeghifar و همکاران (۲۰۱۶) و Zhang و همکاران (۲۰۱۷) گزارش شده است [۲۱، ۲۲].

۴. نتیجه‌گیری و پیشنهادها

ارزیابی ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی از سطح کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده (خام) و لیگنین آمین‌دار با و بدون نشاسته نشان داد که لیگنین سودا با پر کردن فضاهای خالی و منافذ، توانایی تشکیل فیلم‌های همگن و یکنواخت در سطح کاغذ را دارد. نتایج اندازه‌گیری زبری حاکی از افزایش ۲۰ درصدی میزان زبری برای کاغذ آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده است. همچنین مقدار زبری در نمونهٔ حاوی لیگنین آمین‌دار نسبت به نمونه کاغذ شاهد مقدار بیشتری نشان داد. تیمار حاوی لیگنین اصلاح نشده با بیشینهٔ میانگین اندازهٔ حفرات دارای بیشترین میزان فشار عبور هوا از مقطع عرضی کاغذ است. در مقابل، کاغذ آهاردهی شده با محلول ترکیبی لیگنین آمین‌دار–نشاسته با کمینهٔ میانگین اندازهٔ حفرات، کمترین میزان فشار عبور هوا از مقطع عرضی کاغذ را ایجاد کرد. تیمار حاوی محلول لیگنین اصلاح نشده (و بدون نشاسته) مقدار زاویهٔ تماس نسبی کمتری در مقایسه با تیمار شاهد نشان داد. در مقابل، اصلاح شیمیایی لیگنین با فرآیند آمین‌دار شدن، باعث افزایش مقدار زاویهٔ تماس در کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار شده است. آهاردهی سطحی کاغذ تست لاینر با لیگنین‌های اصلاح نشده/آمین‌دار–با و بدون نشاسته–بهبود بارز سفتی کاغذ را به‌همراه داشته است. مقدار سفتی در کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده، در مقایسه با تیمار شاهد، افزایش ۱۲ درصدی نشان داد. به‌طور کلی کاربرد لیگنین‌های اصلاح نشده/آمین‌دار باعث افزایش میزان شاخص ترکیدن شده است. مقدار مقاومت به خردشدگی حلقوی کاغذهای آهاردهی شده با لیگنین اصلاح نشده و کاغذ آهاردهی شده با لیگنین آمین‌دار، مقاومتی در حدود کاغذ تیمار شده بر پایهٔ نشاسته خالص را ایجاد کرده است که می‌تواند مدنظر قرار گیرد؛ که نسبت به تیمار شاهد، ۱۰ درصد مقدار بیشتری نشان داد.

۵. منابع

[1]. Acosta, J.L.E., Chavez, P.I.T., Ramirez-Wong, B., Bello-Perez, L.A., Rios, A.V., Millán, E.C., Jatomea, M.P., & Osuna, A.I.L. (2015). Mechanical, thermal, and antioxidant properties of composite films prepared from durum wheat starch and lignin. *Starch*, 67(5-6), 502-511.

[2]. Belgacem, M.N., & Gandini, A. (2008). Monomers, polymers and composites from renewable resources, London: Elsevier.

[3]. Ekhtera, M.H., Rezayati Charani, P., Ramezani, O., & Azadfallah, M. (2008). Effects of poly-aluminum chloride, starch, alum, and rosin on the rosin sizing, strength, and microscopic appearance of paper prepared from old corrugated container (OCC) pulp. *Bioresources Technology*, 4(2): 291-318.

[4]. Ghaffari, M., Ghasemian, A., Resalati, H., & Asadpour, G. (2011). Determination of the optimum use of cationic starch on the basis of the mechanical strengths of mixed OCC and virgin NSSC pulps. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 2(2): 121-123. (In Persian)

[5]. Hambardzumyan, A., Foulon, L., Bercuc, N.B., Pernes, M., Maigret, J.E., Molinari, M., Chabbert, B., & Aguié-Béghin, V. (2015). Organosolv lignin as natural grafting additive to improve the water resistance of films using cellulose nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*, 264: 780-788.

[6]. Han, K.M., & Cho, B. (2016). Effect of Surface Sizing of Black Liquor on Properties of Corrugated Medium. *BioResources*, 11(4): 10391-10403.

[7]. Hong, P., Gang, S., & Tao, Z. (2014). Synthesis and characterization of aminated lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59(1): 221-226.

[8]. Jalali Torshizi, H., & Chaalaakeh, R. (2017). Biorefinery of Black Liquor from Bagasse Soda Pulping as Surface Coating on Recycled Based Paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(4): 498-508. (In Persian)

[9]. Javed, A., Rättö, P., Järnström, L., & Ullsten, H (2018). Lignin-containing coatings for packaging materials. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 33 (3):548-556.

[10]. Kaewtatip, K., & Thongmee, J. (2013). Effect of Kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. *Material and Design*, 49(1): 701-704.

[11]. Kopacic, S., Ortner, A., Guebitz, G., Kraschitzer, T., Leitner, J., & Bauer, W. (2018). Technical lignins and their utilization in the surface sizing of paperboard. *Industrial Engineering and Chemistry Research*, 57(18): 6284-6291.

[12]. Maximova, N., Österberg, M., Laine, J., & Stenius, P. (2004). The wetting properties and morphology of lignin adsorbed on cellulose fibres and mica, Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 239(s 1-3): 65-75.

[13]. Meister, J.J. (2002). Modification of lignin. *Journal of Macromolecular Science- Polymer Reviews*, 42(2): 235-289.

[14]. Mousavi, S.N., Nazarnezhad, N., Asadpour, G., & Kumar, R.S. (2021). Ultrafine Friction Grinding of Lignin for Development of Starch Bio composite Films. *Polymers*, 13(12): 2024.

[15]. Nasiri, A., Wearing, J., & Dubé, M.A. (2020). Using lignin to modify starch-based adhesive performance. *ChemEngineering*, 4(3): 1-11.

[16]. Ni, S., Bian, H., Zhang, Y., Fu, Y., Fu, Y. Liu, W., Qin, M., & Xiao, H. (2022). Starch-based composite films with enhanced hydrophobicity, thermal stability, and UV-shielding efficacy induced by lignin nanoparticles. *Biomacromolecules*, 23(3): 829- 838.

[17]. Paul, J., & Inwood, W. (2014). Sulfonation of Kraft lignin to water-soluble value-added products. *Bioresources*, 13(1): 53-70.

[18]. Richardson, G., Sun, Y., Langton, M., & Hermansson, A.M. (2004). Effects of Ca and Na lignosulfonate on starch gelatinization and network formation. *Carbohydrate Polymer*, 57(1): 369-377.

[19]. Sadeghifar, H., & Argyropoulos, D.S. (2016). Macroscopic Behavior of Kraft Lignin Fractions: Melt Stability Considerations for Lignin-polyethylene Blends. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 4(10): 5160-5166.

[20]. Spiridon, I., Teaca, C.A., & Bodirlau, R. (2011). Preparation and characterization of adipic acid- modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin. *Journal of Materials Science*, 46(2): 3241-3251

[21]. Wu, Q., Shao, W., Xia, N., Wang, P., & Kong, F. (2020). A separable paper adhesive based on the starch–lignin composite, *Carbohydrate Polymers*, 229(1): 115488.

[22]. Zhang, H., Bai, Y., Zhou, W., & Chen, F. (2017). Color reduction of sulfonated eucalyptus kraft lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 97(1): 201-208.