

اصلاح خمیر کاغذ جوهرزدایی شده (DIP) به وسیله پیوندزنی با کربوکسی متیل سلولز

زهرا غلامی برزکی^۱، محمد آزاد فلاح^{۲*}، سهیلا ایزدیاری^۳ و مهدی روحانی^۴

- ۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران، پست الکترونیک: adfallah@ut.ac.ir
- ۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ۴- استادیار، گروه سلولزی و بسته بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۸ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده

در این پژوهش خمیر کاغذ جوهرزدایی شده (DIP) از طریق وارد کردن گروه‌های باردار در سطح الیاف توسط کربوکسی متیل سلولز (CMC) به منظور تولید کاغذی مقاوم‌تر اصلاح شد. تیمارهای اصلاحی خمیر کاغذ در دمای ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، مدت زمان واکنش ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در حضور الکترولیت کلرید کلسیم انجام شد. سپس زمان آب‌گیری، قابلیت نگهداری آب (WRV)، مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن، ماتی و روشنی خمیر کاغذهای اصلاح شده با CMC اندازه‌گیری و با مقادیر متناظر خمیر کاغذهای تیمار شده با کربوکسی متیل سلولز به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ اصلاح نشده مقایسه شد. نتایج نشان دادند که مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ اصلاح شده با کربوکسی متیل سلولز در مقایسه با خمیر کاغذ اصلاح نشده و تیمار شده با کربوکسی متیل سلولز به صورت افزودنی بهبود یافتند. در حالی که خواص نوری و سرعت آب‌گیری در اثر اصلاح تحت تأثیر قرار نگرفتند. برخلاف انتظار قابلیت نگهداری آب توسط خمیر کاغذ اصلاح شده در مواردی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: خمیر کاغذ جوهرزدایی شده، کربوکسی متیل سلولز، زمان زهکشی، ماندگاری آب، مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن.

مقدمه

اجتناب ناپذیر است (Mirshokraei, 2001). علاوه بر مشکلات یادشده برای وارد کردن انواع کاغذها ارزش قابل ملاحظه‌ای خارج می‌گردد و این ارزش با رشد مصرف و افزایش واردات در سال‌های آینده نیز بیشتر خواهد شد که این روند برای ساختار اقتصادی جامعه مضر می‌باشد. در این راستا صنعت بازیافت کاغذ که از اوایل قرن بیستم به عنوان یکی از مهمترین راهکارهای کاهش بهره‌برداری‌های بی‌رویه از منابع جنگلی در کشورهای توسعه یافته مورد نظر قرار گرفته، می‌تواند در کشور ما نیز

طی چند دهه اخیر استفاده از کاغذهای باطله برای تولید انواع محصولات کاغذی حرکت رو به رشدی داشته و به عنوان یک ضرورت در جهان مطرح گردیده است. به طوری که در بیشتر کشورها به دلیل افزایش مصرف سرانه کاغذ، کمبود فزاینده چوب و منابع سلولزی جنگلی، نیاز به سرمایه‌گذاری برای ایجاد مجتمع‌های جدید چوب و کاغذ و مشکلات زیست محیطی ناشی از این گونه مجتمع‌ها، توسعه صنعت بازیافت الیاف سلولزی از کاغذهای باطله امری

خواص مقاومتی ورق کاغذ بدون تأثیر بر سفتی کاغذ توسعه داده شده است که شامل استفاده از مواد فعال کننده دوقطبی^۱ مثل کربوکسی متیل سلولز^۲ (CMC) می باشد. در این روش CMC در شرایط خاص می تواند به صورت برگشت ناپذیر به الیاف سلولزی متصل شده و دانسیته بار الیاف را افزایش دهد (Ankerfors *et al.*, 2013). با اتصال CMC، به دلیل ظرفیت نگهداری آب در لایه های CMC، ماندگاری^۳ آب (WRV) افزایش می یابد (Laine *et al.*, 2002). با این حال روش های تجربی آزمایشگاهی نشان داده اند که این افزایش ماندگاری آب تأثیری بر میزان آگیری نمی گذارد (Mesic, 2002). از مزیت های دیگر اتصال CMC، کاهش تشکیل دلمه^۴ الیاف به دلیل کاهش اصطکاک بین الیاف است (Yan *et al.*, 2006). با توجه به کمبود منابع الیاف بکر در کشور و در نتیجه توسعه استفاده از الیاف بازیافتی توسط صنایع کاغذسازی، در این تحقیق سعی خواهد شد قابلیت پیوندزنی CMC به خمیر کاغذ بازیافتی جوهرزدایی شده (DIP)، به منظور تولید خمیر کاغذی مقاوم تر و حجیم تر بررسی و مقایسه ای با روش مرسوم استفاده از افزودنی های شیمیایی انجام شود.

مواد و روش ها

در این تحقیق از خمیر کاغذ جوهرزدایی شده (DIP) تهیه شده از شرکت کاغذسازی لطیف استفاده شده است. مشخصات خمیر کاغذ مورد مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

کربوکسی متیل سلولز با درجه استخلاف (DS) ۰/۷۷ تا ۰/۸۵، ویسکوزیته ۱۳۰۰ تا ۱۶۰۰ mPa.s، درجه خلوص ۷۵ تا ۸۰ درصد و pH بین ۶/۵ تا ۸/۵ از شرکت میدسو (ایران) تهیه شد. از کلسیم کلرید با خلوص ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک، سدیم هیدروکسید (سود) گرانیولی با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت مواد شیمیایی دکتر مجللی و اسید کلریدریک ۳۷ درصد آزمایشگاهی استفاده شد.

