

## بررسی تاثیر اسپری نانوفیبرسلولز و نانوکیتوزان بر روی خواص کاغذ چاپ و تحریر

### چکیده

این تحقیق با هدف بررسی یک سیستم تجربی (اسپری) برای پوشش‌دهی نانوفیبرسلولز / نانوکیتوزان بر روی کاغذهای چاپ و تحریر به منظور بهبود ویژگی‌های ممانعتی و مکانیکی انجام شد. جهت پوشش‌دهی کاغذ از نانوفیبرسلولز در ۲ سطح (۲ و ۴ درصد) و نانوکیتوزان در ۲ سطح (۰/۵ و ۱ درصد) استفاده شد. مواد فوق با شرایط ثابت روش اسپری، شامل زمان اسپری (۲۰ ثانیه) و فاصله اسپری (۲۰ سانتی‌متر) بر روی کاغذها اسپری شدند و ویژگی‌های ممانعتی و مقاومتی کاغذهای حاصل طبق دستورالعمل‌های استاندارد آئین‌نامه TAPPI اندازه‌گیری گردید. نتایج آنالیزهای FE-SEM نشان داد که قطر متوسط نانوفیبرسلولز و نانوکیتوزان به ترتیب  $10 \pm 28$  و  $10 \pm 40$  نانومتر بود. نتایج ویژگی‌های ممانعتی و مقاومتی نشان داد پوشش‌دهی نانوفیبرسلولز / نانوکیتوزان به روش اسپری سبب بهبود و تقویت این ویژگی‌ها شد. در مجموع، 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 ویژگی‌های ممانعتی و مقاومتی کاغذهای چاپ و تحریر دارای قابلیت‌های بالقوه مناسبی باشد. همچنین، استفاده از ضایعات کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) برای تولید نانوالیاف سلولزی، گامی مثبت در راستای تقویت فرآیند بازیافت کاغذ، حفظ محیط‌زیست و تولید محصولی با ارزش افزوده تجاری زیاد از ضایعات لیگنوسلولزی تلقی می‌گردد.

**واژگان کلیدی:** پوشش‌دهی اسپری، کارتن کنگره‌ای کهنه، نانوفیبرسلولز، نانوکیتوزان، ویژگی‌های ممانعتی، ویژگی‌های مقاومتی.

علی قاسمیان<sup>۱\*</sup>  
منصور غفاری<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> دانشیار دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران  
<sup>۲</sup> دانش‌آموخته دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

مسئول مکاتبات:  
[ali.ghasemian1960@yahoo.com](mailto:ali.ghasemian1960@yahoo.com)

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۰۵  
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۰۸

### مقدمه

سلولز و فرآورده‌های آن یکی از مواد مهم و استراتژیک در صنعت بسته‌بندی است که حدود ۴۰ درصد کل مواد اولیه این صنعت را تشکیل می‌دهد. با این وجود، به دلیل ماهیت آب‌دوست آن و بسته به نوع کاربرد، معمولاً باید از مواد دیگر برای کسب خواص ممانعتی مطلوب استفاده شود [۱]. با وجود رشد سریع و افزایش مواد جدید و به

ویژه زیست پلیمرها، کاغذ و فرآورده‌های بر پایه آن همچنان به طور گسترده در صنعت بسته‌بندی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. با این وجود، استفاده از کاغذ و کارتن به دلیل خصوصیات ممانعتی ضعیف، تخلخل و نفوذپذیری زیاد، محدود است. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای بهبود خواص مقاومتی و ممانعتی مواد بسته‌بندی سلولزی انجام شده است [۳، ۴، ۵]. لایه‌های پوشش نازک

