

## بررسی تأثیر پالایش و پرس کاغذ در استفاده از سلولز نانو فیبریله شده به منظور بهبود ویژگی‌های خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی CMP

صهبا علی‌نیا<sup>۱\*</sup>، الیاس افرا<sup>۲</sup> و حسین یوسفی<sup>۳</sup>

\* نویسنده مسئول، دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج

پست الکترونیک: [aliniyahba@yahoo.com](mailto:aliniyahba@yahoo.com)

۲- استادیار، گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- استادیار، گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۴

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۴

### چکیده

در این پژوهش سلولز نانو فیبریله شده به‌عنوان یک نانو ماده تقویت‌کننده زیست‌تخریب‌پذیر که اخیراً توجه زیادی از محققان و تولیدکنندگان کاغذ را به خود جلب کرده، با درصد‌های مختلف ۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ درصد به خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی مورد استفاده در ساخت مقوای روکش در دو سطح مختلف درجه روانی اضافه شد. همچنین تأثیر پرس تر به‌عنوان یکی از مهمترین عوامل فرایندی مؤثر بر ویژگی‌های خمیر کاغذ تقویت‌شده با سلولز نانو فیبریله شده، در دو سطح فشار پرس ۳ و ۶ بار مورد بررسی قرار گرفت. در پایان خواص فیزیکی، ممانعتی و مقاومتی کاغذهای حاصل مطابق با استانداردهای تاپی اندازه‌گیری شدند. با افزودن نانوفیبریل‌های سلولزی بهبود قابل توجه خواص کششی و مقاومت به عبور هوای خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی CMP مشاهده شده و روند افزایشی بهبود این خواص با افزایش فشار پرس تر از جمله دستاوردهای مهم این تحقیق به‌شمار می‌رود.

واژه‌های کلیدی: سلولز نانوفیبریله شده، خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی، پرس تر، ویژگی‌های کاغذ.

### مقدمه

و مواد افزودنی غیر فیبری مانند پرکننده‌ها، عوامل آهاردهی درونی و چسب‌های ویژه خمیرکوب از جمله پلیمرهای طبیعی و مصنوعی اشاره کرد (Manninen et al., 2011, Madani, et al., 2011). علاوه بر این، برای ایجاد خواص ممانعتی از فناوری‌های مختلفی مانند آهار سطحی و اندود استفاده می‌شود. همین‌طور نیاز به پالایش این نوع از خمیر کاغذها با هدف بهبود سطح ویژه پیوند را نیز باید متذکر شد که خود نیازمند مصرف زیاد انرژی است. درعین حال تولیدکنندگان کاغذ با چالش‌هایی مانند ماندگاری و زیست‌تخریب‌پذیری

فرایند خمیر کاغذسازی به روش شیمیایی - مکانیکی برای تولید خمیر کاغذ مناسب و پربازده از پهن‌برگان توسعه یافته است. این فراورده به‌تنهایی و بدون تیمار با مواد مختلف استحکام لازم و قابلیت نفوذپذیری به هوا و رطوبت مناسبی ندارد. به همین دلیل تلاش‌های زیادی به‌منظور بهبود خواص فیزیکی، مقاومتی و ممانعتی محصولات این فرایند مثل کاغذهای بسته‌بندی انجام شده که از جمله آنها می‌توان به افزودن مواد افزودنی فیبری مانند الیاف نرمه حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی

تحقیقات نشان داده که افزودن سلولز نانوفیبره شده به سوسپانسیون خمیرکاغذ موجب بهبود خواص فیزیکی (Ahola *et al.*, 2008, Eriksen *et al.*, 2008) (Fukuzumi *et al.*, 2009, Syverud and Stenius, 2009, ) (Yousefi *et al.*, 2013) و مقاومتی (Henriksson *et al.*, 2008b, Zimmermann *et al.*, 2010, Afra, *et al.*, 2013, Yousefi *et al.*, 2013) کاغذ می‌گردد. در نانوفیبره‌های سلولزی به دلیل زیاد بودن نسبت سطح به حجم، تعداد گروه‌های هیدروکسیل قرار گرفته در سطح برای تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه‌های هیدروکسیل مجاور بیشتر شده و به دلیل داشتن نسبت منظر زیاد، درهم‌رفتگی نانوفیبرها و تعداد نقاط اتصال آنها به یکدیگر بیشتر می‌شود. در واقع تعداد بیشتری از نانوفیبرها به همدیگر متصل می‌شوند، از این رو یک شبکه نانوفیبری بسیار مستحکم به وجود می‌آید (Afra *et al.*, 2013, Yousefi *et al.*, 2013).

در صنایع چوب و کاغذ مازندران به‌عنوان بزرگ‌ترین تولیدکننده کاغذ در ایران، از خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی رنگ‌بری نشده برای تولید مقوای روکش بسته‌بندی استفاده می‌شود. در مقوای روکش ویژگی‌های مقاومتی و ممانعتی برای افزایش حفظ و ماندگاری کالای درونی آن حائز بیشترین اهمیت هستند، از این رو بنا شد در این تحقیق از نانو ساختارهای سلولزی (سلولز نانوفیبره شده) دوستانه محیط زیست به‌عنوان یک ماده افزودنی تقویت‌کننده به خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی رنگ‌بری نشده صنایع چوب و کاغذ مازندران استفاده شود. در عمده تحقیقات گذشته تمرکز بیشتر بر روی تولید این نانو ذرات و روش بکارگیری آن در کامپوزیت‌ها و کاغذ بوده است. از طرف دیگر، اساس بکارگیری نانوسلولز، توسعه سطح پیوند بین لیفی در کاغذ بوده و با هدف بهبود ویژگی‌های کاغذ انجام می‌شود. از این رو هدف اصلی این تحقیق تولید سلولز نانوفیبره شده و تأثیر آن بر بهبود ویژگی‌های کاغذ و همچنین بررسی عوامل فرایندی مؤثر در توسعه سطح پیوند بین لیفی (پالایش خمیرکاغذ و پرس تر کاغذ) و نحوه برهم‌کنش تغییرات این عوامل در حضور سلولز نانوفیبره شده است.

