



دانشگاه گوارزی و منابع طبیعی گوار

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیستم، شماره دوم، ۱۳۹۲

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تأثیر مدت زمان اختلاط سوسپانسیون خمیر و نانوفیبر سلولز بر ویژگی‌های کاغذ تقویت‌شده حاصل

*الیاس افرا^۱، صهباء علی‌نیا^۲ و حسین یوسفی^۱

^۱استادیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

^۲دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۹۰/۷/۱۶؛ تاریخ پذیرش: ۹۱/۲/۱۳

چکیده

در این مطالعه از یک نانوماده سلولزی و دوست‌دار محیط زیست به‌عنوان تقویت‌کننده خمیر شیمیایی مکانیکی کارخانه چوب و کاغذ مازندران (مورد استفاده در تهیه مقوای روکش) و با هدف بررسی اثر مدت زمان اختلاط سوسپانسیون بر ویژگی‌های کاغذ نهایی استفاده شده است. به این منظور سوسپانسیون‌های شامل ۵ درصد وزنی نانوفیبر سلولز و خمیر شیمیایی مکانیکی تهیه و بر روی هم‌زن مغناطیسی به مدت ۰/۵، ۱، ۴ و ۸ ساعت و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زنی شدند. سوسپانسیون به‌دست آمده با فیلتراسیون خلاء آب‌گیری شد. پس از آب‌گیری، کاغذ به‌دست آمده پرس و در آن در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. نتایج نشان داد که با افزایش مدت زمان اختلاط در مراحل نخستین (تا حدود ۱ ساعت) نفوذپذیری به هوا کاهش و ویژگی‌های مقاومتی کاغذ افزایش یافته است. این در حالی است که با افزایش مدت زمان اختلاط روند تغییرات کاملاً عکس‌گردیده که دلیل آن را می‌توان در تغییر روند برهم‌کنش الیاف با نانوفیبر سلولز در زمان‌های طولانی اختلاط جستجو نمود.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبر سلولز، مدت زمان اختلاط، خمیر شیمیایی مکانیکی، ویژگی‌های کاغذ

*مسئول مکاتبه: afra@gau.ac.ir

مقدمه

نانوفناوری طبق تعریف به فناوری پایش و چیدمان دلخواه اتم‌ها و مولکول‌ها و ساخت و استفاده از ابزارآلات، در محدوده ۱۰۰-۱ نانومتر اطلاق می‌گردد که منجر به تولید سامانه‌ها و موادی جدید با خواص، عملکرد و قابلیت‌های ویژه می‌شود. دامنه کاربرد فناوری نانو امروزه بسیار گسترده شده است. یکی از کاربردهای بالقوه فناوری نانو حوزه صنعت کاغذهای مختلف مثل کاغذهای بسته‌بندی است (رستمی و همکاران، ۱۳۸۸).

بسته‌بندی در واقع چهره کالاست و به‌نحوی با ترکیب مواردی مانند طرح، نام تجاری و به‌خصوص کیفیت، باعث معرفی و مطرح شدن هرچه بهتر کالا می‌شود. از جمله مواد به‌کار رفته برای بسته‌بندی کالاهای کاغذ و مقوا است (رستمی و همکاران، ۱۳۸۸). بالابودن خواص کیفی بسته‌بندی کاغذی سبب شده که در بسیاری از بخش‌ها جایگزین سایر بسته‌بندی‌ها شود که از جمله جایگزینی مقوا به‌جای چوب در جعبه‌های میوه و دیگر اقلام غذایی را می‌توان نام برد. برتری‌های مهم استفاده از مقوای مناسب برای بسته‌بندی را می‌توان بازیابی و استفاده دوباره و بازگشت سریع به چرخه محیط زیست دانست. بسته‌های مقوایی و کاغذی در صورت استفاده نکردن از مواد پلاستیکی و مصنوعی (به‌منظور بهبود برخی از قابلیت‌های آن) به‌راحتی قابل بازیابی است. از سوی دیگر از آن‌جایی که این فرآورده به‌تنهایی و بدون تیمار با مواد پلاستیکی مختلف استحکام لازم و قابلیت نفوذپذیری به هوا، رطوبت و... مناسبی ندارد، بنابراین پژوهش‌های گسترده‌ای برای بهبود خواص کاغذ و مقوای بسته‌بندی با استفاده از تقویت‌کننده‌های سازگار با محیط زیست در حال انجام است. یکی از راه‌کارهای مناسب در بهبود خواص مقاومتی این نوع از کاغذها استفاده از تقویت‌کننده‌ها، از جمله نانوساختارهای سلولزی است.

