Research Article

Iranian Journal of Wood and Paper Science Research

Vol. 39, No. 1, Page 55-71 (2024) DOI: 10.22092/IJWPR.2024.364606.1766

The Effect of nano-Chitosan, nano-Cellulose and DTPA Spray on the Optical Properties of Paper Obtained from Chemical-mechanical Pulp (CMP)

Ramin Vaysi[1*], Eysa Rezazadeh[2] and Seyed Eshagh Ebadi[3]

1*- Corresponding author, Associate Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University, Chalous, Iran. Email:vaysi_r452@yahoo.com.

2-Ph.D. in pulp and paper industries, Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University,Chalous, Iran.

3-Assistant Prof., Dept. of Wood and Paper Science and Technology, Chalous Branch, Islamic Azad University,, Chalous, Iran.

Received: May 2022 Revised: April 2023 Accepted: May 2023

Abstract

Background and aim: Nowadays, increase in population have caused increasing demand for paper, and in addition, greater restrictions on raw materials, initiated the production of high-yield pulps and mechanical pulps has found special status. These pulps are produced with the yield greater than 85%. The utilization of these pulps due to the presence of lignin, extractives, and metal ions, is limited to short-term usage, as in the long they suffer from brightness reversion and photo-yellowing. This study aimed to investigate the effect of DTPA, nano-cellulose, and nano-chitosan spray on the optical properties of chemical-mechanical pulp (CMP).

Materials and methods: For this purpose, first, a quantity of bleached chemical-mechanical pulp (CMP) was selected as a control sample from Mazandaran wood and paper industry. Papers with a basis weight of 60 gr/m^2 were prepared from the mentioned paper pulp. In this study, the nano-fibrillated cellulose (NFC) was purchased from Nano Novin Polymer Co. (Sari, Iran), which was prepared from softwood alpha cellulose pulp with an average fiber diameter of 32 nm. The NFC was sprayed at 2% on paper sheets. Nanochitosan (“Seafresh”, Thailand), with a deacetylation degree of 93% and a molecular weight of 270 kDa was used. Nanochitosan was sprayed at 1 and 2% of the dry pulp weight. Diethylene triamine penta acetic acid (DTPA) was prepared from DIPER-Samchun (South Korea). To spray the DTPA onto the paper surface, 0.5% DTPA solution was prepared. To prepare samples for the surface modification, paper sheets with a basis weight of 60 g/m^2 were made. Then, 0.5% DTPA, 2% nanochitosan, and 2% nanocellulose were sprayed separately on the paper sheets. In addition, another treatment named mixed-solution (containing 0.5 % DTPA + 2% nanochitosan + 2% nanocellulose) was sprayed on the handsheets. The spraying time and distance were 20 s and 20 cm, respectively, and the treatment process was named “spray-coated”. Then, the optical properties (brightness, opacity, yellowness, and greenness) of the hand-sheets were measured according to ASTM and TAPPI standard methods.

Results: The results showed that by DTPA, nano-cellulose, and nano-chitosan spray on the handsheet paper, brightness, yellowness, greenness, L* factor, and the opacity increased and the a* factor decreased. By spraying nano-cellulose on the test samples, most of the optical properties were significantly improved except for the yellowness of the handsheet paper. In addition, the

most appropriate properties were observed in the paper obtained from DTPA spray and also in the simultaneous spray treatment of DTPA, nano-cellulose, and nano-chitosan on hand-sheet papers. Therefore, it has caused a very sensible increase and improvement in all the optical properties, which can be selected and suggested as the best treatment. The evaluation results of the brightness reversion of the hand-sheet paper from CMP pulp showed that most of the treatments led to a relative reduction of the return of the paper brightness. On the other hand, the lowest and highest brightness return values in the hand-sheet paper were obtained from 0.5% DTPA spray and nano-chitosan spray, respectively. The evaluation results of the SEM images of the test samples compared to the control sample showed that the hand-sheet paper with nano-chitosan and nano-cellulose spray and also in the simultaneous spray treatment of DTPA, nano-cellulose, and nano-chitosan had more favorable surface and structural properties. The existence of less empty spaces (cavity) and more overlap of fibers in the test samples can be a reason for the higher quality of the properties, as well.

Conclusion: The results showed that by spraying nanocellulose, nano- chitosan and DTPA on the test samples, the optical properties, brightness, greenness, opacity, a* factor, l* factor, yellowness and brightness stability improved. In addition, among the various treatments, the DTPA treatment in long-term thermal aging and the use of chitosan-nano and nano-cellulose in the short-term aging had noticeable effects on brightness stability and decrease in the color reversion. As a result, there was an increase in the durability of the paper against thermal deterioration.

Keywords: Nano-chitosan, DTPA, nano-cellulose, spray, CMP pulp, optical properties, brightness reversion.

تأثیر اسپری نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA بر ویژگی‌های نوری کاغذ حاصل از خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP)

رامین ویسی[۱*]، عیسی رضازاده[۲] و سید اسحاق عبادی[۳]

۱*- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران،
پست‌الکترونیک: vaysi_r452@yahoo.com

۲- دکتری صنایع خمیر و کاغذ، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران

۳- استادیار، گروه صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، چالوس، ایران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۱ تاریخ اصلاح نهایی: فروردین ۱۴۰۲ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲

چکیده

سابقه و هدف: امروزه با افزایش جمعیت، افزایش تقاضای مصرف کاغذ و مقوا و محدودیت بیشتر مواد اولیه مصرفی، تولید کاغذ از خمیرکاغذهای پربازده و مکانیکی جایگاه ویژه و خاصی دارد. این خمیرکاغذها بازدهی بیش از ۸۵ درصد دارند و مقدار ماده چوبی حل شده در آنها کمتر از خمیرکاغذهای شیمیایی و نیمه‌شیمیایی است، اما به علت وجود لیگنین، مواد عصاره‌ای و یون‌های فلزی موجود در این خمیرکاغذها، مصرف آنها را به زمان‌های کوتاه‌مدت محدود کرده است و در طولانی‌مدت دچار برگشت روشنی و زردشدگی نوری می‌شوند. این تحقیق با هدف تأثیر افشاندن DTPA، نانو سلولز و نانوکیتوزان بر ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی (CMP) انجام شد.

مواد و روش‌ها: به همین منظور، ابتدا مقداری از خمیرشیمیایی-مکانیکی (CMP) رنگ‌بری شده کارخانه چوب و کاغذ مازندران به‌عنوان نمونه شاهد انتخاب شد. از خمیرکاغذهای مذکور کاغذهایی با وزن پایه ۶۰ gr/m^2 تهیه گردید. در این تحقیق، نانوسلولز از نوع نانوسلولز فیبریله شده، با ظرفیت زتا منفی که با روش مکانیکی تهیه شده، از شرکت دانش‌بنیان نانونوین پلیمر (پارک علم و فناوری مازندران) (ساری-ایران)، با متوسط قطر الیاف ۳۵ نانومتر و درصد خلوص حدود ۹۹ درصد خریداری و در ۲ سطح ۰ و ۲ درصد بر روی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ CMP افشانده شد. نانوکیتوزان نیز که به‌صورت پودری کرم رنگ و شفاف است، از شرکت Seafresh کشور تایلند با وزن مولکولی ۲۷۰ کیلودالتون و درجه استیلاسیون ۹۳ درصد تهیه شد. محلول نانوکیتوزان در ۲ سطح ۰ و ۲ درصد بر روی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ CMP افشانده شد. دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) با مقدار مواد جامد ۵۰ درصد و ویسکوزیته ۲۵ cps از شرکت DIPER-Samchun (کره جنوبی) تهیه گردید. ابتدا مقداری DTPA به‌صورت محلول ۰/۵ درصد آماده‌سازی و بعد بر روی کاغذهای دست‌ساز افشانده شد. بعد از ساخت کاغذهای دست‌ساز ۶۰ گرمی، عملیات افشاندن بر روی سطح تعدادی از نمونه‌های آزمونی با استفاده از ۲ درصد نانو کیتوزان، ۲ درصد نانوسلولز و ۰/۵ درصد DTPA، به‌صورت جداگانه و همزمان و در زمان ۲۰ ثانیه و در فاصله ۲۰ سانتی‌متر انجام شد. سپس با رعایت شرایط استاندارد، ویژگی‌های نوری نمونه‌ها شامل روشنی، ماتی، زردی و سبزرنگی کاغذها با استفاده از آزمون‌های استاندارد TAPPI و ASTM اندازه‌گیری گردید.