منشأ خدمات شایانی به منابع طبیعی کشور باشد. با وجود گرایش شدید کشورهای پیشرفته به صنعت بازیافت و پیشرفت های زیاد این صنعت در دهه های اخیر، کاغذ باطله به دلیل اینکه حداقل یکبار مسیر تولید را گذرانده و برای تولید آن انرژی مصرف شده از الیاف بکر متفاوت است. بنابراین کاهش خواص مقاومتی کاغذ های بازیافتی در مقایسه با کاغذ های تولید شده از الیاف بکر به عنوان یک مشکل اساسی در صنعت بازیافت کاغذ خودنمایی می کند و بررسی های تحقیقاتی مختلفی برای یافتن پاسخ مناسب به این مشکل در دنیا انجام شده است. البته کاغذ های حاصل از این خمیر کاغذها دارای مقاومت کمتری نسبت به کاغذ های حاصل از الیاف بکر است؛ زیرا بازیافت متوالی به طور معمول منجر به کاهش میزان فیبریله شدن سطح الیاف بازیافتی و در نتیجه کاهش قابلیت این الیاف برای ایجاد پیوندهای بین لیفی و در نهایت افت خواص مقاومتی کاغذ حاصل می گردد (Klofta & Miler, 1994). به طور سنتی بهبود خواص مقاومتی به وسیله پالایش الیاف یا اضافه کردن افزودنی های شیمیایی محقق می شود که البته هر دو روش اثرهای جانبی نامطلوبی هم دارند. انعطاف پذیری الیاف، واکنشیدگی الیاف و فیبریله شدن سطح الیاف با تشدید پالایش افزایش می یابند. پالایش خمیر کاغذ نیاز به مصرف انرژی داشته و به دلیل واکنشیدگی الیاف منجر به افزایش مقاومت به آگیری در زمان شکل گیری و عملیات پرس می شود (Ankerfors *et al.*, 2013). افزودنی های شیمیایی مقاومت خشک مثل نشاسته یا صمغ های اصلاح شده تأثیری بر انعطاف پذیری الیاف ندارند و از طریق سازوکار افزایش مقاومت ویژه پیوند و با کاهش نقاط تمرکز موضعی تنش در ورق کاغذ موجب افزایش مقاومت کاغذ می شوند (Lindström, *et al.*, 1985 & Lindström, *et al.*, 2005). با وجود این، این روش ها منجر به افزایش سفتی کاغذ می شوند. اخیراً روشی برای بهبود

4-Flocculation
5- Deinked pulp

1- Bipolar activators
2-Carboxy methyl cellulose
3- Water Retention Value

جدول ۱- خصوصیات خمیر کاغذ DIP تهیه شده از شرکت کاغذسازی لطیف

درجه روشنی (%)	CSF (mL)	رطوبت (%)	pH	خمیر کاغذ جوهرزدایی شده
۷۹	۳۵۰	۸۰ <	۶/۵	

طرح ریزی آزمایش‌ها

در این تحقیق عوامل ثابت شامل pH سوسپانسیون خمیر کاغذ در حدود ۸، غلظت الکترولیت (CaCl₂ ۰/۰۱ مولار)، درصد خشکی (غلظت) خمیر کاغذ ۴٪، مقدار CMC اضافه شده (۱٪ وزن خشک خمیر کاغذ) و زمان واکنش (۳ سطح: ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) و دمای واکنش (۳ سطح: ۸۵، ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد) به عنوان عوامل متغیر در نظر گرفته شدند؛ بنابراین آزمایش‌ها در قالب آزمایش فاکتوریل و طرح کاملاً تصادفی (CRD) طراحی شدند.

اصلاح سطح الیاف با روش پیوندزنی با CMC

ابتدا محلول CMC با حل کردن ۲/۵ گرم از پودر خشک CMC در ۲۰۰ سی‌سی آب مقطر دوبار تقطیر با دمای محیط، به روش هم‌زدن با میله شیشه‌ای و بعد هم‌زدن با همزن برقی به مدت ۱۵ ثانیه تهیه شد. عمل پیوندزنی CMC مطابق با روش Ankerfors و همکاران (۲۰۱۳) انجام شد. در این روش درصد خشکی سوسپانسیون خمیر کاغذ با محلول ۱ درصد CaCl₂ در حد ۴ درصد تنظیم شد. عملیات هم‌زدن و حرارت‌دهی تا رسیدن به دمای مطلوب برای اضافه کردن CMC یعنی ۸۰°C ادامه یافت. سپس محلول از پیش تهیه شده CMC به سوسپانسیون اضافه و pH آن توسط سود و در صورت لزوم اسید کلریدریک به میزان حدود ۸ ± ۰/۲ رسانده شد. با انتقال دوباره سوسپانسیون به بن‌ماری و یا دایجستر حرارت‌دهی تا مدت زمان مورد نظر واکنش در حضور الکترولیت ادامه یافت. حرارت‌دهی سوسپانسیون الیاف تا دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد توسط بن‌ماری و دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد داخل دایجستر محقق شد.

آزمون‌ها

اندازه‌گیری میزان ماندگاری آب (WRV)

میزان ماندگاری آب (WRV^۱) نمونه‌های اصلاح شده و نشده طبق استاندارد TAPPI UM 256 اندازه‌گیری و تعیین شد. برای این منظور، خمیر کاغذها را به میزان مشخص برای دستیابی به پدی با گرماژ ۱۴۰۰ گرم بر مترمربع داخل قیف‌های شیشه‌ای با صافی سرامیک با قطر ۱/۵ تا ۱/۷ سانتیمتر ریخته و با استفاده از پمپ خلأ آب اضافی آن خارج شد تا به صورت یک پد دربیاید. سپس قیف حاوی پد داخل کاپ سانتریفیوژ قرار داده شد و به مدت ۳۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور بر دقیقه سانتریفیوژ شد. پس از خارج کردن پد از سانتریفیوژ بلافاصله توزین انجام شد تا با اندازه‌گیری اختلاف وزن پد پس از سانتریفیوژ (W₂) و وزن خشک خمیر کاغذ پس از خشک شدن در آون به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۳ درجه سانتی‌گراد (W₁) میزان آب باقی‌مانده در خمیر کاغذ به دست بیاید. با تقسیم آب باقی‌مانده به وزن خشک خمیر کاغذ، میزان ماندگاری آب نمونه خمیر کاغذ طبق رابطه زیر محاسبه شد.

$$WRV \left(\frac{g}{g} \right) = \frac{W_2 - W_1}{W_1}$$

اندازه‌گیری زمان زهکشی خمیر کاغذ

اندازه‌گیری زمان زهکشی طبق استاندارد TAPPI T 221 CM 99 و با استفاده از ورق‌ساز فرانک انجام شد. برای استانداردسازی داده‌های به دست آمده در شرایط آزمایشی با دمایی غیر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد از فرمول زیر استفاده شد.

$$d_s = \left[\frac{d(60 - k)}{(r - k)} \right] + \left[\frac{1}{v} - 1 \right] (d - 4)$$

کاغذهای دست‌ساز با گراماژ 60 g/m^2 بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه T 205 om-88 تهیه و پس از مشروط‌سازی در شرایط دمایی $23 \pm 1^\circ \text{C}$ و رطوبت نسبی $50 \pm 2\%$ خواص آنها براساس روش‌های مندرج در جدول ۲ تعیین گردید.