سلولز به‌عنوان فراوان‌ترین پلیمر طبیعی (۱۵۰-۱۰۰ میلیارد تن تولید در سال توسط طبیعت) از واحدهای β -D- گلوکوپیرانوزی تشکیل شده است که با پیوندهای گلیکوزیدی (۴→۱) به یکدیگر متصل شده‌اند. مولکول‌های سلولز به‌دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل تمایل شدیدی به تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی دارند. بنابراین از طریق پیوندهای هیدروژنی بین زنجیره‌های سلولزی نانوکریستال سلولز شکل می‌گیرد. نانوکریستال‌ها به هم از طریق زنجیره‌های سلولزی با نظم کم‌تر متصل شده و نانوساختار بزرگ‌تری به‌نام نانوفیبریل تولید می‌شود که ضخامت آن حداکثر ۴۰ نانومتر گزارش شده است (یوسفی و همکاران، ۲۰۱۰). مطالعات متعددی برای استخراج و به‌کارگیری نانوساختارهای سلولزی انجام شده است. فویه و همکاران (۱۹۹۵) برای تقویت لاتکس اکریلات از

نانوکریستال‌های سلولز به دست آمده از تونیکات (نوعی جانور دریایی) استفاده کرده و نانوجندسازه سلولزی تولید نمودند. افزودن تنها ۰/۶ درصد وزنی نانوکریستال سلولز به دست آمده از تونیکات سبب افزایش خصوصیات مکانیکی لاتکس تا ۵۰۰ برابر شد. در مورد استفاده از نانو ساختارهای سلولزی در بهبود خواص کاغذ پژوهش‌های کمی صورت گرفته است (سیورود و استینوس، ۲۰۰۹).

از موارد گزارش شده کاربرد نانوفیبر سلولز در کاغذ بهبود ویژگی‌های جلوگیری کننده آن می‌باشد. به این منظور روش‌های مختلفی برای الحاق آن به کاغذ وجود دارد که از جمله آن می‌توان به همگن سازی^۱ خمیر کاغذ رنگ‌بری شده یا خمیر حل‌شونده^۲ برای تولید نانوفیبر سلولز و اسپری سوسپانسیون به دست آمده روی کاغذ مورد نظر اشاره نمود. نتایج پژوهش‌ها نشان دادند که شاخص مقاومت کششی کاغذ شامل تنها ۸ درصد نانوفیبر سلولز (۴۰ نیوتن در متر بر گرم) به مقدار قابل توجهی افزایش و جلوگیری به هوا (۳۶۰ نانومتر/ پاسکال در ثانیه) در این کاغذ کاهش پیدا کرده است (سیورود و استینوس، ۲۰۰۹).

لازم به ذکر است که استفاده از تقویت‌کننده‌های غیرطبیعی در بهبود ویژگی‌های مقاومتی این نوع کاغذها متداول می‌باشد. این در حالی است که در استفاده از این ترکیبات باید هزینه‌های گزاف و جنبه‌های زیست‌محیطی نامطلوب را در نظر گرفت. از طرف دیگر در استفاده از تقویت‌کننده‌های آلی هم‌چون نانوفیبر سلولز نیز مشکلاتی چون نحوه تثبیت و توزیع یکنواخت این ترکیبات و برهم‌ریختن ساختمان توده‌ای آن‌ها در ساختار کاغذ مطرح می‌باشد. بنابراین در این پژوهش هدف ما بررسی مدت زمان اختلاط سوسپانسیون خمیر با نانوفیبر سلولز در دست‌یابی به بهترین گستره زمانی اختلاط، ساختار غیرتوده‌ای نانوفیبر سلولز، ایجاد برهم‌کنش متناسب و یکنواخت ذرات نانوفیبر و الیاف سلولزی و تشکیل شبکه پیوند بین لیفی گسترده‌تر و یکنواخت‌تر می‌باشد.