مواد افزودنی، نحوه بهینه شکل‌گیری و آب‌گیری خمیرکاغذ در ازای بهبود خواص مقاومتی و ممانعتی مواجه هستند (Henriksson *et al.*, 2008b, Manninen *et al.*, 2011, ) (Madani *et al.*, 2011). سلولز از جمله موادی است که هم سبب بهبود ویژگی‌های محصول شده و هم باعث کاهش قیمت آن می‌شود. البته تا به حال به سلولز بیشتر از جنبه محاسن هزینه‌ای آن نگاه می‌شد، اما طی سال‌های اخیر با مورد توجه قرار دادن مقاومت ویژه زیاد نانو الیاف سلولزی محصولاتی ساخته شد که خواص مقاومتی آنها به‌طور چشمگیری افزایش یافتند. تولید نانوفیبر سلولز و کاربرد آن در کامپوزیت‌ها و کاغذ به‌عنوان پرکننده و تقویت‌کننده به دلیل افزایش مقاومت و سفتی به همراه مصرف کمتر انرژی پالایش، قابلیت بازگشت به طبیعت و تجدیدپذیری محصول توجه زیادی را به خود جلب کرده است (Siro and Plackett, 2010). موارد دیگر کاربرد نانو سلولز عبارتند از: (۱) استفاده از آنها در قرص‌های دارویی به‌عنوان اتصال‌دهنده، سازگار کننده و حامل مواد دارویی با دزهای پایین، (۲) ساخت ماسک‌های طبی پوست، (۳) تغلیظ محصولات غذایی، (۴) فیلم‌های نفوذناپذیر به مایعات و گازهای مورد استفاده در صنعت بسته‌بندی، (۵) باتری‌های لیتیومی و خازن‌های ذخیره انرژی الکتریکی، (۶) ساخت زیست مواد مورد استفاده در علوم پزشکی و مهندسی ترمیم و تولید بافت، (۷) استفاده از نانو کریستال سلولز آغشته به دی‌اکسید تیتانیوم در سلول‌های خورشیدی و فیلترها، (۸) از آنجایی که نانو سلولز عاری از کلر است، از این رو به‌عنوان یک ماده افزودنی به مواد غذایی نیز قابل استفاده است (Kamel, 2007).

اگر سوسپانسیون خمیرکاغذ چوب تحت فرایندهایی مانند همگن‌سازی و آسیاب دیسکی قرار گیرند، میکروفیبریل‌هایی با نسبت منظر زیاد و با قطر ۱۰۰-۱۰ نانومتر با طولی در ابعاد میکرومتر یا کوچک‌تر تولید می‌شوند (Henriksson, 2008a, Afra *et al.*, 2013, Yousefi *et al.*, 2013) نانوذرات سلولز میکرو فیبره شده با توجه به منشأ سلولز در اصل دارای قطر ۲۰-۳ نانومتر و طول بیشتر از ۱ میکرومتر می‌باشند (Ahola *et al.*, 2008, Wegberg *et al.*, 2008).

## مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی رنگ‌بری نشده حاوی ۷۰ درصد مخلوط کاتین و گرده‌بینه با کیفیت خوب (۷۵ درصد مرمز، ۲۵ درصد راش)، ۱۵-۵ درصد الیاف بلند رنگ‌بری - نشده و ۱۵-۵ درصد الیاف بازیافتی و تست لاینر از صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. سلولز نانو فیبریله شده از طریق فرایند آسیاب کردن دیسکی از شرکت نانو نوین پلیمر ایران با میانگین قطر الیاف  $11 \pm 28$  نانومتر تهیه شد. در این تحقیق، به منظور ساخت کاغذهای دست‌ساز از روش ارائه شده در تحقیقات مشابه قبلی استفاده شد (Henriksson, 2008a, Yousefi *et al.*, 2010 and 2011a). بر این اساس سوسپانسیون‌های الیاف با غلظت ۰/۲ درصد برای تولید کاغذ با وزن پایه کل  $1 \pm 80$  گرم بر مترمربع تهیه شدند. به این منظور با توجه به میزان غلظت سوسپانسیون، قطر کاغذ نهایی (۹ سانتی‌متر) و وزن پایه آن، برابر ۰/۵ گرم خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی خشک با درجه روانی CSF ۴۰۰ به عنوان نمونه شاهد بر روی همزن مغناطیسی در دمای اتاق همزنی شد. پس از آن سوسپانسیون حاصل داخل قیف بوختر چینی (با قطر ۹ سانتی‌متر) ریخته شد که در بردارنده ۲ نوع صافی ۱- کاغذ صافی معمولی در زیر و ۲- صافی غشایی با قطر منافذ ۰/۲ میکرومتر بر روی کاغذ صافی بود. سپس سوسپانسیون خمیر از طریق مکش حاصل از پمپ خلأ آب‌گیری شد. نمونه‌ها به صورت مجزا در دستگاه پرس تر قرار داده شدند و با تنظیم فشار پرس در دو سطح ۳ و ۶ بار پرس شدند. در نهایت نمونه‌های ساخته شده در آن (۱۰۰ درجه سانتی‌گراد) خشک شدند. متغیرهای به کار گرفته شده در این تحقیق به ترتیب عبارتند از: ۱) تولید کاغذهای دست‌ساز در دو سطح درجه روانی CSF ۲۵۰ و CSF ۴۰۰ (۲) درصد‌های مختلف وزنی سلولز نانوفیبریله شده افزوده شده به کاغذ شامل ۰، ۵، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ درصد و ۳) بکارگیری پرس تر در دو سطح ۳ و ۶ بار.