یافته‌های تحقیق: نتایج این پژوهش نشان داد که با افشاندن DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان روشنی، زردی، سبزرنگی، فاکتور L* و ماتی افزایش و فاکتور a* در کاغذ حاصل روند کاهشی داشت. با افشاندن نانوسلولز بر روی نمونه‌های آزمونی، بیشتر ویژگی‌های نوری به‌جز زردی کاغذ حاصل بهبود معنی‌داری از خود نشان داده است. در این حالت مناسب‌ترین ویژگی‌ها در کاغذ حاصل از افشاندن DTPA و در تیمار افشاندن همزمان DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان بر روی کاغذهای دست‌ساز مشاهده گردید که باعث افزایش و بهبود تمامی ویژگی‌های نوری به‌صورت معنی‌داری شده است که می‌توان آن را به‌عنوان تیمار برتر انتخاب و معرفی کرد. نتایج ارزیابی برگشت درجه روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP نشان داد که بیشتر تیمارها منجر به کاهش نسبی برگشت درجه روشنی کاغذ

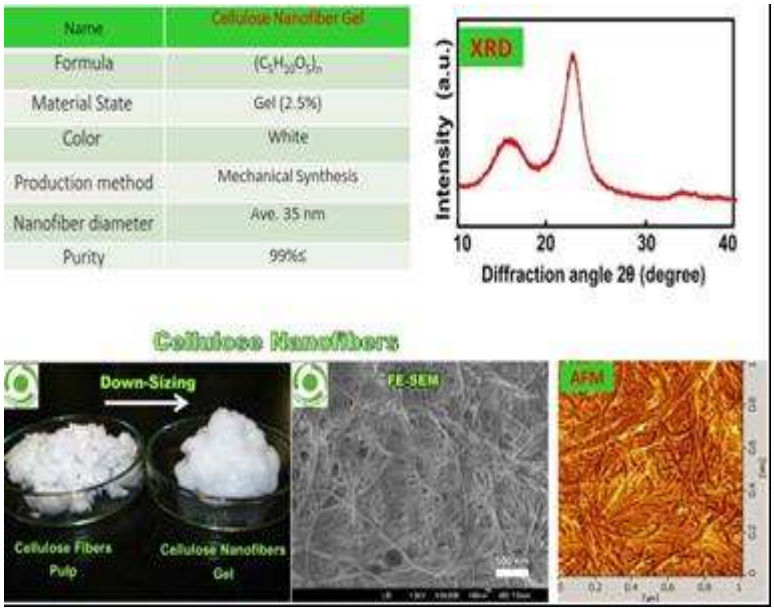
شده است. در بین تیمارهای مختلف، کمترین مقادیر برگشت درجه روشنی در کاغذ حاصل از افشاندن DTPA ۰/۵ درصد و بیشترین آن با افشاندن نانوکیتوزان بر روی کاغذ حاصل به‌دست آمده است. نتایج ارزیابی تصاویر SEM نمونه‌های آزمونی نیز نشان داد که در مقایسه با نمونه شاهد، با افشاندن نانو کیتوزان و نانوسلولز و در تیمار افشاندن همزمان DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان کاغذ حاصل دارای ویژگی‌های سطحی و ساختاری مطلوب‌تری بوده و وجود فضاهای خالی (حفره) کمتر و سطح اتصال بیشتر الیاف در نمونه‌های آزمونی آن، می‌تواند ویژگی‌های نوری مطلوب‌تری را از خود بروز بدهد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که با افشاندن نانوسلولز، نانو کیتوزان و DTPA بر روی نمونه‌های آزمونی، خواص نوری، روشنی، سبزی، ماتی، فاکتور *a، فاکتور *l، زردی و برگشت روشنی بهبود یافته است. علاوه بر این، در بین تیمارهای مختلف، تیمار افشاندن با DTPA در کهنه‌شدگی حرارتی طولانی‌مدت و استفاده از نانو کیتوزان و نانوسلولز در کهنه‌شدگی حرارتی کوتاه‌مدت، اثرهای قابل توجهی بر پایداری روشنی و کاهش بازگشت رنگ کاغذ داشته، درنتیجه، دوام کاغذ در برابر تخریب حرارتی افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: نانوکیتوزان، DTPA، نانوسلولز، افشاندن، خمیرکاغذ CMP، ویژگی‌های نوری، برگشت روشنی.

مقدمه

امروزه با افزایش جمعیت، افزایش تقاضای مصرف کاغذ و مقوا و محدودیت بیشتر مواد اولیه مصرفی، تولید خمیرکاغذ از خمیرکاغذهای پربازده و مکانیکی جایگاه ویژه و خاصی دارد. این خمیرکاغذها بازدهی بالایی دارند (بیش از ۸۵ درصد) و مقدار ماده چوبی حل‌شده در آنها کمتر از خمیرهای شیمیایی و نیمه‌شیمیایی است، اما به علت وجود لیگنین، مواد عصاره‌ای و یون‌های فلزی موجود در این خمیرکاغذها، مصرف آنها را به زمان‌های کوتاه‌مدت محدود کرده است و در طولانی‌مدت دچار برگشت روشنی و زردشدگی نوری می‌شوند. خمیرکاغذهای CMP در مقایسه با خمیرکاغذهای شیمیایی به دلیل تخریب بیشتر در الیاف، متوسط طول الیاف کمتر، نرمه‌های بیشتر و ماندگاری کمتر نرمه‌ها و پرکننده‌ها، لیگنین باقیمانده بیشتر و ویژگی‌های مقاومتی کمتر در ساخت کاغذهای با کیفیت و بادوام از مطلوبیت کمتری برخوردار هستند؛ اما به دلیل بازدهی بیشتر و خصوصیات چاپ‌پذیری بهتر، از این خمیرکاغذها معمولاً برای تولید کاغذهای روزنامه، چاپ و تحریر مدارس و مقوا استفاده می‌گردد. در این ارتباط، در ایران (ساری)، سالانه حدود ۵۲۰۰۰ تن کاغذ روزنامه و ۳۸۰۰۰ تن کاغذ چاپ و تحریر (سفارشی)، در صنایع چوب و کاغذ مازندران، از خمیرکاغذ CMP و از ۷۵ درصد ممرز و ۲۵ درصد صنوبر و راش تولید می‌شد، اما با عنایت به طرح تنفس جنگل در سال‌های اخیر، در حال حاضر، خمیرکاغذ CMP در این شرکت از حدود ۵۰ درصد غان، ۲۰ درصد صنوبر و حدود ۳۰ درصد مخلوط سایر گونه‌های چوبی تولید می‌شود. برای بهبود قابلیت حرکت پذیری کاغذ در هنگام تولید و چاپ، نیاز به به‌کارگیری حدود ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی است (Vaysi *et al.*, 2021). از سویی، نانو ذرات سلولزی از ظرفیت بالایی در تقویت شبکه کاغذ برخوردارند و از سلولز یعنی فراوان‌ترین ماده آلی خام موجود در طبیعت تهیه می‌شوند که علاوه بر فراوانی، تجدیدپذیری، سختی و مقاومت بالا، بار الکتریکی منفی، وزن مولکولی پایین و قابلیت تقویت و برقراری پیوندهای قوی در کاغذ را داشته و مورد توجه در این تحقیق قرار گرفته است (شکل ۱). نانو ذرات سلولزی قطری در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند و به‌دلیل حذف منطقه بی‌شکل سلولزی در آنها، باعث بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌شوند (Henriksson *et al.*, 2008; Asadi *et al.*, 2016). نانوسلولز یکی از مهمترین و فراوان‌ترین نانو پلیمر زیستی است که در طبیعت وجود دارد و به‌دلیل ویژگی‌های زیست سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، ایمنی و ارزان بودن، سطح ویژه زیاد، ویژگی‌های مکانیکی زیاد، خواص مقاومتی و نوری مطلوب، با هدف بهبود ویژگی‌ها و تنوع در محصولات، می‌تواند در کاغذسازی کاربرد فراوانی داشته باشد (Yousefi *et al.*, 2011).