شرح آزمایش: نانوفیبر سلولز از طریق فرآیند آسیاب کردن^۳ خمیر الیاف بلند وارداتی کارخانه چوب و کاغذ مازندران در کشور ژاپن (Kobe, Japan) تهیه شد و خمیر شیمیایی مکانیکی نیز از کارخانه نام‌برده خریداری گردید. درجه روانی اولیه خمیر تهیه شده براساس استاندارد شماره T۲۲۷om-۹۴ آیین‌نامه تاپی^۴ اندازه‌گیری (۷۳۰CSF) و به کمک دستگاه پالایش‌گر^۵ با سرعت ۱۴۰۰۰ دور در ساعت

- 1- Homogenization
- 2- Dissolving Pulp
- 3- MKCA6-3; Masuko Sangyo Co., Ltd., Japan
- 4- TAPPI
- 5- PFI Mill

به ۲۵۰CSF رسانیده شد. در این پژوهش سوسپانسیون‌های (غلظت ۰/۲ درصد) شامل ۵ درصد وزنی نانوفیبر سلولز با خمیر شیمیایی مکانیکی (۲۵۰CSF) و گراماژ کل 1 ± 80 گرم / مترمربع تهیه و بر روی هم‌زن مغناطیسی (قابل تنظیم حرارتی) به مدت ۰/۲۵، ۱، ۴ و ۸ ساعت و در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد هم‌زنی شدند. سوسپانسیون به دست آمده از طریق فیلتراسیون خلاء آب‌گیری شد. پس از خشک شدن جزئی، نمونه‌ها به صورت مجزا بین دو کاغذ صافی در دستگاه پرس تر با فشار ۳ بار پرس شده و در نهایت به مدت ۲۴ ساعت در آون (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) خشک شدند.

اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز طبق استانداردهای زیر از آیین‌نامه تاپی انجام گرفت:

مقاومت در برابر نفوذ هوا^۱: استاندارد شماره ۹۶-OM-۶۰ T۴۶۰

مقاومت در برابر کشش^۲: استاندارد شماره ۹۶-OM-۹۴ T۴۹۴

تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS در قالب طرح تحلیل واریانس یک‌طرفه و در نهایت مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها به کمک آزمون دانکن [در سطح ۵ درصد ($P < 0/05$)] انجام شد.