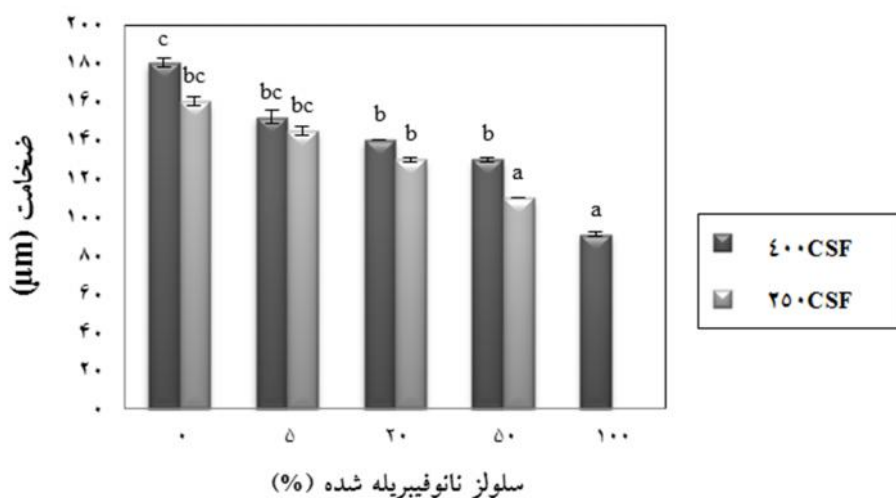
نمونه‌ها پس از خارج‌سازی از آن به مدت چند دقیقه داخل دسیکاتور قرار گرفتند. در نهایت کاغذها به منظور انجام آزمون‌های فیزیکی و مقاومتی به کارخانه صنایع چوب و کاغذ ایران (چوکا) منتقل و در شرایط استاندارد ۹۳-۹۳ om-۴۰۲ آئین‌نامه تاپی در دمای  $1 \pm 23$  درجه سانتی‌گراد و رطوبت نسبی  $2 \pm 50$  درصد قرار گرفتند. اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذهای دست‌ساز طبق استانداردهای مربوط به آئین‌نامه تاپی بدین ترتیب انجام شد؛ وزن پایه: استاندارد شماره ۰۲-om-۴۱۰، ضخامت: استاندارد شماره ۰۵-om-۴۱۱، دانسیته ظاهری: از تقسیم ضخامت بر وزن پایه، قابلیت نفوذپذیری به هوا: استاندارد شماره ۰۲-om-۴۶۰، مقاومت کششی: استاندارد شماره ۰۱-om-۴۹۴، مقاومت به پارگی: استاندارد شماره ۰۴-om-۴۱۴. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از مقایسه و گروه‌بندی میانگین‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

در نهایت برخی از نمونه‌ها، تحت خلأ خشک و با طلا اندود شده، سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع گسیل میدان (FE-SEM، شرکت هییتاچی، ژاپن) در ولتاژ تسریع شده ۱۵ کیلوولت مشاهده شدند.

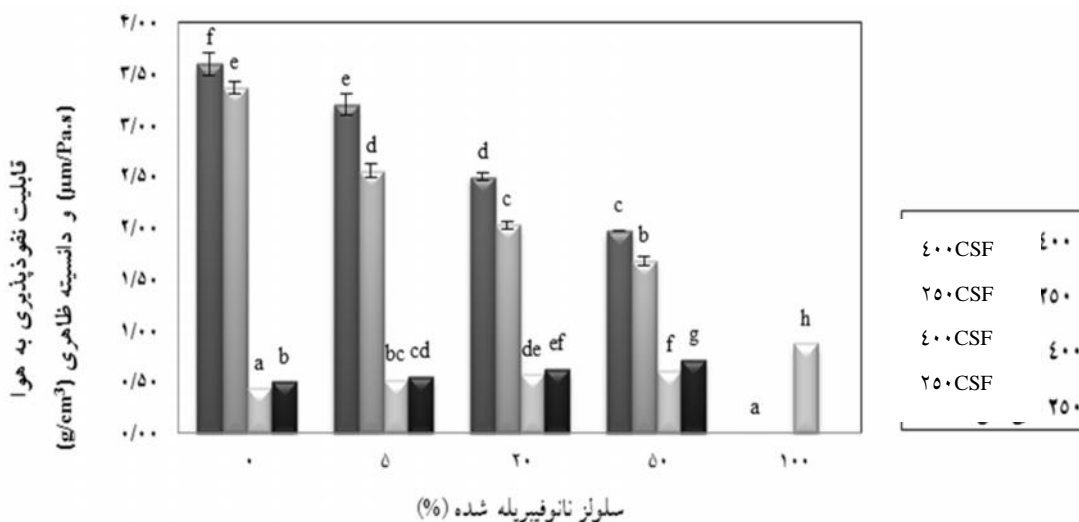
## نتایج

### ویژگی‌های فیزیکی و ممانعتی

شکل‌های ۱ و ۲ نتایج حاصل از افزودن سلولز نانو- فیبریله شده بر ضخامت، دانسیته ظاهری و قابلیت نفوذپذیری به هوای کاغذهای حاصل را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، با افزایش مصرف سلولز نانوفیبریله شده و میزان پالایش، ضخامت و قابلیت نفوذپذیری به هوا کاهش و دانسیته ظاهری افزایش معنی‌داری پیدا کرده است. به طوری که در سطح مصرف ۱۰۰ درصد سلولز نانوفیبریله- شده نفوذپذیری به هوا به صفر رسید.



شکل ۱- تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر ضخامت کاغذ



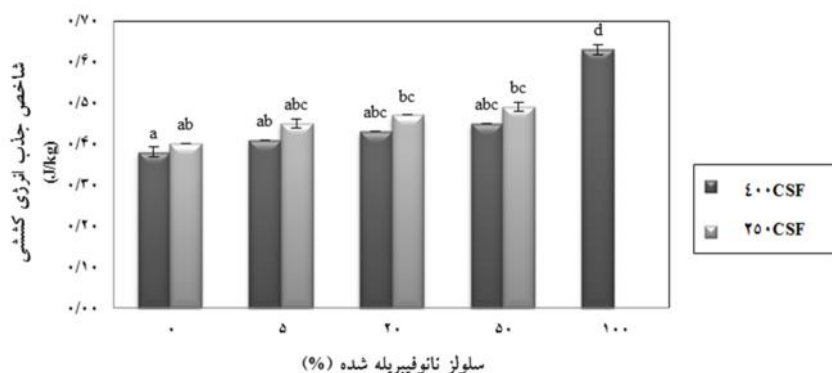
شکل ۲- تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر قابلیت نفوذپذیری به هوا و دانسیته ظاهری کاغذ

جدول ۱- آزمون تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر ویژگی‌های فیزیکی و ممانعتی کاغذ