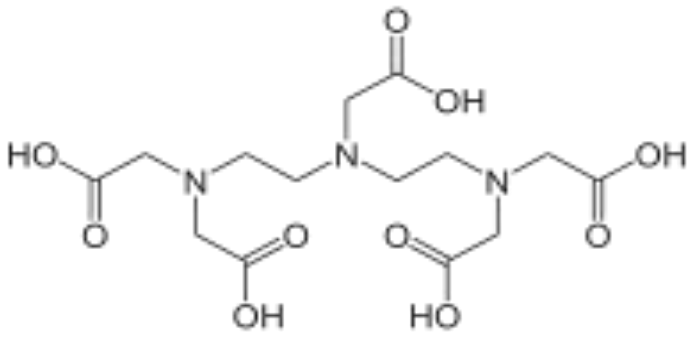


شکل ۱- ریزنگار میکروسکوپ نیروی اتمی و **XRD** تهیه شده از نانو فیبرهای سلولزی

(شرکت دانش‌بنیان نانونوین پلیمر، ۲۰۱۷)

Figure 1. Atomic force microscope micrograph and XRD from the Nano-fibrillated Cellulose (NFC), (Nano Novin Polymer Co., 2017)

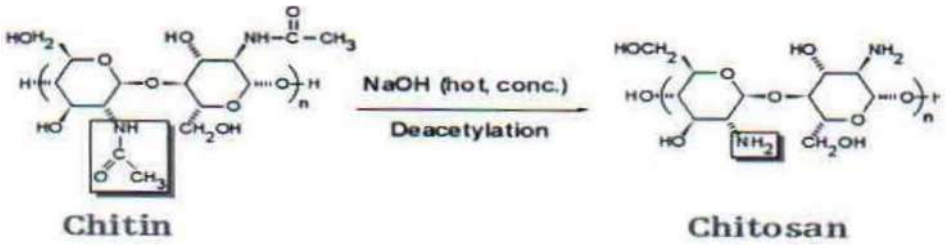
همچنین، DTPA (دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید) به‌عنوان عامل کی‌لیت کننده، برای حذف و یا کاهش یون‌های فلزی بکار می‌رود، یون‌های فلزی موجود در خمیرکاغذ موجب تجزیه پروکسید هیدروژن و تسریع برگشت روشنی کاغذ می‌شود (Yoon and Deng, 2006). در ساختار DTPA، پنج گروه کربوکسیل (COOH) وجود دارد (شکل ۲) که با افزودن هیدروکسید سدیم، پنج مولکول آب تشکیل می‌شود که در تعیین DS= ۶۴ می‌تواند در نظر گرفته شود. از آنجایی که مقدار مصرف DTPA موجب تجمع الیاف خمیرکاغذ می‌شود و احتمالاً می‌تواند در ماشین کاغذ نیز مشکل ایجاد کند. از این‌رو، مقدار مصرف DTPA حدود ۰/۳ تا ۰/۵ درصد است که به‌عنوان پیش‌تیمار قبل از رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن از این عوامل کی‌لیت کننده استفاده می گردد.



شکل ۲- ساختار شیمیایی عامل کی‌لیت کننده DTPA

Figure 2. The chemical structure of DTPA

از سوی دیگر، کتین دومین بیوپلیمر فراوان طبیعی بعد از سلولز است و از نظر ساختاری شبیه سلولز بوده، با این تفاوت که کتین دارای گروه‌های استات آمید (-$NHCOCH_3$) در موقعیت کربن C_2 است. مشتق استیل‌زدایی شده کتین ماده‌ای به نام کیتوزان است. کیتوزان یک زیست‌تخریب‌پذیر، زیست سازگار، ضد باکتری و ضد قارچ است و از منابع تجدید شونده‌ای مانند سخت‌پوستان دریایی تهیه می‌شود. شباهت کیتوزان به سلولز سبب شده است تا سازگاری خوبی با سلولز الیاف خمیرکاغذ داشته باشد. زیرا تفاوت بین این دو بیوپلیمر، در جایگزینی گروه عاملی NH_2 بجای گروه هیدروکسیل کربن شماره ۲ کیتوزان است که به واکنش‌پذیری بیشتر آن به الیاف سلولزی نیز کمک می‌کند (شکل ۳) (Rahmaninia *et al.*, 2015; Steckel *et al.*, 2003).



شکل ۳- نحوه تشکیل کیتوزان از کتین (Rahmaninia *et al.*, 2015)

Figure 3. Conversion of chitin to chitosan *via* deacetylation (Rahmaninia *et al.*, 2015)

در این ارتباط، Javid و همکاران (۲۰۲۲) افزودن نانو الیاف سلولزی و کیتوزان به ترکیب پوششی رنگ‌دانه‌های متداول و تأثیر آن بر ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ آزمون لاینر یک رو سفید را بررسی کردند و گزارش کردند که اعمال پوشش‌دهی در مقایسه با نمونه‌های بدون پوشش باعث بهبود زبری سطح کاغذ و سبب کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در نفوذپذیری به هوا در کاغذ شده است. همچنین افزودن نانو الیاف سلولزی و نانوکیتوزان هر دو منجر به جبران افت مقاومت به ترکیدن و مقاومت به کشش نسبت به کاغذ لاینر متداول گردید، بهترین نتیجه هم در ترکیب حاوی نانو الیاف کیتوزان به‌دست آمد.

Rudi و همکاران (۲۰۱۸) تأثیر پوشش نانو الیاف سلولز بر ویژگی‌های کاغذ چندلایه تهیه شده از الیاف بازیافتی را بررسی و گزارش کردند که پاشش نانو الیاف سلولزی بر روی

ورقه در حال شکل‌گیری باعث افزایش مقاومت‌های کششی و ترکیدن کاغذ شده است. افزایش گراماژ کاغذ در اثر پاشش نانو الیاف سلولزی بیانگر ماندگاری زیاد آن است که به‌عنوان یک مزیت در پایانه تر مطرح می‌گردد. افزایش مقاومت‌ها در پاشش نانو الیاف سلولزی می‌تواند به‌عنوان تکنیکی ساده و سریع برای بهبود مقاومت‌های بین لایه‌ای در کاغذهای بسته‌بندی استفاده شود.

Ghasemian (۲۰۱۹) تحقیقی با هدف بررسی یک سیستم تجربی (اسپری) برای پوشش‌دهی نانوفیبرسلولز/نانوکیتوزان بر روی کاغذهای چاپ و تحریر به‌منظور بهبود ویژگی‌های ممانعتی و مکانیکی انجام داد و گزارش کرد که پوشش‌دهی نانوفیبرسلولز و نانوکیتوزان به روش اسپری سبب بهبود و تقویت این ویژگی‌ها شده است. درمجموع، استفاده از روش اسپری برای پوشش‌دهی، با داشتن مزایای بهتر نسبت به روش پوشش‌دهی میله‌ای (مانند توزیع یکنواخت محلول پوشش‌دهی، استفاده از تجهیزاتی با هزینه تمام شده کمتر و مصرف کمتر مواد پوشش) می‌تواند در بهبود و تقویت ویژگی های ممانعتی و مقاومتی کاغذهای چاپ و تحریر دارای قابلیت‌های بالقوه مناسبی باشد.

Vaysi (۲۰۱۳) با بررسی پایداری روشنی خمیرهای CMP ممرز بر اثر رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن و اسپری DTPA و در طی کهنه‌سازی نوری تسریع شده، گزارش کرد که در طی تابش‌دهی نوری از صفر تا ۴۰ ساعت، زردی، ماتی، ضریب جذب، نسبت K/S و عدد PC افزایش و روشنی کاغذ کاهش می‌یابد. همچنین، در اثر رنگ‌بری با پروکسید هیدروژن و دی تیونیت سدیم بیشتر خواص نوری کاغذ بهبود می‌یابد. بر اثر اسپری DTPA بر روی سطح کاغذهای دست‌ساز، روشنی، ماتی و زردی کاغذ افزایش و ضریب جذب، نسبت K/S و عدد PC کاهش می‌یابد. در بین تیمارهای مختلف و در طی کهنه‌سازی نوری در طولانی‌مدت، اسپری DTPA نقش مؤثری در افزایش پایداری روشنی و افزایش دوام کاغذ در برابر تخریب نوری دارد.