در این رابطه d_s میانگین زمان زهکشی در شرایط استاندارد به ثانیه؛ d میزان زمان زهکشی اندازه‌گیری شده به ثانیه؛ t دمای متوسط مخلوط دوغاب داخل سیلندر به درجه سانتی‌گراد؛ x متوسط گراماژ ورق دست‌ساز (بدون رطوبت) V_1 ؛ g/m^2 ویسکوزیته آب در دمای t (mPa.s) می‌باشد.

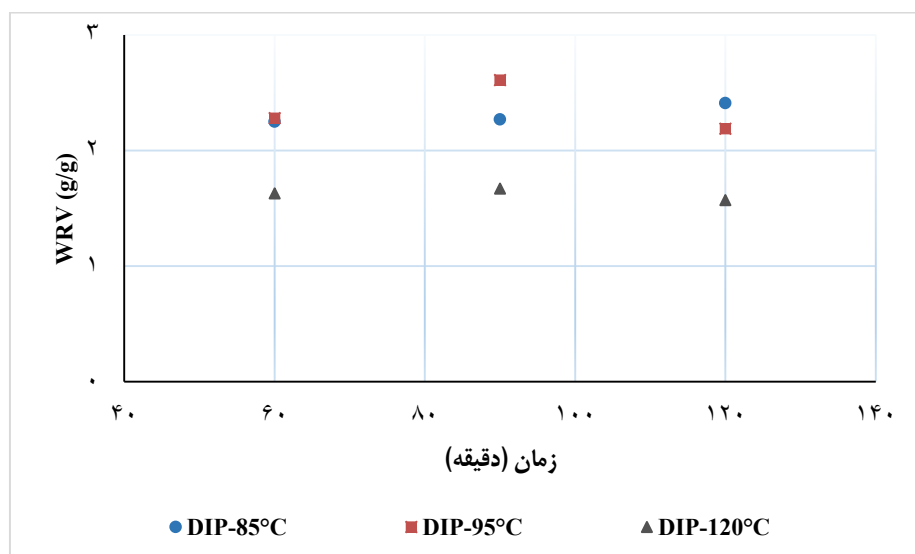
جدول ۲- ویژگی‌های اندازه‌گیری شده کاغذهای دست‌ساز و استانداردها

استاندارد	ویژگی
T410-om88	وزن پایه کاغذ
ISO 2471	ویژگی‌های نوری (درجه روشنی و ماتی)
ISO 2758	شاخص مقاومت به ترکیدن
ISO 1924-2	مقاومت به کشش

VERTEX ساخت شرکت Bruker استفاده شد. از قدرت تفکیک (رزولوشن) 4 cm^{-1} و تعداد ۱۶ اسکن برای اکتساب داده‌ها و ثبت طیف‌ها استفاده شد.

طیف بینی FTIR

تغییر در ساختار شیمیایی الیاف سلولزی اصلاح شده با CMC و اصلاح نشده توسط آنالیز FTIR مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار از دستگاه طیف‌سنج مادون‌قرمز



شکل ۱- تغییرات WRV خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف

نتایج

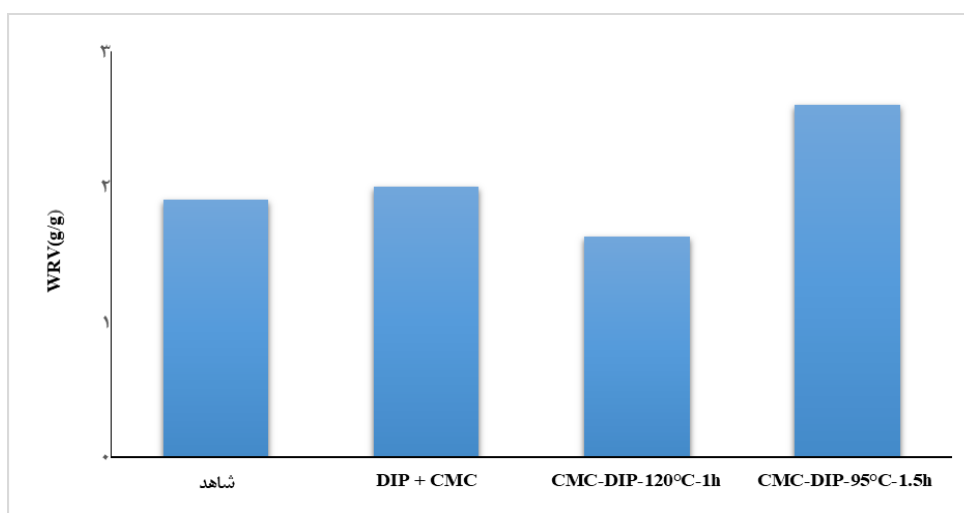
اندازه‌گیری مقدار ماندگاری آب خمیرکاغذ (WRV)

نتایج اندازه‌گیری WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با کربوکسی متیل سلولز در دما و زمان‌های مختلف، در شکل ۱ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، بیشترین میزان WRV مربوط به خمیرکاغذ اصلاح شده در شرایط دمایی ۹۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۹۰ دقیقه می‌باشد و میزان نگهداری آب توسط خمیرکاغذ اصلاح شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان کمترین مقدار را داراست. همچنین نتایج نشان می‌دهد که میزان WRV در زمان ۹۰ دقیقه در دمای ۹۵ و ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بیشتر از سایر تیمارهاست.