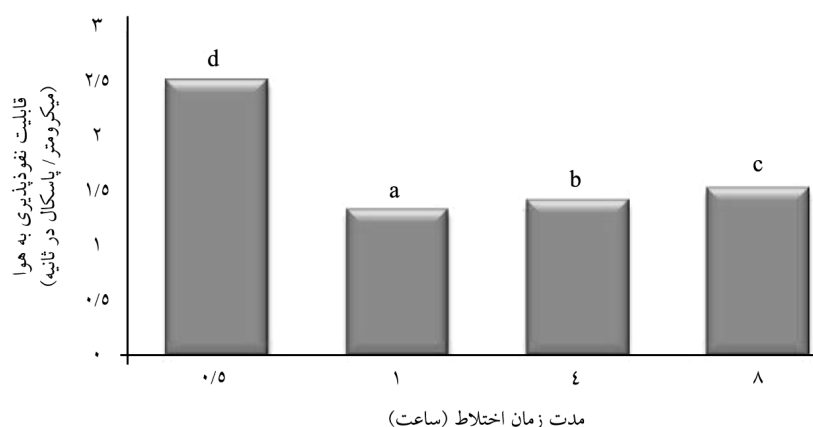
نتایج و بحث

قابلیت نفوذپذیری به هوا: مشاهده‌های به دست آمده از اندازه‌گیری قابلیت نفوذپذیری به هوا در شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش زمان اختلاط تا ۱ ساعت مقدار این پارامتر کاهش یافته و با افزایش مدت زمان اختلاط از ۸-۱ ساعت روند تغییرات کاملاً افزایشی بوده است. روند تغییرات نفوذپذیری به هوا را می‌توان این‌طور استنباط نمود که در مراحل نخست مدت زمان اختلاط، توده‌های اولیه نانوفیبر از یک‌سو و توده‌های لیفی از سوی دیگر نسبت به حالت اولیه باز گردیده و با افزایش احتمال برهم‌کنش فیبر با ذرات نانوفیبر و ایجاد یکنواختی در توزیع ذرات نانوفیبر در ساختار کاغذ به دست آمده، کاغذی با شبکه پیوند بین لیفی گسترده‌تر و یکنواخت‌تر و در نتیجه نفوذپذیری به هوای کم‌تر تولید می‌شود. اما با افزایش مدت زمان اختلاط نفوذپذیری به هوای نمونه‌ها افزایش یافته است. این نتیجه بر خلاف پیش‌بینی این پژوهش بوده که با افزایش مدت زمان اختلاط، نفوذپذیری به هوا کاهش یابد. مهم‌ترین دلیل این نقض را می‌توان به نوع هم‌زن مورد استفاده دانست. در هم‌زن مغناطیسی مورد استفاده سرعت هم‌زنی و جریان

1- Air Permeability

2- Tensile Strength

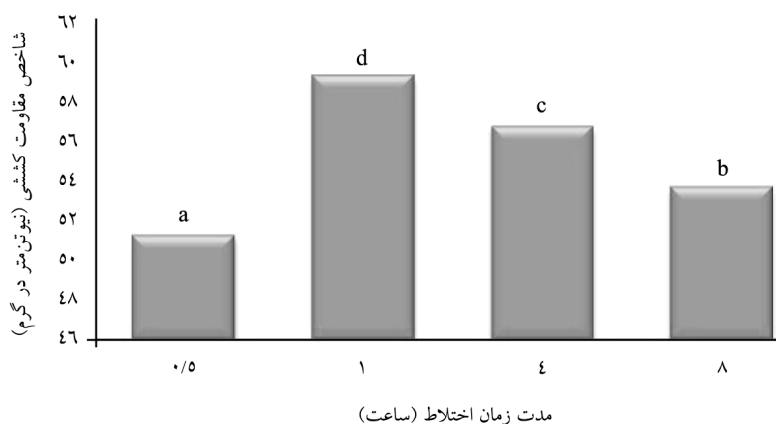
سیال در سوسپانسیون ثابت بوده و تلاطم مناسبی ایجاد نشده است. از طرف دیگر نانوفیبرهای سلولزی تمایل زیادی به دلمه شدن دارند. بنابراین با افزایش مدت زمان این نوع از اختلاط یکنواخت، توزیع و پراکنش مناسب نانوفیبرها در کاغذ کاهش یافته و با افت توزیع یکنواخت و گستردگی شبکه پیوند بین لیفی، جریان هوا با آسانی بیش‌تری در منافذ میکرومتری کاغذ عبور می‌کند.