Nazarnejad و همکاران (۲۰۲۳) ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی کاغذ لاینر پوشش داده شده با کیتوزان را بررسی و گزارش کردند که محلول پوششی بر روی خواص مقاومت به عبور هوا و جذب روغن تأثیر مثبت و بر جذب آب آن تأثیر منفی دارد. همچنین وزن پایه و مقاومت به پارگی کاغذهای پوشش داده شده با کیتوزان افزایش و مقاومت کششی آنها کاهش یافته است.

Aliniyay Lakani (۲۰۱۶) با بررسی استفاده از سلولز نانوفیبریله شده، به‌منظور بهبود ویژگی‌های خمیرکاغذ CMP، گزارش کرد که با افزودن نانوفیبریل‌های سلولزی، بهبود قابل توجهی در خواص کششی و مقاومت به عبور هوای کاغذ مشاهده شد، به‌طوری‌که روند افزایشی بهبود این خواص با افزایش فشار پرس تر را ازجمله دستاوردهای تحقیق خود ذکر کردند.

به همین منظور، این تحقیق با هدف افشاندن DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان و تأثیر آنها بر ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ CMP انجام شد تا نتایج آن در کاغذ پوشش‌دهی شده بررسی گردد.

مواد و روش‌ها

۱- تهیه نمونه‌های آزمونی

در این تحقیق، ابتدا از واحد ماشین کاغذ (واحد ۶۰۰) کارخانه چوب و کاغذ مازندران، خمیرکاغذ CMP رنگ‌بری شده با درجه روانی حدود CSF ۳۰۰ (میلی‌لیتر) تهیه و مقداری از خمیرکاغذ اولیه به‌عنوان نمونه شاهد انتخاب شد. یادآوری می‌شود در ایران خمیرکاغذ CMP در کارخانه چوب و کاغذ مازندران از ۷۵ درصد ممرز و ۲۵ درصد صنوبر و راش تولید می‌گردد.

۲- تهیه نانو الیاف سلولزی

نانوسلولز از نوع نانوسلولز فیبریله شده، با ظرفیت زتا منفی که با روش مکانیکی تهیه شده، از شرکت دانش‌بنیان نانونوین پلیمر (پارک علم و فناوری مازندران) به‌صورت ژل سفید رنگ با درصد خشکی ۳/۵ درصد، متوسط قطر الیاف ۳۵ نانومتر و درصد خلوص حدود ۹۹ درصد خریداری گردید. سپس نانوسلولز با درصد خشکی ۰/۱ درصد

آماده‌سازی و در ۲ سطح ۰ و ۲ درصد بر روی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ CMP افشانده شد (Tajik 2015; Ghasemian 2019; Luiss 2002).

۳- نانوکیتوزان

نانوکیتوزان نیز که به‌صورت پودری کرم رنگ و شفاف می‌باشد، از شرکت Seafresh کشور تایلند با وزن مولکولی ۲۷۰ کیلودالتون، درجه استیلاسیون ۹۳ درصد و با متوسط قطر ۴۰-۶۰ نانومتر تهیه شد. به‌منظور تزریق محلول نانوکیتوزان به دوغاب خمیرکاغذ، مقدار مورد نیاز نانوکیتوزان در محیط اسید استیک ۱ درصد به‌مدت ۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن حل و آماده شد. بعد از ساخت کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی، در ۲ سطح ۰ و ۲ درصد بر روی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ CMP افشانده شد (Vaysi 2013; Ashoori *at al.*, 2005; Nicu *et al.*, 2010).

۴- تهیه DTPA

دی اتیلن تری آمین پنتا استیک اسید (DTPA) با شکل ظاهری مایع متمایل به زرد، مقدار مواد جامد ۵۰ درصد، محدوده pH ۱۲-۱۱ (محلول با غلظت ۱۰ درصد)، ویسکوزیته ۲۵ cps و دانسیته gr/m^3 ۱/۲۷-۱/۳۱ (در دمای ۲۰°C) از شرکت DIPER-Samchun تهیه گردید. ابتدا مقداری DTPA به‌صورت محلول ۰/۵ درصد آماده‌سازی و بعد بر روی کاغذهای دست‌ساز افشانده شد (Vaysi 2013; Ghasemian 2019).

۵- افشاندن نانو مواد بر روی کاغذهای دست‌ساز

بعد از ساخت کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه gr/m^2 ۶۰، عملیات افشاندن مواد بر روی سطح تعدادی از نمونه‌های آزمونی با استفاده از نانوکیتوزان ۲ درصد، نانوسلولز ۲ درصد و DTPA ۰/۵ درصد به‌صورت جداگانه و همزمان در زمان ۲۰ ثانیه و در فاصله ۲۰ سانتی‌متر انجام شد (Ghasemian 2019). سپس با رعایت شرایط استاندارد، ویژگی‌های نوری نمونه‌ها بعد از خشک شدن دوباره آنها اندازه‌گیری و مقایسه گردید.

۶- اندازه‌گیری ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذها

برای اندازه‌گیری خواص نوری و مقاومتی کاغذها و خمیرکاغذ CMP رنگ‌بری شده کارخانه چوب و کاغذ مازندران (شاهد)، ابتدا طبق آزمون شماره ۸۸- T ۲۰۵ om استاندارد TAPPI، کاغذهای با وزن پایه gr/m^2 ۶۰ تهیه شد. برای اندازه‌گیری خواص نوری کاغذها، از دستگاه طیف‌سنج نوری استفاده شد. این دستگاه در سیستم CIElab قادر به تشخیص رنگ کاغذ می‌باشد. عملکرد این سیستم براساس خاصیت انعکاس نور از سطح مورد مطالعه استوار است. به‌طوری‌که بر این اساس درجه روشنی و ماتی کاغذها با استفاده از آزمون استاندارد ۰۲- T۴۵۲ om و ۰۱- om T۴۲۵ و فاکتورهای L^*، a^* و b^* براساس آزمون استاندارد ۹۴- T۲۲۴ om تعیین شد. سپس زردی با استفاده از آزمون ASTM E ۳۱۳ اندازه‌گیری و مقایسه گردید، درنهایت کهنه-سازی حرارتی برخی از نمونه‌های آزمونی در اتوو (آون) در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۱۵ ساعت انجام شد. برای تهیه تصاویر میکروسکوپی (SEM) نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل ZEISS DSM 960A (Oberkochen, Germany) استفاده شد (TAPPI 2009; ASTM 2015; Abdulkhani *et al.*, 2005).

تجزیه‌وتحلیل آماری

تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSSانجام شد. برای بررسی اثر متقابل متغیرها و گروه‌بندی میانگین‌ها از طرح کاملاً تصادفی، آزمون تجزیه واریانس یک طرفه و آزمون دانکن استفاده شد.

نتایج

مقایسه میانگین مشخصه‌های کمی در سطح متغیرها

مقایسه میانگین ویژگی‌های نوری کاغذ حاصل خمیرکاغذ CMP طی اسپری نانوکیتوزان، DTPA و نانوسلولز براساس آزمون دانکن بررسی شد. نتایج نشان داد که بین میانگین کلیه ویژگی‌های نوری در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد (جدول ۱).

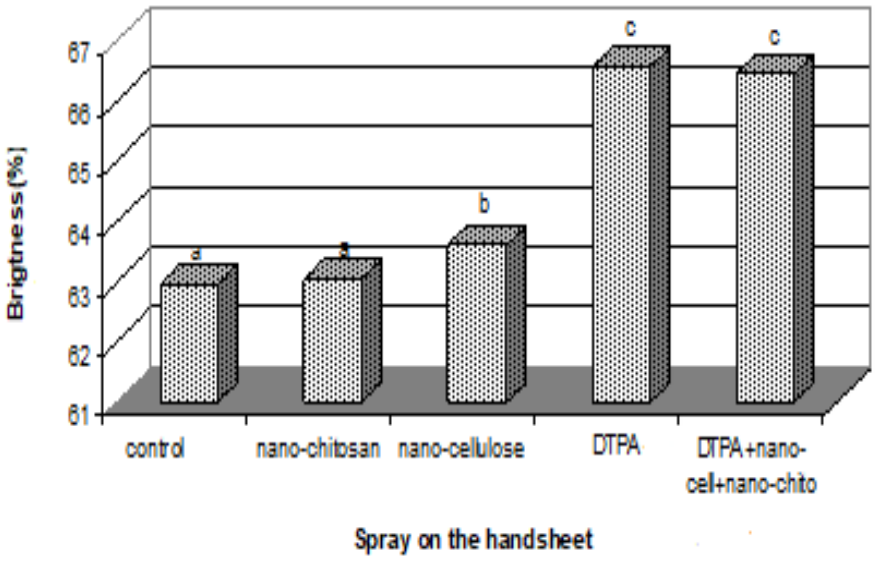
جدول ۱- تجزیه واریانس یک‌طرفه ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ **CMP** طی افشاندن نانوکیتوزان، **DTPA** و نانوسلولز