مقایسه WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC،

تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، بیشترین مقدار ماندگاری آب به خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۹۵ درجه و زمان ۱/۵ ساعت تعلق دارد. در مقایسه با خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه و زمان ۱ ساعت به عنوان تیمار بهینه از نظر شاخص‌های مقاومتی، برخلاف انتظار نمونه‌ای که در آن از CMC به صورت افزودنی استفاده شده است WRV بیشتری را نشان می‌دهد، درحالی‌که خمیرکاغذ اصلاح شده در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و در زمان ۹۰ دقیقه در مقایسه با نمونه شاهد و حالت استفاده از CMC به صورت افزودنی به ترتیب ۳۶ و ۳۰ درصد بهبود نشان می‌دهد.



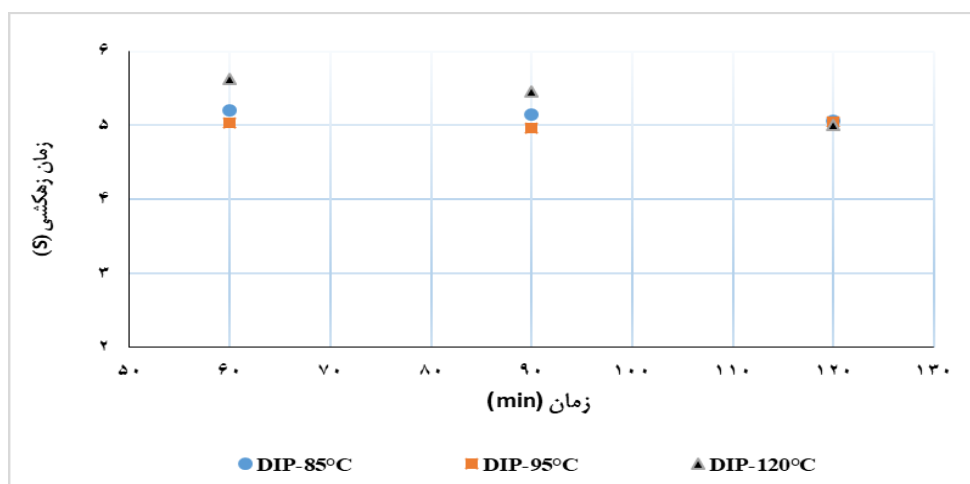
شکل ۲- مقایسه WRV خمیرکاغذ DIP اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیرکاغذ شاهد

در دو زمان دیگر هم این اختلاف زمان زهکشی در حد صدم ثانیه می‌باشد.

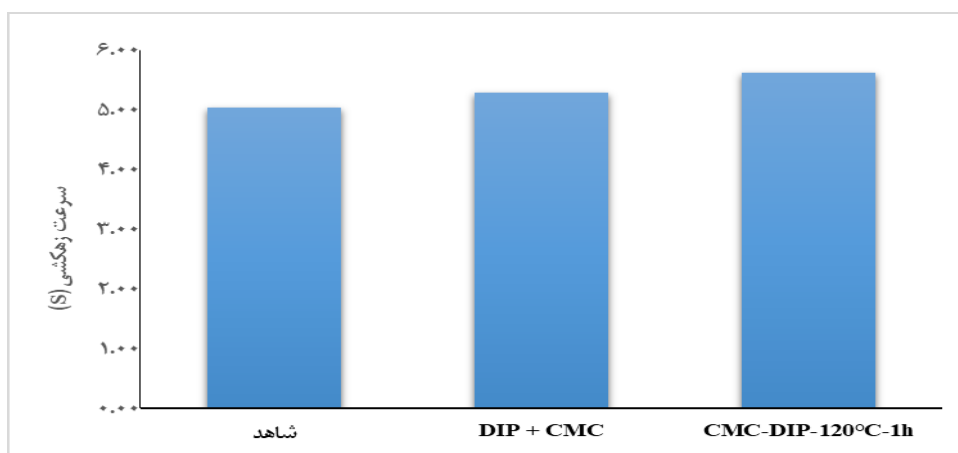
همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، بین مقادیر زمان زهکشی خمیرکاغذ اصلاح شده و خمیرکاغذ شاهد تفاوت معنی‌داری وجود ندارد و این نشان‌دهنده این است که تأثیر اصلاح خمیرکاغذ با CMC، بر روی سرعت زهکشی معنی‌دار نمی‌باشد.

زمان آب‌گیری خمیرکاغذ

همان‌طوری که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، تیمارهای مختلف از نظر زمان آب‌گیری تفاوت چندانی باهم ندارند. با این حال در هر سه دما با افزایش زمان واکنش، از زمان زهکشی کاسته شده است، به عبارتی سرعت آب‌گیری از خمیرکاغذ اندکی بهبود نشان داده است. در زمان ۱۲۰ دقیقه زمان زهکشی در هر سه دما تقریباً یکسان شده است، اگرچه



شکل ۳- زمان آب‌گیری از خمیر کاغذ اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف



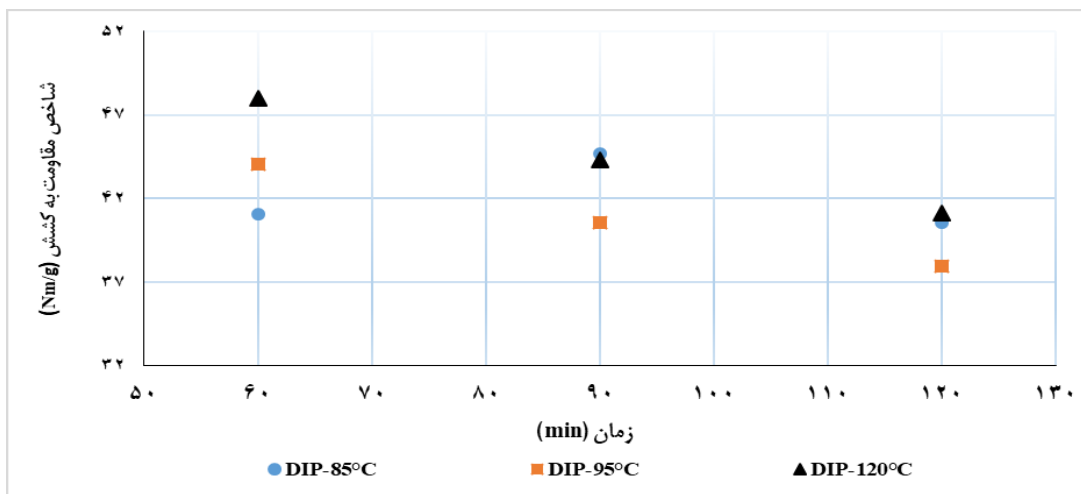
شکل ۴- مقایسه زمان آب‌گیری خمیر کاغذ اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت با مقادیر خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی و خمیر کاغذ شاهد