مناسب و همچنین خواص زیستی منحصر به فرد حداقل در بیست صنعت مختلف مانند کاغذسازی، کامپوزیت‌های پلیمری و سلولزی، زیست‌پزشکی، صنایع غذایی و بسته‌بندی، نساجی، داروسازی، وسایل ورزشی، خودرو، هوافضا، دفاعی، مواد بهداشتی، ساختمان، الکترونیک، مغناطیس و... کاربرد وسیعی دارند [۱۲، ۱۳]. از نانوکیتوزان به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری زیاد آن با محیط‌زیست در صنایع بسته‌بندی و کاغذهای قابل بازیافت استفاده می‌شود [۱۴]. شباهت زیاد بین ساختار کیتوزان و سلولز سبب شده که از آن در کارخانه‌های کاغذسازی استفاده شود. کاغذهای حاوی کیتوزان دارای انعطاف و مقاومت مکانیکی مناسب، سطح صاف و مقاومت زیاد در برابر رطوبت هستند و برای چاپ و نقاشی مناسب می‌باشند. یکی دیگر از دلایل استفاده از کیتوزان در صنایع کاغذسازی و بسته‌بندی، خاصیت ضد میکروبی آن است که به‌ویژه برای کاربردهای بهداشتی مهم می‌باشد [۱۵، ۱۶، ۱۷].

Mirmahdi و همکاران (۲۰۱۸) اثر روش پوشش‌دهی اسپری بر خواص چاپ تحریر را مطالعه کردند. نتایج نشان داد با یک لایه پوشش نانوفیبرسلولز، نرخ انتقال بخار آب کاهش، نرخ انتقال اکسیژن بدون تغییر و مقاومت کششی افزایش یافت [۱].

Mazhari Mousavi و همکاران (۲۰۱۸) در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند با اعمال نانوفیبرسلولز/کربوکسی متیل سلولز در وزن پوشش برابر ۱۰ گرم بر مترمربع، مقاومت کششی حدود ۲۰-۱۰ درصد و سفتی خمشی حدود ۱۵ درصد افزایش می‌یابد [۵].

Sun و همکاران (۲۰۱۸) در مورد اثرات افزودن نانوکریستال سلولز و نانوفیبرسلولز بر فیلم‌های نازک بسته‌بندی مطالعه کردند. نتایج نشان داد با افزودن نانوکریستال سلولز، درجه کریستالی، شفافیت و مقاومت کششی فیلم‌ها افزایش یافت. همچنین با افزایش نانوفیبرسلولز تخلخل، پایداری حرارتی و رفتار انبساط حرارتی فیلم‌ها بهبود یافتند [۶].

Hassan و همکاران (۲۰۱۶) از نانوکیتوزان در ترکیب

ابزار قدرتمند برای افزایش خواص بسیاری از مواد بسته‌بندی مواد غذایی و آشامیدنی هستند. همچنین ضخامت این لایه‌ها معمولاً از ۱۰ نانومتر تا چند میکرومتر متغیر است. نانومواد سلولزی به ویژه نانوفیبرسلولز و نانوکریستال سلولز نیز به عنوان یک لایه کاربردی بر روی بسته‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۶]. در حال حاضر مطالعات در مورد نانوسلولز فیبریل شده (NFC) به-خصوص کاربرد آن در ساخت نانوکامپوزیت‌ها رشد بسیار سریع داشته است [۷]. در اکثر مقالات پژوهشی منتشر شده قطر این نانوفیبریل‌ها بین ۵ تا ۶۰ نانومتر و طول آن‌ها در حد چندین میکرومتر گزارش شده است [۳، ۸]. بر خلاف نانوکریستال‌های سلولز، سلولز میکروفیبریل شده دارای هر دو شکل آمورف و کریستالی می‌باشد؛ به‌علاوه نسبت طول به قطر سلولز میکروفیبریل شده بسیار زیاد می‌باشد، بنابراین از پایداری بسیار زیاد برخوردار است. این ماده با عبور سوسپانسیون الیاف چوب از منافذ بسیار باریک در چندین زمان تحت فشار زیاد تولید می‌شود که ماده حاصل به‌صورت ژل چسبناک می‌باشد. عمده‌ترین کاربردهای نانوسلولز در این خصوص به عنوان عامل تقویت‌کننده خواص کاغذ و کنترل و اصلاح ویسکوزیته مایعات و چسب می‌باشد. همچنین این ماده به عنوان تقویت‌کننده الیاف طبیعی و ماتریس‌های پلیمری در کامپوزیت نیز کاربرد دارد [۸].