Table 1-One-way analysis of variance between CMP optical properties during spray of nano-chitosan, DTPA and nano-cellulose

l* factor		Yellowness		Opacity		a* factor		Brigthness		Characteristic
Sig	F	Sig	F	Sig	F	Sig	F	Sig	F	
0.0001	54.3	0.0001	1.23	0.0001	20.7	0.0001	22.5	0.0001	22.45	Treatments

مقایسه درجه روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش می‌یابد. در میان تیمارهای مختلف، بیشترین روشنی در کاغذ حاصل اسپری ۰/۵ درصد DTPA (۶۶/۵۵ درصد) و کمترین آن در نمونه شاهد (۶۲/۷ درصد) مشاهده شد. با اسپری همزمان نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA نیز روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد افزایش ۳/۵ درصدی و بسیار مناسب‌تری را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوسلولز روشنی کاغذ حاصل افزایش یافته است. افزایش حضور جزء نانومتری سلولز در ساختار کاغذ سبب توسعه و بهبود سطح پیوند، کاهش خلل وفرج و کاهش ناهمواری سطح شده که همه این عوامل موجب شکست کمتر نور، افزایش انعکاس نور و افزایش روشنی کاغذ حاصل می‌شود (Glittenberg 1993). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین روشنی تیمارها در سطح ۱ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۴).

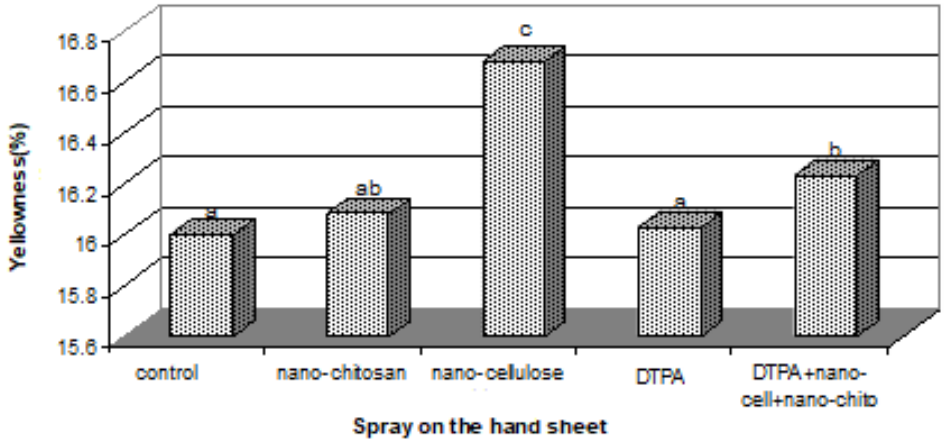


شکل ۴- افشاندن نانوکیتوزان، نانو سلولز و **DTPA** بر روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (**CMP**)

Figure 4. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the brightness of CMP handsheets

مقایسه زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین زردی (۱۶/۸۳ درصد) در کاغذ حاصل از افشاندن ۲ درصد نانوسلولز و کمترین آن در نمونه شاهد (۱۵/۵۸ درصد) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوسلولز زردی در کاغذ حاصل ۱/۵۸ درصد افزایش را نشان می‌دهد. به‌طورکلی افشاندن مجزا و به‌ویژه تیمار همزمان نانوسلولز و DTPA و نانوکیتوزان نیز باعث افزایش زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP نیز شده است. نتایج نشان داد که کلیه تیمارهای افشاندن مورد نظر باعث افزایش محسوس زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد شده است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین زردی تیمارها در سطح ۱ افشاندن تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۵).

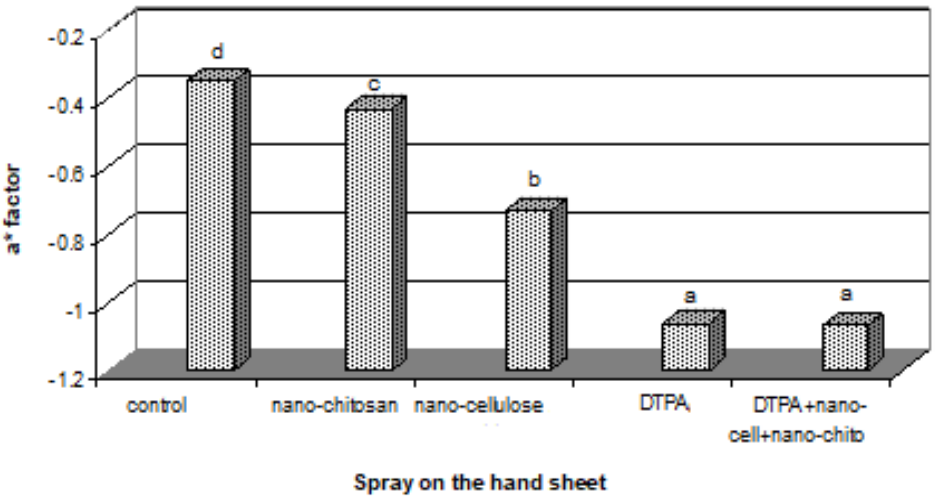


شکل ۵- افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA بر زردی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (CMP)

Figure 5. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the yellowness of CMP handsheets

مقایسه فاکتور*a کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

فاکتور*a نشان‌دهنده طیف رنگی سبز تا قرمز در کاغذ است. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA فاکتور*a کاهش و سبزرنگی کاغذ افزایش را نشان می‌دهد. به‌طوری‌که کمترین فاکتور*a (۱/۰۷-) و بیشترین سبزرنگی در کاغذ حاصل افشاندن DTPA ۰/۵ درصد و در افشاندن همزمان نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA مشاهده شد. همچنین بیشترین فاکتور*a و کمترین سبزی در کاغذ حاصل از نمونه شاهد (۰/۳۷-) مشاهده شد. نتایج نشان داد که تیمار افشاندن DTPA ۰/۵ درصد و افشاندن همزمان نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA در بهبود سبز رنگی کاغذ حاصل بسیار مناسب بوده است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین فاکتور*a تیمارها در سطح ۱ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۶).

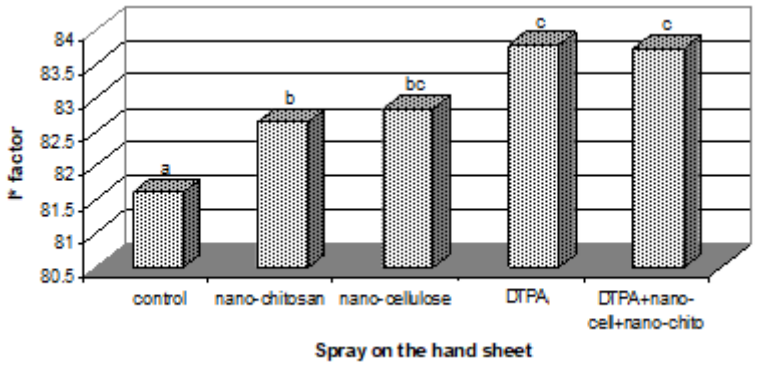


شکل ۶- افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و **DTPA** بر فاکتور***a** کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (**CMP**)

Figure 6. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the a* factor of CMP handsheets

مقایسه فاکتور *L کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

فاکتور *l نشان‌دهنده طیف رنگی سفید تا سیاه کاغذ در کاغذ است. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA، فاکتور *l در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش محسوسی داشته است. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین سفیدی (۸۳/۷۸ درصد) در کاغذ حاصل از افشاندن DTPA و در افشاندن همزمان نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA و کمترین آن در نمونه شاهد (۸۱/۵۸٪) مشاهده شد. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوسلولز سفیدی در کاغذ حاصل افزایش را نشان می‌دهد. به‌طورکلی افشاندن مجزا و به‌ویژه همزمان نانوسلولز و DTPA و نانوکیتوزان باعث افزایش و بهبود سفیدی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP به صورت خیلی محسوس در مقایسه با نمونه شاهد شده است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین فاکتور *lتیمارها در سطح ۱ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۷).