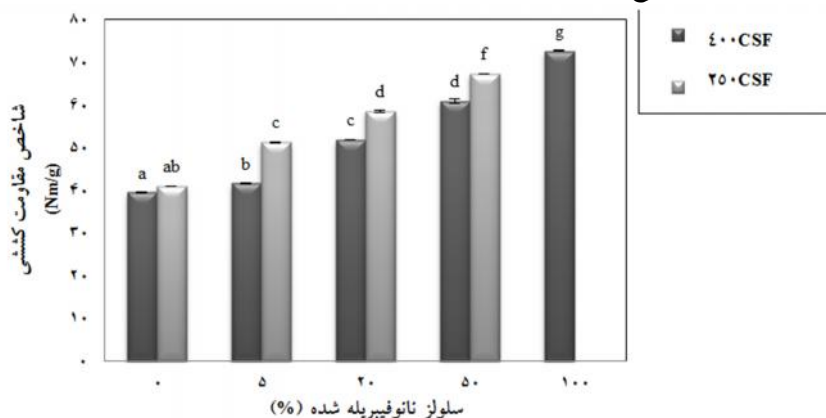
ویژگی	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
ضخامت	بین گروه‌ها	۸	۳۱۶۵/۳۴۳	۸/۷۷۸	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۸	۶۴۹۰/۶۶۷		
	کل	۲۶	۳۱۸۱۳/۴۰۷		
دانسیته ظاهری	بین گروه‌ها	۸	۰/۳۹۸	۷۸/۵۲۷	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۸	۰/۰۱۱		
	کل	۲۶	۰/۴۱۰		
قابلیت نفوذپذیری به هوا	بین گروه‌ها	۸	۲۲/۷۸۲	۲۰۳/۰۸۹	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۸	۰/۲۵۲		
	کل	۲۶	۲۳/۰۳۴		

ویژگی‌های مقاومتی همان‌طور که در شکل ۳ و ۴ مشخص است، افزایش میزان مصرف سلولز نانوفیبریله شده موجب افزایش معنی‌دار خواص کششی و به‌ویژه شاخص مقاومت کششی کاغذ شده است. به‌طوری‌که کاغذ حاصل از ۱۰۰ درصد سلولز نانوفیبریله شده بیشترین مقدار این مقاومت را به خود اختصاص داده است. همچنین خمیر کاغذ با پالایش بیشتر (درجه روانی ml, CSF

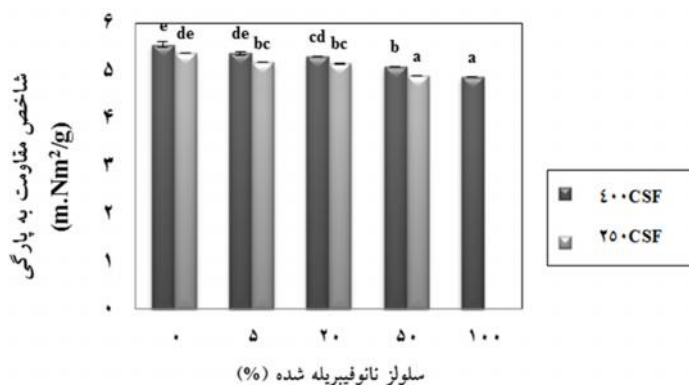
۲۵۰ نسبت به درجه روانی (۴۰۰ ml, CSF) از خواص کششی بهتری برخوردار است. در شکل ۵ مشخص است که مقاومت به پارگی کاغذ با افزایش سطح مصرف سلولز نانوفیبریله شده کاهش اندک، اما معنی‌داری یافته است. از طرفی با افزایش میزان پالایش نیز کاهش معنی‌داری در مقاومت به پارگی در درجه روانی ml, CSF ۲۵۰ دیده می‌شود.



شکل ۳- تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر شاخص جذب انرژی کششی کاغذ



شکل ۴- تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر مقاومت کششی کاغذ



شکل ۵- تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریله شده بر مقاومت به پارگی کاغذ

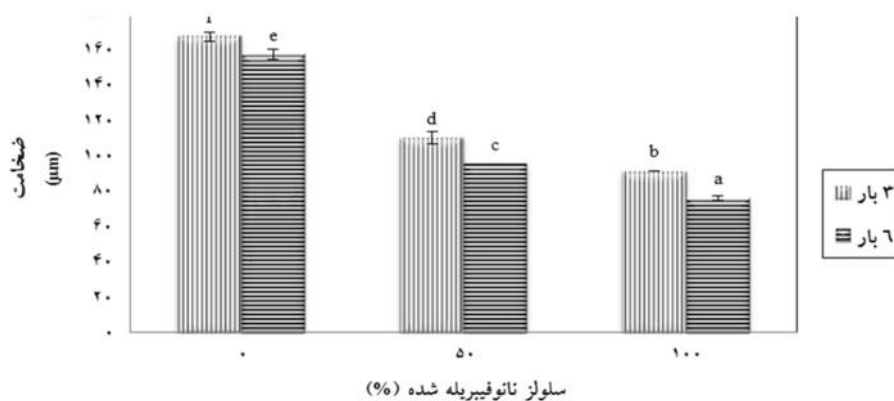
جدول ۲- آزمون تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف سلولز نانوفیبریل شده بر ویژگی های مقاومتی

ویژگی	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
شاخص جذب انرژی کششی	بین گروهها	۸	۰/۰۱۶	۷/۸۳۳	۰/۰۰۰
	داخل گروهها	۱۸	۰/۰۰۲		
	کل	۲۶			
مقاومت کششی	بین گروهها	۸	۴۲۷/۶۱۸	۳۷۸/۶۲۷	۰/۰۰۰
	داخل گروهها	۱۸	۱/۱۲۹		
	کل	۲۶			
مقاومت به پارگی	بین گروهها	۸	۰/۱۵۲	۱۴/۱۸۳	۰/۰۰۰
	داخل گروهها	۱۸	۰/۰۱۱		
	کل	۲۶			