مقاومت به کشش

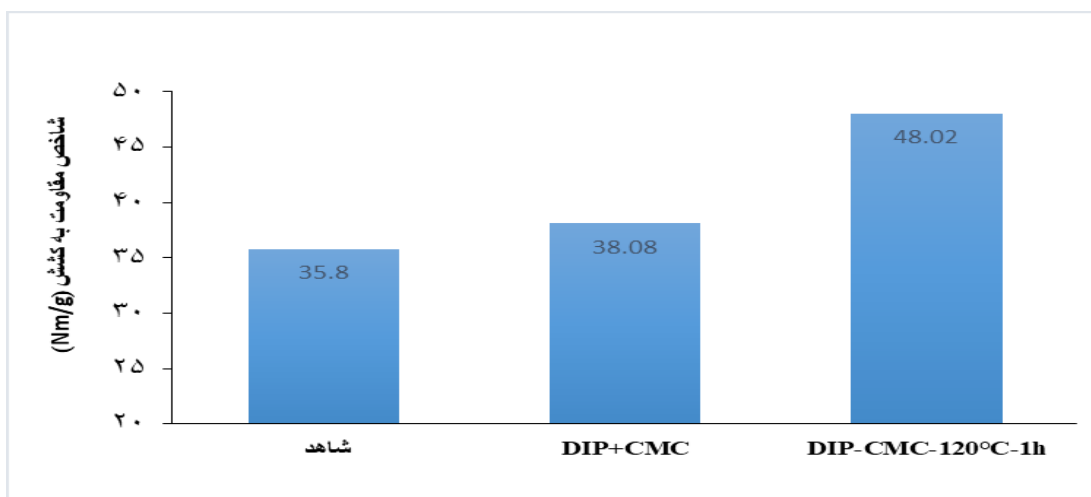
نتایج اندازه‌گیری شاخص مقاومت در برابر کشش خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف حکایت از آن دارد که با افزایش مدت زمان واکنش میزان مقاومت در برابر کشش در هر سه دما کاهش می‌یابد (شکل ۵). بیشترین میزان مقاومت به کشش مربوط به خمیر کاغذ اصلاح شده در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه بود که اختلاف نسبتاً زیادی در مقایسه با دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه سانتی‌گراد در زمان مشابه داشت.

شکل ۶ شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ DIP اصلاح

شده با CMC در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت را در مقایسه با مقادیر متناظر خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ DIP اصلاح نشده و بدون افزودنی (شاهد) نشان می‌دهد. نتایج نشان‌دهنده بهبود ۳۴ درصدی شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذهای اصلاح شده با CMC نسبت به خمیر کاغذ DIP شاهد و افزایش ۲۶ درصدی نسبت به حالت استفاده از CMC به صورت افزودنی مرسوم می‌باشد.



شکل ۵- مقاومت به کشش خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف

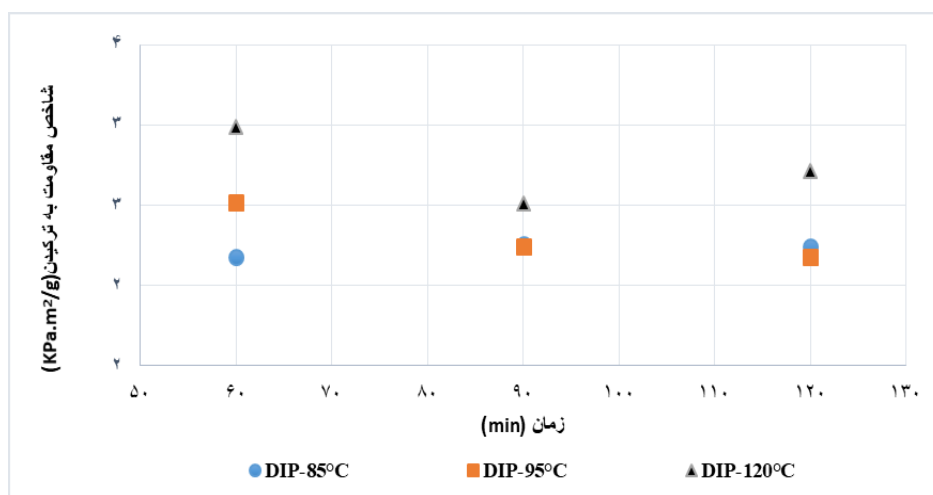


شکل ۶- مقایسه شاخص مقاومت به کشش خمیر کاغذ DIP در سه حالت اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد

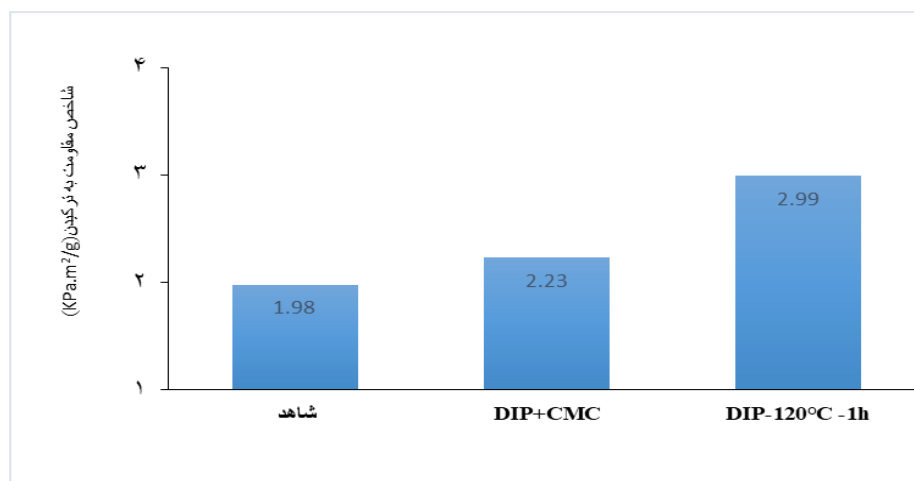
مقاومت به ترکیدن

همان‌گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، میزان شاخص مقاومت به ترکیدن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در هر سه زمان واکنش ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نسبت به زمان‌های مشابه واکنش در دو دمای ۸۵ و ۹۵ درجه بیشتر بوده و مشابه شاخص مقاومت به کشش بیشترین میزان آن مربوط به اصلاح در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه می‌باشد.