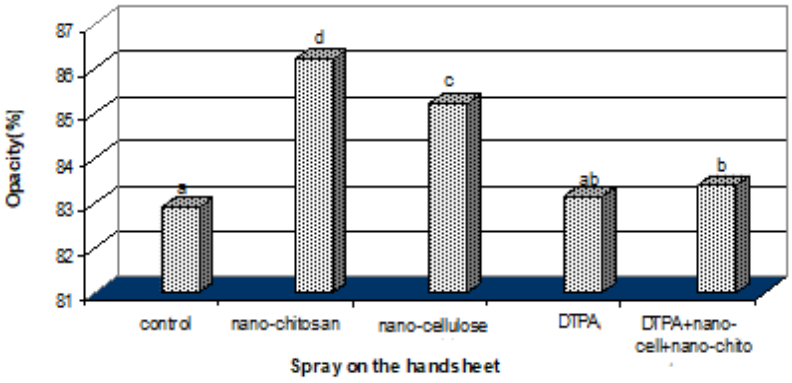


شکل ۷- افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و **DTPA** بر فاکتور***l** کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (**CMP**)

Figure 7. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the l* factor of CMP handsheets

مقایسه ماتی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP

نتایج نشان داد که با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA ماتی کاغذهای حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش یافته است. به‌طوری‌که در بین تیمارهای مختلف، بیشترین ماتی (۸۶/۳۲ درصد) در کاغذ حاصل از افشاندن ۲ درصد نانوکیتوزان و کمترین آن نیز در نمونه شاهد (۸۲/۹ درصد) مشاهده شد. با افشاندن نانوسلولز، ماتی کاغذ حاصل به میزان ۲/۳ درصد افزایش یافت. به‌طورکلی افشاندن مجزا و به‌ویژه همزمان نانوسلولز، DTPA و نانوکیتوزان نیز باعث افزایش ماتی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP شده است. ماتی کاغذ به عبور نور بستگی دارد، استفاده از افشاندن DTPA و نانو الیاف سلولزی باعث افزایش دانسیته، افزایش ماندگاری، کاهش تخلخل، افزایش پیوند بین الیاف، افزایش نسبی سطح و همگن شدن سطح الیاف در کاغذ شده و باعث کاهش عبور نور از کاغذ و بهبود ماتی می‌شود (Vaysi 2013; Nogi, 2009). نتایج نشان داد که در تمامی تیمارهای انجام شده و به‌ویژه افشاندن نانو کیتوزان و نانوسلولز موجب افزایش محسوس ماتی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد شده است. تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نیز نشان داد که بین میانگین مقادیر ماتی کاغذها در سطح ۱ درصد اختلاف معنی‌داری وجود دارد (شکل ۸).



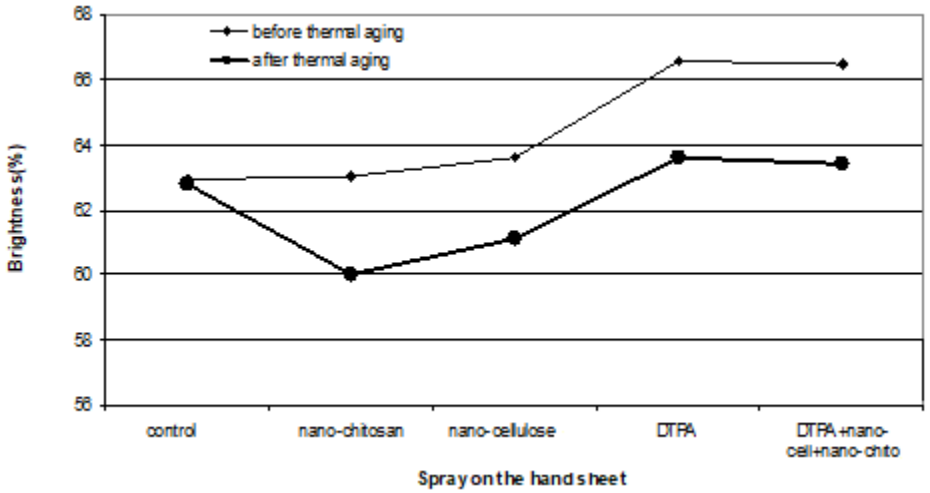
شکل ۸– افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و **DTPA** بر ماتی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (**CMP**)

Figure 8. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the opacity of CMP handsheets

مقایسه برگشت روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذهای CMP طی کهنه‌شدگی حرارتی

نتایج نشان داد که بیشتر تیمارها باعث افزایش مناسب روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP شده است. با افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و DTPA روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP افزایش می‌یابد. در بین تیمارهای مختلف، بیشترین روشنی در کاغذ حاصل اسپری ۰/۵ درصد DTPA و کمترین آن در نمونه شاهد مشاهده شد. با افشاندن همزمان نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP در مقایسه با نمونه شاهد افزایش معنی داری‌تری را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که با افشاندن نانوسلولز روشنی کاغذ حاصل افزایش یافته است. با اعمال کهنه‌شدگی حرارتی کاغذهای دست‌ساز در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد و به‌مدت ۱۵ ساعت، در بیشتر تیمارها، برگشت روشنی مشاهده شد، اما برگشت روشنی در نمونه‌های حاصل از تیمار افشاندن DTPA ۰/۵ درصد و افشاندن همزمان نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA بسیار کمتر و مناسب‌تر از سایر تیمارها می‌باشد. بعد از کهنه‌سازی حرارتی، بیشترین برگشت روشنی نیز در نمونه‌های افشانده شده با نانوکیتوزان

مشاهده شد. نتایج سایر تحقیقات نشان داد که در طی کهنه سازی حرارتی و از صفر تا ۴۰ ساعت، بیشتر ویژگی‌های نوری کاغذ مانند زردی و ضریب جذب نور افزایش و روشنی و سبز رنگی در کاغذ حاصل کاهش می‌یابد. همچنین در بین تیمارهای مختلف و در کهنه‌سازی طولانی‌مدت، افشاندن DTPA اهمیت زیادی در پایداری روشنی کاغذ در برابر تخریب حرارتی داشته است (Vaysi 2021). تجزیه‌وتحلیل آماری داده‌ها نشان داد که بین میانگین روشنی تیمارها در طی کهنه‌شدگی حرارتی و در سطح ۱ درصد تفاوت معنی‌داری وجود دارد (شکل ۹).

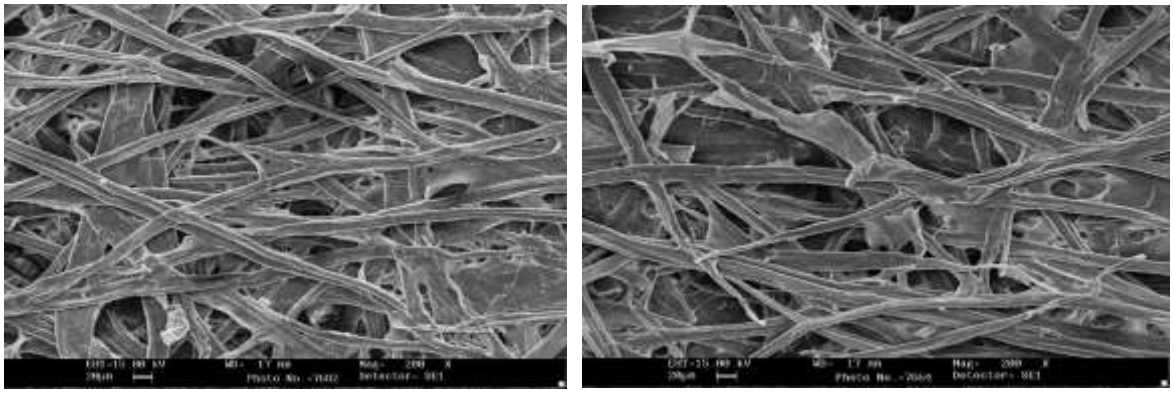


شکل ۹- افشاندن نانوکیتوزان، نانوسلولز و **DTPA** بر برگشت روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ (**CMP**)