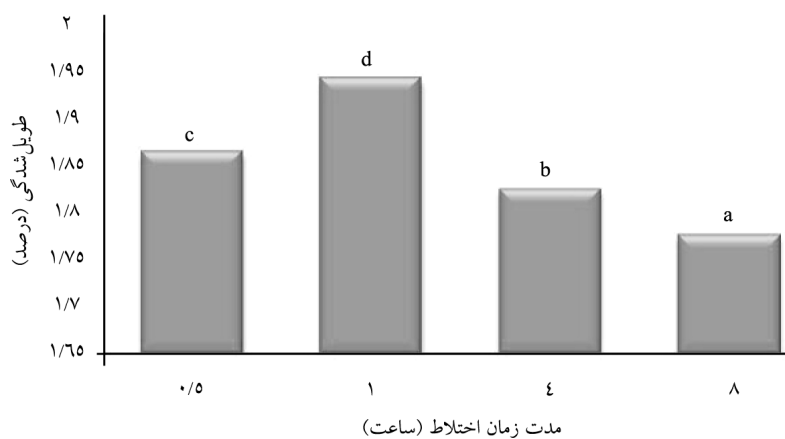
شکل ۱- اثر مدت زمان آب‌گیری بر نفوذپذیری به هوای کاغذهای دست‌ساز.

مقاومت کششی، طول‌شدگی، طول پارگی و جذب انرژی کششی: شکل‌های ۲ تا ۵ نتایج به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های شاخص مقاومت کششی، طول‌شدگی، طول پارگی و شاخص جذب انرژی کششی را نشان می‌دهند. نتایج ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای به‌دست آمده نشان می‌دهد که افزایش زمان اختلاط تا ۱ ساعت به‌دلیل شکستن ساختار توده‌های اولیه نانوفیبر سلولز و توده‌های فیبری و ایجاد بستر مناسب برهم‌کنش این ذرات و ایجاد شبکه پیوند بین لیفی گسترده و یکنواخت موجب بهبود مقاومت‌ها گردیده است. اما با افزایش مدت زمان اختلاط بر خلاف پیش‌بینی این پژوهش، خواص ذکر شده کاهش یافت. همان‌طور که ذکر شد در اثر یکنواختی جریان سوسپانسیون خمیر، نانوفیبرهای سلولز فرصت کافی برای دلمه‌شدن دوباره داشتند. دلمه‌شدن نانوفیبرها به معنی جمع شدن موضعی آن‌ها در نقاط مختلف کاغذ می‌باشد. با افزایش مدت زمان اختلاط بر دلمه‌گی موضعی نانوفیبرها افزوده شده و توزیع و پراکنش نانو ساختارها در کاغذ کاهش می‌یابد. با نامناسب‌تر شدن

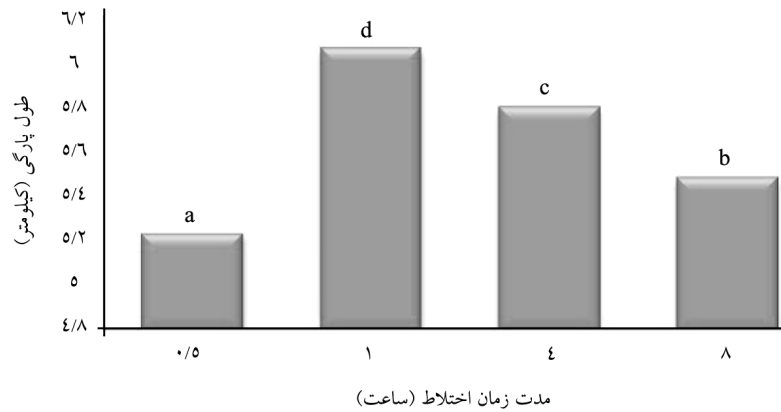
توزیع و پراکنش نانوفیبرها در عمل میزان شبکه پیوند لیفی، یکنواختی آن و در واقع ظرفیت تقویت‌کنندگی آن‌ها کاهش می‌یابد و سرانجام سبب کاهش خواص مکانیکی کاغذ به دست می‌آید. از سوی دیگر، در زمان‌های طولانی اختلاط، نانوفیبرهای سلولزی به دلیل داشتن غلظت بسیار پایین در سوسپانسیون (یک ده‌هزارم) مستعد جدایش دوباره از فیبرهای سلولزی هستند که نتیجه آن تجمع موضعی بیش‌تر نانوفیبرها و تأثیر منفی بر خواص کاغذ است.