با مقایسه شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ حاصل از تیمار اصلاحی در شرایط دمایی ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان واکنش ۱ ساعت به عنوان بهترین نتیجه با نمونه شاهد، افزایش ۵۱ درصدی در شاخص مقاومت به ترکیدن مشاهده شد که این میزان نسبت به حالت استفاده از CMC به صورت افزودنی که بهبود ۱۲ درصدی داشته حدود ۴/۵ برابر بیشتر می‌باشد.



شکل ۷- تغییرات مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دما و زمان‌های مختلف



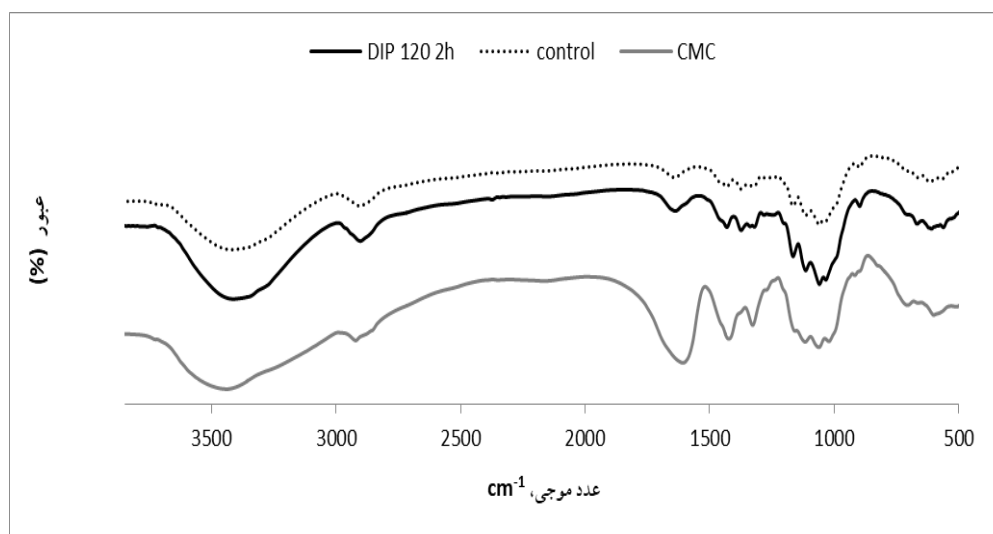
شکل ۸- مقایسه میزان مقاومت به ترکیدن خمیر کاغذ DIP در سه حالت اصلاح شده با CMC، تیمار شده با CMC به صورت افزودنی مرسوم و خمیر کاغذ شاهد

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه

خمیر کاغذ باشد. باندهایی که در طول موج‌های 1060 cm^{-1} و 1130 cm^{-1} ظاهر می‌شوند به ترتیب مشخص کننده ارتعاش کششی گروه‌های اتری کربوکسی متیل $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ و C-O-C هستند (Madhusudana *et al.*, 2011).

پیک پهن مشاهده شده در 3419 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی O-H گروه OH و پیک واقع شده در 2920 cm^{-1} مربوط به نوسان کششی C-H گروه‌های CH_2 و CH_3 می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی سلولز تحت تأثیر پیوند با گروه‌های کربوکسیلی و هیدروکسیل CMC قرار گرفته و موجب پهن تر شدن طیف هیدروکسیل شده است.

شکل ۹ طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیر کاغذ شاهد و کربوکسی متیل سلولز را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در 1616 cm^{-1} و 1423 cm^{-1} به نوسان کششی گروه‌های متقارن و نامتقارن COO مربوط است (Braihi *et al.*, 2014). این پیک‌ها در طیف خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC مشاهده نمی‌شوند. از آنجایی که طیف‌های مشاهده شده در طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه تحت تأثیر غلظت مواد است، این امر می‌تواند ناشی از درصد پایین کربوکسی متیل سلولز استفاده شده (۱ درصد) در فرایند اصلاح



شکل ۹- طیف‌های مادون قرمز تبدیل فوریه خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیر کاغذ شاهد و کربوکسی متیل سلولز

ویژگی‌های نوری

نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های مهم نوری خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC، خمیر کاغذ تیمار شده با CMC به صورت افزودنی و خمیر کاغذ شاهد در جدول شماره ۳ ارائه شده است. از میان ویژگی‌های نوری دو ویژگی روشنی و ماتی که از اهمیت بالاتری برخوردارند اندازه‌گیری و گزارش شده است. همان‌طور که در جدول ۳ آمده است، با مقایسه اعداد مربوط

به تیمار بهینه (دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت) با خمیر کاغذ شاهد، ماتی بدون تغییر و روشنی به اندازه دو واحد افت کرده است، در حالی که در مقایسه با نمونه‌هایی که در آن CMC به صورت افزودنی به کار رفته (تیمار شماره ۱۱) ماتی در حدود ۴ واحد و روشنی به میزان یک واحد افت پیدا کرده است. در سایر تیمارها نیز در مقایسه با شاهد افت روشنی مشهودتر بوده و ماتی تغییرات قابل توجهی نداشت.