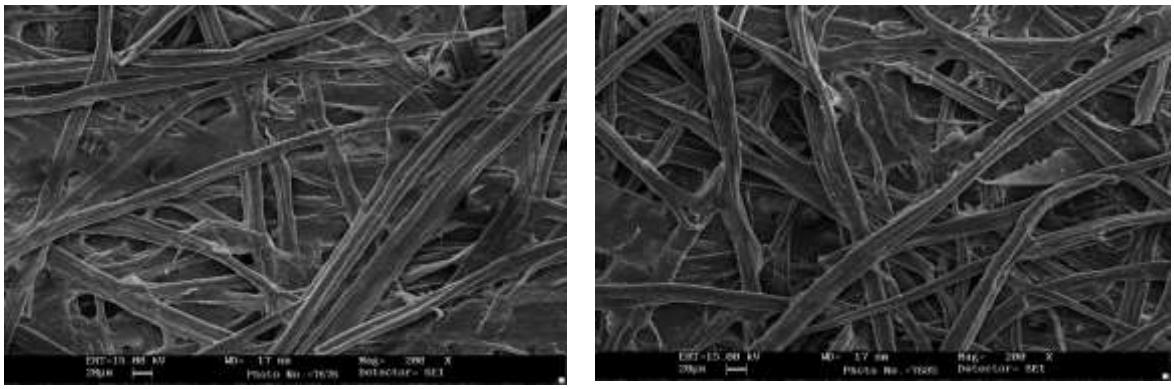
Figure 9. Spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on the brightness reversion of CMP handsheets

مقایسه ویژگی‌های سطحی یا مرفولوژی سطح الیاف خمیرکاغذ CMP

تغییرات عمده در سطح الیاف خمیرکاغذ CMP با افشاندن نانوکیتوزان، DTPA و نانوسلولز و نانوکیتوزان در شکل‌ها به‌وضوح مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۹ ملاحظه می‌گردد، در نمونه‌های افشانده‌شده، نانو کیتوزان (d) و نانوسلولز (e)، پیوندیابی بین الیاف به‌خوبی افزایش یافته است و این می‌تواند حکایت از ویژگی‌های نوری بهتر الیاف کاغذ داشته باشد. این موضوع در تیمار همزمان نانوکیتوزان، DTPA و نانوسلولز (c) نیز مشاهده می‌شود. نتایج ارزیابی ویژگی‌های سطحی الیاف خمیرکاغذ CMP طی افزودن ترکیبات مختلف شامل نانوکیتوزان، DTPA و نانو سلولز و نانوکیتوزان به‌طور مجزا و ترکیبی بیانگر آن است که افشاندن مخلوط نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA، در فضاهای خالی (حفره‌ها) بین الیاف (در مقایسه با (a) در نمونه شاهد و بدون تیمار)، می‌توانند شبیه ژل، با ایجاد پل تقویتی بین الیاف- الیاف، شبکه فیبریلی سطحی (خارجی) در کاغذ ایجاد کرده و ویژگی‌های سطحی و نوری بهتری را از خود نشان دهند. به‌عبارت‌دیگر، افشاندن سطح کاغذهای دست‌ساز با نانو کیتوزان و نانوسلولز، باعث توسعه سطح پیوندیافته بین الیاف در شبکه کاغذ شده و با افزایش تراکم و فشردگی سطحی الیاف، فضای خالی و خلل‌وفرج کاغذ را کاهش دهد، همین ویژگی‌ها می‌تواند در فشردگی سطحی شبکه الیاف، انعکاس بهتر نور و بهبود ویژگی‌های نوری مؤثر واقع شود (Vaysi *et al.*, 2021; Rudi 2018) (شکل ۱۰).

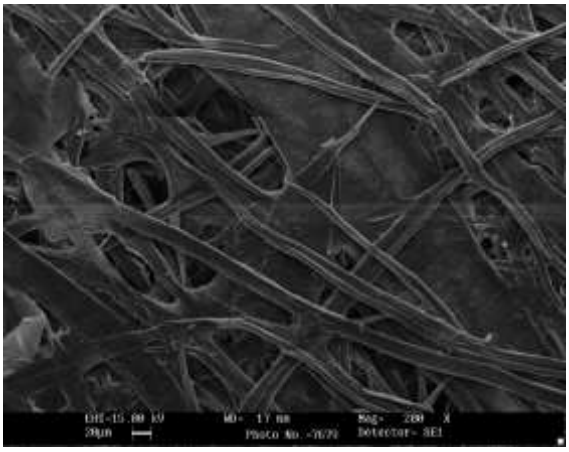


Spray of DTPA DTPA b Control a



Spray of nano-Chitosan d DTPA C

Spray of nano-Chitosan+ nano-cellulose+ DTPA



Spray of nano-cellulose e

شکل ۱۰- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (**SEM**) در کاغذ حاصل از خمیرکاغذ **CMP** با اسپری نانوسلولز، نانوکیتوزان و **DTPA** بر آنها

Figure 10**. The SEM of CMP handsheets with the spray of nano-chitosan, nano-cellulose and DTPA on those**

بحث

این تحقیق با هدف افشاندن DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان بر ویژگی‌های نوری خمیرکاغذ (CMP) انجام شد. نتایج این پژوهش نشان داد که با افشاندن DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان روشنی، زردی، سبزرنگی، فاکتور *L و ماتی افزایش و فاکتور*a در کاغذ حاصل روند کاهشی نشان داده است، در این حالت مناسب‌ترین ویژگی‌ها در کاغذ حاصل از افزودن افشاندن DTPA و در تیمار افشاندن همزمان DTPA، نانوسلولز و نانوکیتوزان به خمیرکاغذ CMP مشاهده گردید. با افشاندن نانوسلولز بر روی نمونه‌های آزمونی بیشتر ویژگی‌های نوری به‌جز زردی کاغذ حاصل بهبود قابل‌ملاحظه‌ای از خود نشان داده است. در این ارتباط، نانو الیاف سلولزی به‌دلیل سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بین الیاف ویژگی‌های کاغذ را افزایش می‌دهد (Li *et al.*, 2004; Kassmani *et al.*, 2019). همچنین با افشاندن DTPA به‌صورت جداگانه و همزمان با نانوسلولز و نانوکیتوزان بر روی کاغذهای دست‌ساز باعث افزایش و بهبود تمامی ویژگی‌های نوری به‌صورت معنی‌داری شده است که می‌توان آن را به‌عنوان تیمار برتر انتخاب و معرفی کرد؛ بنابراین، افزودن نانوکیتوزان منجر به ایجاد شارژ یونی در سطح الیاف (بار کاتیونی) خواهد شد که در مرحله بعد با افزودن نانو الیاف سلولز (با بار آنیونی) آن را جذب خواهد کرد (Hadilam *et al.*, 2013; Wagberg *et al.*, 2002). در اثر افشاندن DTPA بر روی کاغذهای دست‌ساز، روشنی، ماتی و سبز رنگی افزایش و ضریب جذب و نسبت K/S کاهش می‌یابد. چون پدیده تغییر رنگ در کاغذ پدیده‌ای سطحی است و یون‌های فلزی موجود در کاغذ دوباره فعال می‌شوند. افشاندن DTPA بر سطح کاغذ، می‌تواند به میزان زیادی اثر منفی یون‌های فلزی را مرتفع کند و پایداری روشنی در کاغذ حاصل را افزایش دهد (Vaysi *et al.*, 2021; Andrady 1995). در این ارتباط، پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به دلیل چگالی بار مثبت زیاد و اتصال با الیاف سلولزی، موجب افزایش و بهبود ویژگی‌های کاغذ می‌شوند (Ashoori *et al.*, 2005; Steckel *et al.*, 2003). به‌عبارت‌دیگر، با توجه به موقعیت کربن در ساختار سلولز و با حذف یک OH در حلقه گلوکوپیرانوزی سلولز و Hآمین در موقعیت کربن C_2 کیتوزان، یک پیوند آمینی با ماهیت کووالانسی تشکیل شده و یک مولکول آب از محیط واکنش خارج می‌شود. همچنین N با رادیکال آزاد و بار مثبت خود شرایط تشکیل پیوند یونی با بارهای منفی الیاف سلولزی و سایر بارهای منفی موجود سطح در کاغذ را دارد (Vaysi *et al.*, 2020; Pourkarim Dodangeh 2016). نتایج ارزیابی برگشت درجه روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ CMP نشان داد که بیشتر تیمارها منجر به کاهش نسبی برگشت درجه روشنی کاغذ شده است. در میان تیمارهای مختلف انجام شده، کمترین مقادیر برگشت درجه روشنی در کاغذ حاصل از افشاندن DTPA ۰/۵ درصد و بیشترین آن با افشاندن نانوکیتوزان به خمیرکاغذ CMP به‌دست آمد. نتایج ارزیابی و مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های آزمونی نشان داد که افشاندن نانوسلولز، نانوکیتوزان و DTPA در سطح کاغذ می‌تواند در فضاهای خالی (حفره‌ها) بین الیاف شبیه ژل، با ایجاد پل تقویتی بین الیاف–الیاف، شبکه فیبریلی سطحی (خارجی) را در کاغذ ایجاد کرده و باعث توسعه سطح پیوندیافته بین الیاف در شبکه کاغذ شده و تراکم و فشردگی سطحی الیاف در کاغذ را افزایش و فضای خالی و خلل‌وفرج را کاهش دهد. همین ویژگی‌ها می‌تواند در فشردگی و همگنی سطحی شبکه الیاف، انعکاس بهتر نور و در بهبود ویژگی‌های سطحی و نوری کاغذ مؤثر واقع شود (Vaysi *et al.*, 2021; Rudi 2018). در این ارتباط، گروه‌های آمینی کیتوزان قابلیت و توانایی ایجاد اتصال یونی و کووالانسی با سطح الیاف سلولزی به‌ویژه در الیاف با اصلاح سطحی را داشته، ازاین‌رو دارای گروه‌های عاملی بیشتری هستند. ازآنجایی‌که کیتوزان ساختار شبیه به سلولز دارد، می‌تواند پیوند خوبی با سطح الیاف سلولزی داشته باشد و طیف وسیعی از پیوندهای متفاوت را با آن ایجاد کند (Nada *et al.*, 2005).