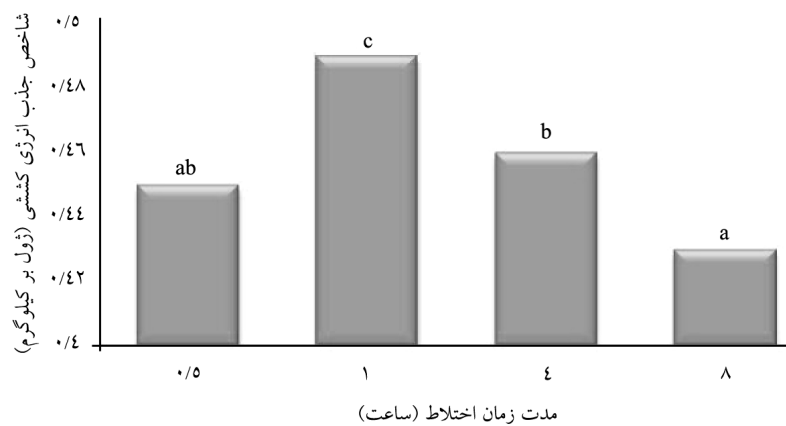
شکل ۲- اثر مدت زمان اختلاط بر مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز.



شکل ۳- اثر مدت زمان اختلاط بر تغییرات طولیل شدگی کاغذهای دست‌ساز.



شکل ۴- اثر مدت زمان اختلاط بر تغییرات طول پارگی کاغذهای دست‌ساز.



شکل ۵- اثر مدت زمان اختلاط بر تغییرات جذب انرژی کششی کاغذهای دست‌ساز.

نتیجه‌گیری

اثر مدت زمان اختلاط سوسپانسیون خمیر بر خواص کاغذ تقویت شده با نانوفیبر سلولز در این مطالعه بررسی شد. از نظر تئوری با افزایش مدت زمان اختلاط نانوفیبرها شانس بیشتری برای درگیری با فیبرهای خمیر داشته و توزیع و پراکنش بهتری در کاغذ نهایی خواهند داشت. ولی نتایج این مطالعه تا حدود ۱ ساعت هم‌راستا با همین فرضیه بوده، این در حالی است که با افزایش مدت زمان اختلاط تا ۸ ساعت روند تغییرات برعکس شده به‌طوری‌که نفوذپذیری به هوا افزایش و خواص

مکانیکی کاهش یافتند. نتایج این مطالعه تأکید دارند که برهم‌کنش بین نانوفیبرها بسیار بالاست چرا که نسبت سطح به حجم در این نانو ساختار بسیار افزایش یافته و گروه‌های هیدروکسیلی بیش‌تری در سطح واقع شده‌اند و این به معنی تمایل بیش‌تر نانوفیبرها به برقراری پیوندهای هیدروژنی بین خود است (یوسفی و همکاران، ۲۰۱۰). از طرف دیگر به دلیل نبود تلاطم مناسب در هم‌زن مغناطیسی، با افزایش طول زمان اختلاط، به‌جای این‌که اتصال‌های نانوفیبر- فیبر گسترش یابد در عمل اتصال نانوفیبر- نانوفیبر بیش‌تر شده و تجمع موضعی نانوفیبرها زیاد می‌شود. بنابراین از ظرفیت‌های بالقوه این نانو ساختار سلولزی برای بهبود خواص کاغذ نهایی کاسته شده است. بنابراین با توجه به شرایط این مطالعه می‌توان گفت که مدت زمان بهینه اختلاط حدود ۱ ساعت می‌باشد. در ۱ ساعت بهترین حالت شبکه‌بندی نانوفیبر- فیبر وجود دارد. ولی در زمان‌های بالاتر احتمالاً در اثر جدایش دوباره نانوفیبر از فیبرها پیوندیابی نانوفیبر- نانوفیبر افزایش یافته و تجمع موضعی آن‌ها بیش‌تر می‌شود. پیشنهاد می‌شود در مطالعه‌های بعدی اثر نوع هم‌زن، سرعت و قدرت تلاطم هم‌زنی هم در نظر گرفته شود. به‌نظر می‌رسد هم‌زن‌هایی که توانایی افزایش تلاطم و بی‌نظمی بیش‌تر جنبش نانوفیبرها و فیبرها را داشته باشند، با افزایش مدت زمان اختلاط، نتایج به مراتب بهتری را رقم خواهند زد.