جدول ۳- ویژگی‌های نوری خمیر کاغذ DIP اصلاح نشده و اصلاح شده با CMC

شماره تیمار	تیمار	روشنی (%)	ماتی (%)
۱	DIP-85°C-1h	۷۸/۳۳	۸۹/۵۷
۲	DIP-85°C-1.5h	۷۹/۲۸	۸۹/۸۱
۳	DIP-85°C-2h	۷۹/۷۶	۸۹/۰۲
۴	DIP-95°C-1h	۷۵/۷۳	۸۹/۵۴
۵	DIP-95°C-1.5h	۷۳/۸۱	۸۸/۸۸
۶	DIP-95°C-2h	۷۵/۹۳	۸۹/۹۳
۷	DIP-120°C-1h	۷۶/۸۰	۹۰/۸۵
۸	DIP-120°C-1.5h	۷۵/۳۲	۹۰/۳۲
۹	DIP-120°C-2h	۷۳/۰۹	۸۸/۰۱
۱۰	خمیر کاغذ شاهد	۷۸/۸۶	۹۰/۶۵
۱۱	CMC به صورت افزودنی (DIP + CMC)	۷۷/۹۲	۸۶/۸۰

بحث

با وجود اینکه در این مطالعه مقدار CMC اتصال یافته به الیاف به طور مستقیم اندازه‌گیری نشده است ولی سایر خواص اندازه‌گیری شده مثل مقاومت به کشش خمیر کاغذهای اصلاح شده نشان‌دهنده جذب CMC توسط خمیر کاغذ می‌باشد. میل ترکیبی بین CMC و سطوح سلولزی و جذب مطلوب آن به تشابه شیمیایی آن با سلولز و به هم‌بلورینگی^۱ بین ماکرومولکول‌های منعطف CMC و سطوح سلولزی نسبت داده شده است (Laine and Linstrom, 2000; Kargel et al., 2012). در واقع مولکول‌های به نسبت بلند CMC به منظور جهت‌گیری منظم و خطی با زنجیرهای سلولزی مجاور به زمان کافی نیاز دارند؛ در غیر این صورت به احتمال زیاد در یک حالت کم پایدار، سازمان نیافته و بی‌نظم به صورت جذب شده باقی خواهند ماند (Hubbe, 2014). با توجه به نتایج به دست آمده، به نظر می‌رسد بعضی از شرایط واکنش امکان گرفت فیزیکی و جذب مطلوب CMC را در پی داشته است.

مقدار CMC جذب شده به شدت به DS پلیمر CMC بستگی دارد و با افزایش DS، مقدار جذب کاهش می‌یابد. مطالعات اولیه نشان داده‌اند که در DS‌های متوسط، مقدار ماندگاری بیشتری حاصل می‌شود. روندهای مشابهی نیز توسط Laine و همکاران (۲۰۰۳) گزارش شده است، هرچند اتصال CMC ($DS > 0.4$) در این حالت فقط با افزودن مقادیر نسبتاً زیاد کلرید کلسیم امکان‌پذیر است و در شرایط بدون الکترولیت اتصالی اتفاق نمی‌افتد. در مورد CMC با درجه جانشینی بیشتر، به منظور حفاظت از دافعه بین الیاف با بار منفی و CMC از نمک استفاده می‌شود، به طوری که نزدیک شدن و اتصال CMC به سطح الیاف امکان‌پذیر می‌شود. در این مطالعه از کلرید کلسیم برای این منظور استفاده شد.

به طور کلی از ظرفیت نگهداری آب برای تعیین ظرفیت واکنش‌دهی خمیر کاغذها استفاده می‌شود. اصلاح با CMC به طور قابل ملاحظه‌ای WRV خمیر کاغذ DIP را نسبت به

نمونه‌های تیمار نشده بهبود بخشید. ولی برخلاف انتظار با افزایش دمای واکنش تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت نگهداری آب کاهش پیدا کرد.

افزایش در واکنش‌دهی با وارد کردن گروه‌های باردار بیشتر معمولاً به WRV بالاتر می‌انجامد (Grignon & Scallan, 1980; Wistara & Young 1999). همان طوری که نتایج نشان داد جذب CMC بر روی خمیر کاغذ DIP موجب افزایش ظرفیت نگهداری آب شده است. با وجود این سایر محققان نشان داده‌اند که WRV با مقدار CMC جذب شده همبستگی ندارد و افزایش WRV را نمی‌توان فقط با افزایش بار کل الیاف توجیه کرد. به طور مثال در یک تحقیق انجام شده توسط Blomstedt (۲۰۰۷) در یک میزان پالایش مشخص، بیشترین WRV در مورد CMC با $DS: 0.4$ و در $pH: 12.4$ گزارش شده است، در حالی که میزان جذب CMC در این شرایط دارای مقادیری کمی بوده است. نتایج مشابهی در رابطه با WRV توسط Laine و همکاران (۲۰۰۳) گزارش شده است. این پژوهشگران افزایش قابل توجه WRV را وقتی گروه‌های کربوکسیلی در سطح الیاف اصلاح شده با CMC به فرم Na^- (شسته شده با $NaHCO_3$ $0.1 M$) بودند، گزارش کردند. همچنین آنان نشان دادند که مقادیر WRV به شدت به دمای اتصال CMC بستگی دارد، دماهای بالاتر منجر به اتصال محکم‌تر CMC می‌شود که خود را با WRV کمتر خمیر کاغذ نشان می‌دهد. این پدیده در واقع دلیل اصلی افت WRV خمیر کاغذ DIP اصلاح شده با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد در مقایسه با سایر شرایط دمایی ملایم‌تر می‌باشد که در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

همان طوری که نتایج نشان دادند افزایش گروه‌های کربوکسیلی به دلیل اتصال گزینشی CMC به سطوح الیاف DIP و در نتیجه افزایش WRV منجر به بهبود مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن ورق‌های دست‌ساز شد. در واقع افزایش در واکنش‌دهی موجب بهبود پلاستیسیته و انعطاف-پذیری الیاف و افزایش قابلیت آنها برای تشکیل اتصالات