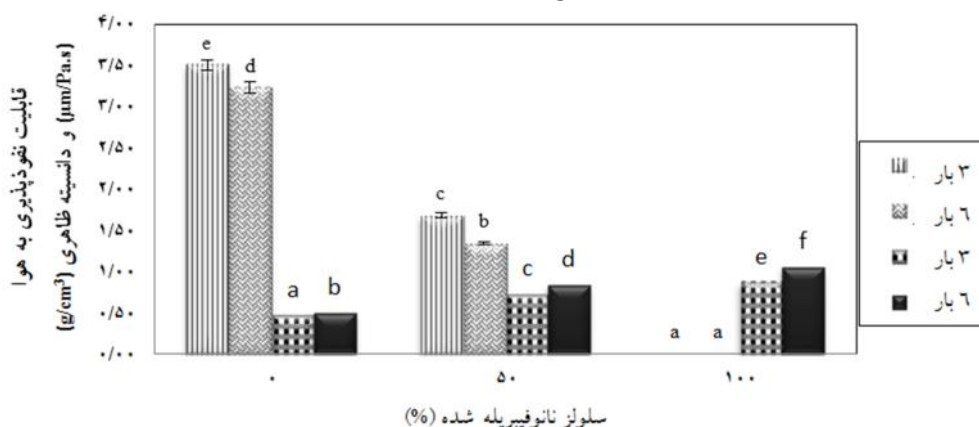
افزایش فشار پرس تر، ضخامت و نفوذپذیری به هوای کاغذ کاهش و دانسیته ظاهری افزایش معنی داری یافته است.

مقایسه تأثیر پرس در کاغذهای حاصل از میکروالیاف و نانوالیاف خواص فیزیکی و ممانعتی

همان طور که در شکل های ۶ و ۷ مشاهده می شود با



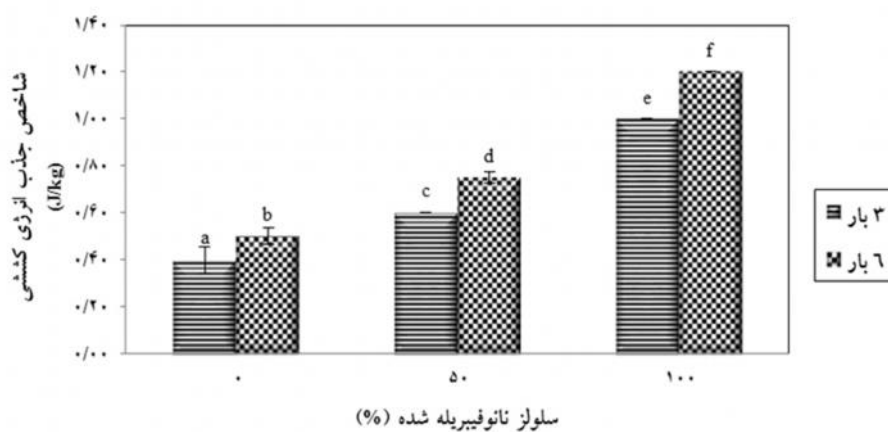
شکل ۶- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر ضخامت



شکل ۷- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر قابلیت نفوذپذیری به هوا و دانسیته ظاهری کاغذ

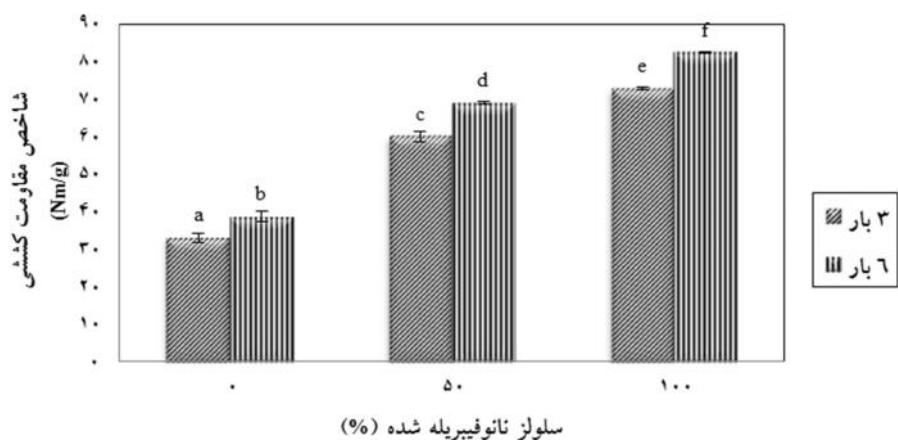
جدول ۳- آزمون تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر ویژگی‌های فیزیکی و ممانعتی کاغذ

ویژگی	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
ضخامت	بین گروه‌ها	۵	۴۱۹۰/۴۰۰	۴۱۹۰/۴۰۰	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۲	۱/۰۰۰		
	کل	۱۷			
دانسیته ظاهری	بین گروه‌ها	۵	۱۴۹/۰	۱۶۷۶/۰۱۲	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۲	۰/۰۰۰		
	کل	۱۷			
قابلیت نفوذپذیری به هوا	بین گروه‌ها	۵	۶/۸۷۴	۳۳۸۰/۷۹۸	۰/۰۰۰
	داخل گروه‌ها	۱۲	۰/۰۰۲		
	کل	۱۷			



شکل ۸- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر شاخص جذب انرژی کششی کاغذ

شکل ۸- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر شاخص جذب انرژی کششی کاغذ

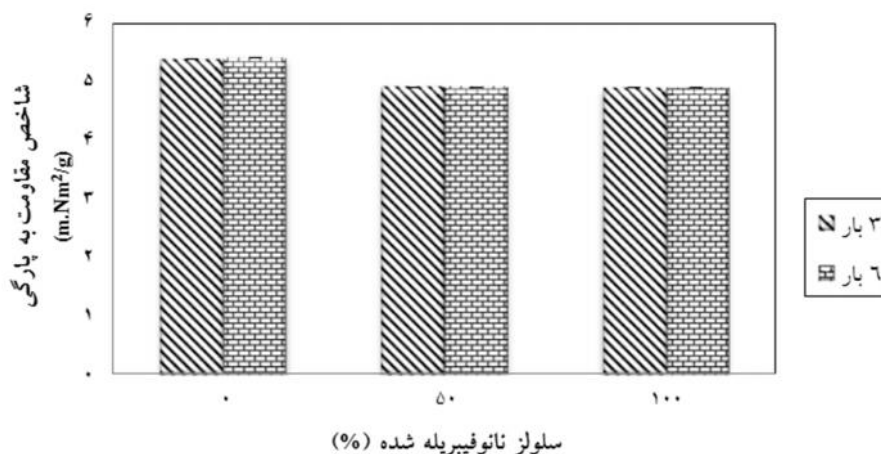


شکل ۹- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر مقاومت کششی کاغذ

خواص مقاومتی

بر اساس شکل ۸ و ۹ افزایش فشار پرس تر موجب بهبود خواص کششی کاغذ شده و نتایج اختلاف معنی داری را از خود نشان داده است. نکته جالب توجه در شکل ۱۰