منابع

1. Favier, V., Chanzy, H. and Cavallé, J.Y. 1995. Polymer Nanocomposites Reinforced By Cellulose Whiskers. *Macromol.* 28: 6365-6367.
2. Henriksson, M., Berglund, L.A., Laksson, P., Lindstrom, T. and Nishino. 2008. Biomacromolecules, Cellulose nanopaper structures of high toughness, 9: 6. 1579-85.
3. Hubbe, M.A., Rojas, O.J., Lucia, L.A. and Sain, M. 2008. Cellulosic nanocomposites: A Review, *Bioresources*, 3: 3. 929-980.
4. Koga, S. 2000. Gas-barrier and moisture-resistant paper laminate, *JpnKokai TokkyoKoho* 99-110576:7.
5. Lagaron, J.M., Catala, R. and Gavara, R. 2004. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. *Mater Sci. Technol.* 20: 1-7. doi:10.1179/02670 8304225010442.
6. Rostami, M., Rostami, M., Fallah, S., Rezazadeh, F. and Jafari, F. 2009. Nano technology marvels. *Safire Sobh. Press*, 300p.
7. Siro, I. and Plackett, D. 2010. Micro fibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose*, 17: 459-494.
8. Syverud, K. and Stenius, P. 2009. Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16: 75-85.

9. Yousefi, H. and Mashkour, M. 2008. Cellulose nano crystal: a renewable and cheap material for nanocomposites. Tehran, J. Nanotechnol. 131: 345-350.
10. Yousefi, H. 2008. Producing a super paper with the strength of steel. Tehran, J. Nanotechnol. 132: 399-402.
11. Yousefi, H., Ebrahimi, G., Mashkour, M. and Nishino, T. 2010. Cellulose nanofiber (CNF) for nanocomposites production: Opportunities and challenges. The Sixth International Workshop on Green Composites. September 8-10, Gumi, Korea.
12. Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A. and Ebrahimi, G. 2011. All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro and nanofibers of canola straw. Polym. J. 43: 6.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 20 (2), 2013
<http://jwfst.gau.ac.ir>

The effect of pulp suspension and NFC mixing time on reinforced paper properties

***E. Afra¹, S. Alinia² and H. Yousefi¹**

¹Assistant Prof., Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Ph.D. Student, Faculty of Wood and Paper Engineering, University of Tehran

Received: 10/08/2011; Accepted: 05/02/2012

Abstract

In this study a cellulosic and environmentally friendly nano material has been used as a reinforcing agent of CMP pulp of Mazandaran pulp and paper factory (used for producing liner board). The purpose of this study was to evaluate the influence of the suspension mixing time on the final paper properties. So, the chemi-mechanical pulp suspensions (with concentration of %2 and freeness of 250 CSF) included cellulose nanofiber of 5% wt were prepared and mixed on the magnetic stirrer for 0.5, 1, 4 and 8 hours at 25 °C. The resulted suspensions were drained by means of vacuum filtration. After draining, the wet handsheets were pressed and then dried in the oven at 100 °C for 24 hours. The results showed that at the first phases (around 1 hour) air permeability decreased and strength properties of paper increased with the increase of mixing time. Although, with increasing of mixing time more than 1 hour, the trend of paper properties changed completely inversely. It can be attributed to the change of the interaction between fiber and cellulose nanofiber at longer mixing time.

Keywords: Cellulose nanofiber, Mixing time, Chemi-mechanical pulp, Paper properties

* Corresponding Author; Email: afra@gau.ac.ir