- 2843.
- Hubbe, M.A., 2014. Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A Review. *BioResources*, 9(1): 1634-1763.
 - Kargl, R., Mohan, T., Bračić, M., Kulterer, M., Doliška, A., Stana-Kleinschek, K. and Ribitsch V., 2012. Adsorption of carboxymethyl cellulose on polymer surfaces: evidence of a specific interaction with cellulose. *Langmuir*, 28(31):11440-11447.
 - Klofta, J.L. and Miler, M.L., 1994. Effect of deinking on the recycle potential of papermaking fiber. *Pulp and paper Canada*, 95: 41-49
 - Laine, J. and Lindström, T., 2000. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. Part 1. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5): 520-526.
 - Laine, J., Lindstrom, T., Bremberg, C. and Glad-Nordmark, G., 2003. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 5. Comparison of the effects of surface and bulk chemical modification and beating of pulp on paper properties. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 18 (3): 325-332.
 - Laine, J., Lindstrom, T., Nordmark, G.G. and Risinger, G., 2002. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres-Part 2. The effect of carboxymethyl cellulose attachment on fibre swelling and paper strength. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 17(1): 50-56.
 - Lindström, T., Kolseth, P. and Näslund, P., 1985. The dry strengthening effect of cationic starch wet-end addition on filled papers. Symposium on "Papermaking Raw Materials". Trans. of the 8th Fund. Res. Symp., Oxford, UK, Punton, V. (ed.), Mechanical Engineering Publications Ltd: 589-611.
 - Lindström, T., Wågberg, L. and Larsson, T., 2005. On the nature of joint strength in paper-A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In 13th fundamental research symposium (Vol. 1, pp. 457-562). Cambridge, UK: The Pulp and Paper Fundamental Research Society.
 - Madhusudana Rao, K., Mallikarjuna, B., Krishna Rao, K.S.V., Prabhakar, M.N., Chowdoji Rao, k. and Subha, M.C.S., 2012. Preparation and characterization of pH sensitive poly (vinyl alcohol)/sodium carboxymethyl cellulose IPN microspheres for in vitro release studies of an anti-cancer drug. *Polymer Bulletin*, 68(7):1905-1919.

گسترده‌تر در زمان شکل‌گیری ورق کاغذ می‌شود. در مورد افزایش خواص مقاومتی با وجود افت WRV الیاف تیمار شده با DIP با CMC در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، می‌توان گفت این رفتار احتمالاً منعکس‌کننده واکنش الیاف نیست، بلکه بیشتر نشان‌دهنده نوع صورت‌بندی CMC در سطح الیاف می‌باشد. وقتی یون مخالف سدیم با کلسیم تبادل یونی برقرار می‌کند، این صورت‌بندی (حالت حجیم متشکل از حلقه‌ها و دم‌های آزاد) به هم می‌ریزد و به عبارتی از WRV به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاسته می‌شود. با وجود این خواص ورق تحت تأثیر این تبادل یونی قرار نگرفته که خود ثابت می‌کند آب این لایه قوام و سفتی^۲ ورق یا خواص ورق را متأثر نمی‌سازد (Laine *et al.*, 2003).

تیمار خمیر کاغذها با CMC در کلیه شرایط باعث بهبود خواص مقاومت به کشش و مقاومت به ترکیدن ورق‌های دست‌ساز شد. به‌طوری‌که بهترین شرایط تیمار برای خمیر کاغذ DIP در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه با بهبود ۳۷ درصدی در شاخص مقاومت به کشش و ۵۰ درصدی در شاخص مقاومت به ترکیدن نسبت به خمیر کاغذ شاهد (اصلاح نشده) به‌دست آمد.

منابع مورد استفاده

- Ankerfors, M., Duker, E. and Lindström, T., 2013. Topo-chemical modification of fibres by grafting of carboxymethyl cellulose in pilot scale. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28 (1):6-14.
- Blomstedt, M., 2007. Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose: effects on fiber and sheet properties. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology, Helsinki University of Technology.
- Braihi, A.J., Salih, S.I., Hashem, F.A. and Jaleel Kareem Ahmed J.K., 2014. Proposed Cross-Linking Model for Carboxymethyl Cellulose /Starch Superabsorbent Polymer Blend. *International Journal of Materials Science and Applications*. 3(6): 363-369.
- Grignon, J. and Scallan, A.M., 1980. Effect of pH and neutral salts upon the swelling of cellulose gels, *Journal of Applied Polymer Science*, 25(12):2829-

- Wistara, N. and Young, R.A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper: Part1 Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, 6(4): 291–324.
- Yan, H., Lindstrom, T. and Christiernin, M., 2006. Some ways to decrease fibre suspension flocculation and improve sheet formation. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(1): 36-43.
- Mešić N., 2002. Effects of some chemical additives on the delamination and physical properties of impulse-pressed paper sheets. Stockholm Fiber- och polymerteknologi . Licentiate Thesis, Department of Fibre and Polymer Technology, Royal Institute of Technology, Stockholm,
- Mirshokraei, S.A., 2001. Guide to waste paper. Aeej Press. First Edition, 152p. (Translated in Persian).

Modification of deinked pulp (DIP) by CMC grafting

Z. Gholami barzoki¹, M. Azadfallah^{2*}, S. Izadyar³
and M. Roohani⁴

1-M.Sc., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

2*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran, Email: adfallah@ut.ac.ir

3-Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, I.R. Iran

4-Assistant Prof., Research Group of Cellulosic Materials and Packaging Technology, Research Department of Chemistry and Petrochemical Engineering, Standard Research Institute, I.R. Iran

Received: Oct., 2019

Accepted: Jan., 2020

Abstract

In this research, deinked pulp (DIP) was modified with carboxymethyl cellulose (CMC) to introduce more charged groups on the surfaces of fibers which may lead to improved strength properties. Modification of the pulp was conducted at mild reaction temperature conditions of 85, 95°C and 120°C at 60 and 90 minutes, and under severe conditions of 120°C for 120 minutes in the presence of calcium chloride as electrolyte. The drainage time, water retention value (WRV), tensile strength, burst strength, brightness and opacity of CMC-modified pulps were measured and compared with corresponding values of blank (untreated) pulp and CMC-treated pulps in conventional treatment. The results indicated that tensile and burst strength of CMC-modified pulps were improved in comparison with unmodified pulps. The behavior of pulps was different in terms of optimum reaction condition. However, no significant changes were observed for optical properties of CMC-modified pulps. Water retention value of CMC-modified pulps decreased unexpectedly in some conditions.

Keywords: Carboxymethyl cellulose, deinked pulp (DIP), water retention, drainage time, tensile strength, burst strength.