این است که مقاومت به پارگی کاغذهای حاوی سلولز نانوفیبریله شده در فشار پرس ۶ بار از نظر آماری اختلاف معنی داری با مقدار این پارامتر در فشار پرس ۳ بار ندارد.



شکل ۱۰- تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر مقاومت به پارگی کاغذ

جدول ۴- آزمون تجزیه واریانس تأثیر سطوح مختلف فشار پرس تر بر ویژگی‌های مقاومتی کاغذ

ویژگی	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F محاسبه شده	سطح معنی داری
شاخص بین گروه‌ها	۱/۴۱۶	۵	۰/۲۸۳	۳۰۳/۴۸۲	۰/۰۰۰
جذب انرژی داخل گروه‌ها	۰/۰۱۱	۱۲	۰/۰۰۱		
کششی کل	۱/۴۲۷	۱۷			
مقاومت بین گروه‌ها	۵۹۰۷/۱۲۸	۵	۱۱۸۱/۴۲۶	۴۸۷۸/۵۶۴	۰/۰۰۰
کششی داخل گروه‌ها	۲/۹۰۶	۱۲	۰/۲۴۲		
کششی کل	۵۹۱۰/۰۳۴	۱۷			
مقاومت به بین گروه‌ها	۰/۹۸۱	۵	۰/۱۹۶		
پارگی داخل گروه‌ها	۰/۰۰۰	۱۲	۰/۰۰۰		
پارگی کل	۰/۹۸۱	۱۷			

ریزننگاره‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع گسیل میدان

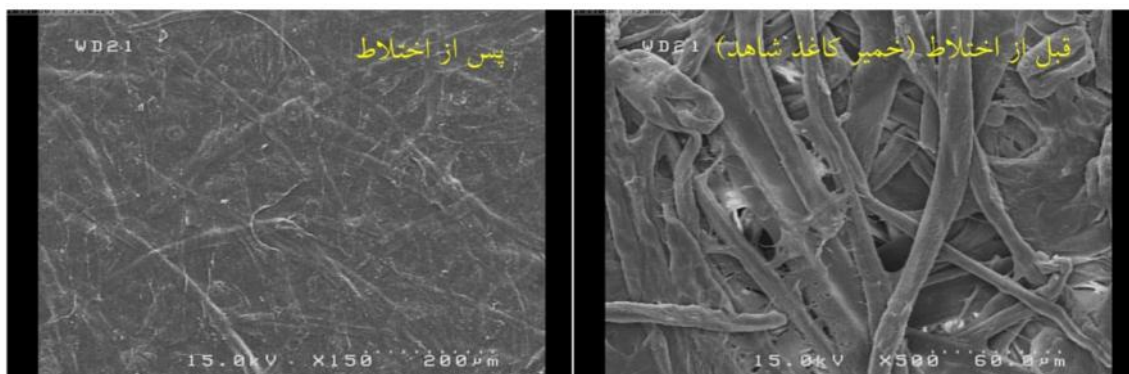
ریزننگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع گسیل میدان از سطح کاغذ حاوی ۵۰ درصد سلولز نانوفیبریله شده و نمونه شاهد (درجه روانی ۲۵۰ ml, CSF) در شکل ۱۱ و از محل پارگی نمونه‌ها در اثر آزمون مقاومت به پارگی در

شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، الیاف ریز و کاملاً فیبریله شده در حالت بعد از اختلاط یک فیلم صاف و همگن و الیاف بلند و قطور در حالت شاهد نایک‌نواختی و فضای خالی زیادی را در سطح کاغذ به وجود آورده‌اند. این تصاویر تفاوت نانوالیاف و میکروالیاف را به وضوح نشان می‌دهند. همان-



شکل ۱۳ که از محل پارگی کاغذ شاهد گرفته شده است، الیاف خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی شبکه‌ای غیریکنواخت و نامنظم را به وجود آورده‌اند.

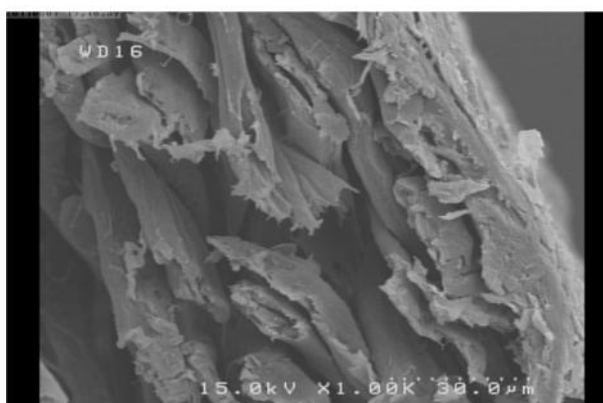
طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود میکروالیاف قطور و بلند خمیر کاغذ شیمیایی مکانیکی در میان شبکه منظم و همگن نانو الیاف سلولز به وضوح قابل رؤیت هستند. در



شکل ۱۱- ریزنگاره الکترونی سطح کاغذ قبل و بعد از اختلاط با ۵۰ درصد سلولز نانوفیبریله شده