منابع مورد استفاده

-Abdulkhani, A., Mirshokraie, S.A., Enayati, A.A. and Latibari, A.J., 2005. Evaluation of mechanical and optical properties of modified bagasse chemi-mechanical pulp through acetylation in liquid phase, Iranian Polymer Journal, 14(11), 982-988.

-Aliniyay Lakani, S., Afra, E. and Yousefi, H., 2016. Studying the effect of pulp refining and paper pressing and using nano-fibrillated cellulose to improve the CMP pulp properties, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 31(2), 224-236. (in Persian).

-Asadi, F., Nazarnezhad, N. and Asadpour Attoeii, Gh., 2016. Preparation of nano-cellulose from cladophora, fibrous algae, and utilizing at the product to improve the strength properties of CMP pulp, Iranian Journal of Wood and Paper science Research, 31(4), 695-702.

-Ashoori, A.Z., Harun, J., Zin, W.M., Raverty, W.D. and Nor, M., 2005. Effect of chitosan addition on the surface properties of kenaf (Hibiscus cannabinus) paper, Iranian Polymer Journal, 14(9), 807-814.

-ASTM D-15, 2015. Standard practice for calculating yellowness and whiteness indices from instrumentally measured color coordinates, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.

-Andrady, A.L. and Searle, N.D., 1995. Photo-yellowing of mechanical pulps; Part 2: Activation spectra for light-induced yellowing of newsprint paper by polychromatic radiation. TAPPI J, 78: 131-138.

-Ghasemian, A. and Ghaffari, M., 2019. The investigation of the spraying of cellulose nanofibers (CNF) and Nano chitosan on the properties writing & printing (W&P) Paper, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 10(2), 249-260.

-Glittenberg, D., 1993. Starch alternatives for improved strength, retention and sizing, TAPPI Journal, 79(11), 215-219.

-Hadilam, M., Afra, E. and Yousefi, H., 2013. Effect of cellulose nano-fibers on the properties of bagasse paper, Journal of Forest and Wood Products, 66(3), 351-366. DOI: 10.22059 / JFWP.2013.36119

-Henriksson, M., Berglund, L.A., Laksson, P., Lindström, T. and Nishino, T., 2008. Cellulose nano-paper structures of high toughness, Biomacromolecules, 9(6), 1579-1585. DOI: 10.1021/bm800038n

- Kasmani, J. and Samariha, A., 2019. Effect of nano-cellulose on the improvement of the properties of paper newspaper produced from chemi-mechanical pulping, BioResources 14(4), 8935-8949. DOI: 10.15376/biores.14.4.8935-8949

-Luiss, A.J. and Jackson, C., 2002. Textbook of Pulping Technology, McGraw-Hill, New York, NY.

-Li, H., Du, Y. and Xu, Y., 2004. Interaction of cationized chitiosan with components in a chemical pulp suspension, carbohydrate polymers journal, 58, 205-214.

-Nicu, R., Bobu, E. and Desbrieres, J., 2010. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end papermaking system, Cellulose Chemistry and Technology Journal, 42(1-2), 105-111.

-Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, N.A. and Yano, H., 2009. Optically transparent nano-fiber paper, Advanced Materials, 21(16), 1595-1598. DOI: 10.1002/adma.200803174

-Nazrnezhad, N., Orand, M. and Resalati, H., 2023. The effect of chitosan coating on the strength and barrier properties of liner paper, Iranian Journal of Wood and Paper Science and Technology, 38(1), 37-47.

-Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H. Rudi, H. and Ramzani, O., 2016. Performance of nano fibrillated cellulose(NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled and paper properties of old corrugated containers, Iranian Journal of Wood and Paper Science Industries 7(2), 297-309.

-Rahmaninia, M., Rohi, M., Ramezani, O. and Zabihzadeh, S.M., 2015. The effect of pulp suspension pH on the performance of chitosan-nanobentonite as a dry strength Fadditive in hardwood CMP pulp, Journal of Forest and Wood Products, 68(2), 347-357. DOI: 10.22059/JFWP.2015.54836

-Steckel, H. and Mindermann-Nogly, F., 2003. Production of chitosan pellets by extrusion/ spheronization, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 57(1), 107-114. DOI: 10.1016/S0939-6411(03)00156-5

-Tajik, M., 2015. Using of nano-cellulose, polyacrylamide and cationic starch in internal H-bond reinforced of bagasse printing Paper, Master's Thesis, Shahid-Behesti University, Tehran, Iran, (in Persian).

-TAPPI, 2009. TAPPI Standards, Technical Information Papers, and Useful Methods, TAPPI Press, Atlanta, GA, USA.

-Javid, E., Azadfallah, M. and Hamzeh, Y., 2022. The effect of incorporating cellulose and chitosan nano-fibers into pigment coating formulation on the physical and mechanical properties of test liner, Iranian Journal of Wood and Paper Science Industries, 13(2), 133-145.

-Rudi, H., Jalali Torshizi, H., Atun, D. and Jafari Petroudy, S.R., 2018. Effect of applying nanofibers on the properties of multiply paper made from recycled fibers, Iranian Journal of Wood and Paper Science Industries, 9(3), 395-369.

-Vaysi, R. and Yossofi Golordi, Y., 2020. Effect of nano-fibrillated cellulose and chitosan bio-polymeric system on the optical and mechanical properties of chemi-mechanical pulp (CMP), Iranian Journal of Wood, Paper Sci., and Technology 35(1), 61-75.

-Vaysi, R. and Ebadi, S.E., 2021. Thermal yellowing of hornbeam chemi-mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide and sodium dithionite, BioResources 16, 7635-7647.

-Vaysi, R. and Kord, B., 2013. The effects of H_2O_2 bleaching and DTPA spraying on the brightness stability of hornbeam CMP pulp following accelerated irradiation aging, BioResources, 8(2), 1909-1917. DOI: 10.15376/biores.8.2.1909-1917

-Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., 2002. Engineering of fiber surface properties by application of polyelectrolyte multilayer concept. Part 1. Modification of paper strength, Journal of Pulp and Paper Science, 28(7), 222-228.

-Yoon, S.-Y. and Deng, Y., 2006. Clay-starch composites and their application in papermaking, Journal of Applied Polymer Science, 100(2), 1032-1038. DOI: 10.1002/app.23007

-Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G. and Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of all-cellulose nanocomposite from cellulose microfibers using ionic liquid-based nanowelding, Biomacromolecules, 12(11), 4080-4085. DOI: 10.1021/bm201147a