شکل ۱۲- ریزنگاره الکترونی سطح شکست پارگی کاغذ حاوی ۵۰ درصد سلولز نانوفیبریله شده



شکل ۱۳- ریزنگاره الکترونی سطح شکست پارگی نمونه شاهد

## بحث

در ارائه دلایل مربوط به خواص فیزیکی و ممانعتی کاغذ می توان از یک طرف به وجود ذرات سلولزی با ابعاد نانو اشاره کرد که قادر به پرکردن خلل و فرج متداول در بین الیاف بوده و هم راستا با افزایش دانسیته و افزایش پیوند بین لیفی موجب تشکیل یک شبکه لیفی متراکم شده است (Lagaron *et al.*, 2004, Henriksson, 2008a, Syverud and Stenius, 2009) از طرف دیگر، عمل پالایش با تغییر ساختار الیاف، انعطاف پذیری و ویژگی های سطحی آن موجب بهبود سطح نسبی پیوند یافته الیاف شده، در نتیجه باعث کاهش ضخامت و نفوذپذیری به هوا و افزایش دانسیته ظاهری کاغذ می شود (Kamg, 2007, Afra *et al.*, 2013) در واقع این بهبود به دلیل اثر مضاعف پالایش بر سلولز نانوفیبریل شده است. نتایج تحقیقات Syverud و Stenius (۲۰۰۹) و Manninen و همکاران (۲۰۱۱) نیز نشان داده که با روند داده های این پارامترها در این مطالعه یکسان است.

شایان ذکر است که درگیری فیزیکی زیاد بین نانوذرات سلولز با الیاف و سطح ویژه زیاد آنها سبب افزایش تعداد پیوند هیدروژنی و افزایش سطح پیوند بین الیاف شده و خواص کششی را بهبود می بخشد (Henriksson, *et al.*, 2008b) در واقع این نتایج را می توان به توزیع یکنواخت تر تنش به دلیل سطح ویژه زیاد سلولز نانوفیبریل شده، گستردگی شبکه پیوند بین لیفی و افزایش سطح تماس فیبر-فیبر، عملکرد اصلی پالایش یعنی فیبریل شدن داخلی و خارجی الیاف و ایجاد نرمه نسبت داد که منجر به افزایش دسترس پذیری گروه های هیدروکسیل و سطح و تعداد پیوند شده و خواص کششی را بهبود می بخشد (Madani, *et al.*, 2011, Afra *et al.*, 2013) همچنین تحقیقات Syverud و Stenius (۲۰۰۹) نیز نشان داده که با روند داده های مربوط به پارامترهای اندازه گیری شده در این مطالعه همخوانی دارد. با بررسی نتایج مشاهده می شود که نسبت اختلاف خواص کششی در خمیرکاغذ پالایش شده و پالایش نشده در مقایسه آن با همین نسبت در خمیرکاغذهای حاوی سلولز

نانوفیبریل شده کمتر است و این نتیجه مؤید این مسئله است که عمل پالایش و در نتیجه افزایش فیبریلایسیون و دسترس پذیری بیشتر گروه های هیدروکسیل برهم کنش آنها را با ذرات سلولز نانوفیبریل شده بیشتر کرده و این پدیده موجب بهبود مضاعف این مقاومت ها شده است.

در سلولز نانوفیبریل شده، کوتاه شدن شدید الیاف طی عملیات آسیاب کردن موجب افت مقاومت به پارگی و از طرفی افزایش سطح ویژه الیاف شده، در نتیجه سطح پیوند آنها موجب افزایش این مقاومت می شود (Caulfield, 1988) در نهایت نتایج حاصل مؤید این مسئله است که افت مقاومت ناشی از کوتاه شدن شدید الیاف فاکتور غالب بوده و موجب کاهش مقاومت به پارگی شده است (Kang, 2007).

مقایسه تأثیر پرس در کاغذ حاصل از میکروالیاف و نانوالیاف

نانوالیاف به دلیل ابعاد ریز و سطح ویژه نسبتاً زیاد عمدتاً در خلل و فرج شبکه کاغذ بهتر جای می گیرند تا اینکه قابلیت پیوندیابی مناسب با الیاف و میکروالیاف مجاور داشته باشند. پس از پرس بیشتر به دلیل کاهش شدید فواصل بین الیاف، تماس فیزیکی نانوالیاف و الیاف بیشتر شده، در نتیجه پیوندهای هیدروژنی بیشتری تشکیل می شود (در واقع از این توانمندی سطحی نانوالیاف استفاده بیشتری شده) و ضخامت کاهش بیشتری نسبت به کاغذ شاهد می یابد. گفتنی است که افزایش فشار پرس تر سبب افزایش انعطاف پذیری و گسترش سطح تماس فیبرها با هم و ذرات سلولز نانوفیبریل شده، در نتیجه با افزایش سطح پیوند، کاهش خلل و فرج و تراکم بیشتر ساختار کاغذ موج افزایش دانسیته ظاهری و کاهش ضخامت و قابلیت نفوذپذیری به هوا کاغذ (و یا افزایش مقاومت به عبور هوا) می شود (Vainio and Paulapuro, 2007).

به علاوه اینکه افزایش فشار پرس تر منجر به تغییر وضعیت الیاف، گسترش تعداد و سطح پیوند هیدروژنی بین الیاف شده و خواص کششی کاغذ را بهبود می بخشد (2007)

- made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97: 725-730.
- Ahola, S., Salmi, J., Johansson, L.S., Laine, J., and Osterberg, M., 2008, Model films from native cellulose nanofibrils: Preparation, swelling, and surface interactions, *Biomacromolecules*, 9: 1273-1282.
- Caulfield, D.F., Gunderson, D.E., 1988. Paper testing and strength characteristics. TAPPI proceedings of the 1988 paper preservation symposium. Wahsington DC. Atlanta. P. 31-40.
- Eriksen, O., Syverud, K., and Gregersen, O., 2008, The use of micro fibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 23(3): 299-304.
- Fukuzumi, H., Saito, T., Wata, T., Kumamoto, Y., and Isogai, A., 2009, Transparent and high gas barrier films of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation, *Biomacromolecules*, 10: 162-165.
- Henriksson, M., 2008b. Cellulose nanofibril networks and composites; preparation, structures and properties. Doctoral dissertation. KTH Chemical Science and Engineering. Royal institute of technology. SE-100 44 Stockholm, Sweden, 51p.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Laksson, P., Lindstrom, T., and Nishino, T., 2008a, Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*, 9 (6): 1579-85.
- Kamel, S., 2007, Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review, *Polymer Letters*, 1(9): 546-575.
- Kang, T., 2007, Role of external fibrillation in pulp and paper properties. Doctoral dissertation. Department of forest products technology. Helsinki University of Technology. Finland. 41p.
- Lagaron, J.M., Catala, R., Gavara, R., 2004, Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials, *Materials Science and Technology*, 20: 1-7.
- Madani, A., Kiiskinen, H., Olson, J.A., and Martinez, D.M., 2011, Fractionation of micro fibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 26: 745-772.
- Manninen, M., Kajanto, I., Happonen, J., and Paltakari, J., 2011, The effect of micro fibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 26(3): 297-305.
- Siro, I., and Plackett, D., 2010, Micro fibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review, *Cellulose*, 17: 459-494.
- Vainio and Paulapuro, لازم به ذکر است که افزایش فشار پرس تر در مقادیر زیادتر سلولز نانوفیبریل شده تأثیر بیشتری بر بهبود خواص کششی کاغذ داشته است.
- همانطور که نتایج حاصل از خواص کششی و فیزیکی ثابت کرد، افزایش فشار پرس تر موجب بهبود سطح پیوند الیاف می‌گردد. اما از آنجا که افزایش فشار پرس تر تأثیری بر مقاومت ذاتی الیاف نداشته، در نتیجه با تغییر این عامل فرایندی مقاومت به پارگی کاغذ تغییری نکرده است. به‌علاوه با افزایش فشار پرس تر و سطح مصرف سلولز نانوفیبریل شده، مقاومت به پارگی در مقایسه با خمیرکاغذ شاهد کاهش معنی‌داری داشته است؛ به عبارت دیگر گسترش پیوندها در اثر افزایش فشار پرس تر نتوانسته بر کاهش مقاومت ذاتی الیاف تحت فرایند نانوفیبریل شدن فائق آید و منجر به کاهش مقاومت به پارگی شده است.
- با توجه به تصاویر الکترونی گرفته شده از سطح کاغذ قبل و بعد از اختلاط با ۵۰ درصد سلولز نانوفیبریل شده، افزایش سطح پیوند هیدروژنی در نتیجه بهبود ویژگی‌های کششی و مقاومت به عبور هوای کاغذ در اثر افزودن نانوالیاف قابل توجیه می‌باشد (Henriksson, 2008a, Syverud and Stenius, 2009) مشاهدات حاصل از شکل ۱۲ نیز بیانگر آن است که نانوذرات سلولز با سطح ویژه زیاد و گروه‌های هیدروکسیل فراوان توانسته‌اند با برقراری پیوند هیدروژنی فراوان با یکدیگر و با میکروفیبریل‌های خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی قابلیت نفوذپذیری به هوا و غیریکنواختی کاغذ را به مقدار زیادی کاهش و مقاومت‌ها را افزایش دهند. در شکل ۱۳ نیز نواحی تیره زیادی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده فضاهای خالی یا عدم تشکیل پیوند هیدروژنی بین الیاف در اثر فیبریل شدن جزئی و انعطاف‌پذیری محدود الیاف در فرایند پالایش می‌باشد.

### منابع مورد استفاده

- Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M.M., and Nishino, T., 2013. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties

- properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw, *Industrial Crops and Products*, 43: 732-737.
- Yousefi, H., Faezipour, M., Nishino, T., Shakeri, A., and Ebrahimi, G., 2011a, All-cellulose composite and nanocomposite made from partially dissolved micro and nano fibers of canola straw, *Polymer*, 43: 559-564.
- Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., and Shakeri, A., 2011b, Direct fabrication of nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding, *Biomacromolecules*, 12: 4080-4085.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N., and Strub, E., 2010, Properties of nano fibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential, *Carbohydrate Polymers*, 79(4): 1086-1093.
- Syverud, K., and Stenius, P., 2009, Strength and barrier properties of MFC films, *Cellulose*, 16: 75-85.
- Vainio, A., and Paulapuro, H., 2007, The effect of wet pressing and drying on bonding and activation in paper, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 22(4): 403-408.
- Wegberg, L., Decher, G., Norgren, M., Lindstro, M.T., Ankerfors, M., and Axnas, K., 2008, The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, *Langmuir*, 24: 784-795.
- Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A., and Morimone, S., 2010, All-cellulose nanocomposite made from nano fibrillated cellulose fibers, *Advanced Composites Letters*, 19: 190-195.
- Yousefi, H., Faezipour, M., Hedjazi, S., Mousavi, M.M., Azusa, Y., and Heidari, A.H., 2013, Comparative study of paper and nanopaper

## Studying the effect of pulp refining and paper pressing and using nano fibrillated cellulose to improve the CMP pulp properties

S. Aliniyay Lakani<sup>1\*</sup>, E. Afra<sup>2</sup> and H. Yousefi<sup>3</sup>

1\*- Corresponding author, Ph.D., student of Pulp and Paper Industries, Faculty of Natural Resources, Tehran University, Karaj, Iran, Email: aliniasahba@yahoo.com

2- Assistant prof., Department of Pulp and Paper Industries, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

3- Assistant prof., Department of Technology and Engineering of Wood, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan Iran

Received: April, 2015

Accepted: Feb., 2016

### Abstract

In this research, nano fibrillated cellulose, as a reinforcement nano material and environmentally biodegradable material which has recently attracted the attention of most researchers and paper producers, has been added to chemi-mechanical pulp used for manufacturing liner board. Different charges of 5, 20, 50 and 100% and two levels of freeness were selected. Also, the effect of paper wet pressing, one of the most important processing elements on the properties of paper reinforced with nano fibrillated cellulose, in two levels of press pressure (3 and 6 bar), has been investigated. Finally, physical, barrier and strength properties of the papers produced have been measured according to TAPPI test methods. Addition of nano fibrillated cellulose was resulted in improved tensile and air resistance of chemi-mechanical pulp and increasing trend in improving of these properties with increasing press pressure was one of the important achievements of the present research.

**Key words:** Nano fibrillated cellulose, chemi-mechanical pulp, wet press, paper properties.