کیتین دارای فرمول شیمیایی  $(C_8H_{13}O_5N)_n$  بوده که از واحدهای N-استیل D-گلوکز آمین تشکیل شده است. فرمول شیمیایی کیتوزان هم  $(C_8H_{13}NO_5)_n$  است که دارای ساختاری شبیه سلولز است و یک گروه آمین آزاد در آن موجود است [۹]. یکی از مهم‌ترین عوامل محدودکننده مصرف نانو کیتین و نانوکیتوزان به عنوان یک پلیمر زیستی، حلالیت کم آنها است [۱۰]. علی‌رغم این محدودیت، تاکنون کاربردهای زیادی از نانوکیتین و نانوکیتوزان و سایر مشتقات آنها گزارش شده است. برای مثال، نانوکیتوزان به دلیل وجود گروه‌های آمین آزاد در طول زنجیره پلیمر و حلالیت خوب در اسیدهای ضعیفی چون اسید استیک، جایگاه مناسبی را در بین پلی-ساکاریدها به خود اختصاص داده است [۱۱]. نانوکیتین و نانوکیتوزان به دلیل خواص شیمیایی و فیزیکی بسیار

<sup>1</sup> Water vapor transmission rate (WVTR)

<sup>2</sup> Oxygen transmission rate (OTR)

<sup>3</sup> Bending stiffness

<sup>4</sup> Thermal expansion behavior

ژاپن) در شرکت دانش بنیان نانو نوین پلیمر (ساری، ایران) تهیه شد.

### آماده‌سازی محلول پوشش‌دهی

غلظت نانوفیبرسلولز و نانوکیتوزان به ترتیب حدود ۲/۵ و ۲ درصد محاسبه شد. مقادیر ۲ و ۴ درصد ژل نانوفیبرسلولز و مقادیر ۰/۵ و ۱/۵ درصد ژل نانوکیتوزان جهت پوشش‌دهی توسط آب مقطر به حجم رسانده شد (جدول ۱).

### پوشش‌دهی کاغذ: برای پوشش‌دهی کاغذ از دستگاه

اسپری نقاشی مجهز به پمپ هوای فشرده استفاده شد (شکل ۱). برای پوشش‌دهی یک طرف کاغذ به ابعاد A4، حجمی حدود یک لیتر از محلول پوشش درون مخزن دستگاه اسپری نقاشی ریخته شد. سپس محلول توسط هوای فشرده با فشار ۴ بار، زمان ۲۰ ثانیه و فاصله ۲۰ سانتی‌متر روی کاغذ اسپری گردید. پس از پوشش‌دهی، به‌منظور جلوگیری از ایجاد چروک، کاغذهای حاصل بر روی قاب قرار گرفته و توسط گیره فلزی نگهداری شدند. پس از این مرحله، نمونه‌ها به مدت ۴۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در آون خشک شده و برای انجام آزمون‌های ممانعتی و مقاومتی آماده شدند.

با نانوفیبرسلولز جهت پوشش‌دهی کاغذ استفاده نمودند. نتایج نشان داد استفاده از نانوکیتوزان موجب افزایش تخلخل، مقاومت کششی و مدول کششی کاغذ نسبت به کاغذهای شاهد و کاغذهای پوشش‌دهی شده با نانوفیبرسلولز خالص شده است [۱۸]. تحقیقات اندکی در مورد استفاده از پوشش‌دهی به روش اسپری بر روی کاغذ یا عملکرد آن برای بهبود خواص مکانیکی و ممانعتی کاغذ انجام شده است. لذا این تحقیق با هدف بررسی روش تجربی اسپری برای پوشش‌دهی نانوفیبرسلولز/ نانوکیتوزان بر روی کاغذهای چاپ و تحریر به‌منظور بهبود ویژگی‌های ممانعتی و مقاومتی آن انجام شده است.

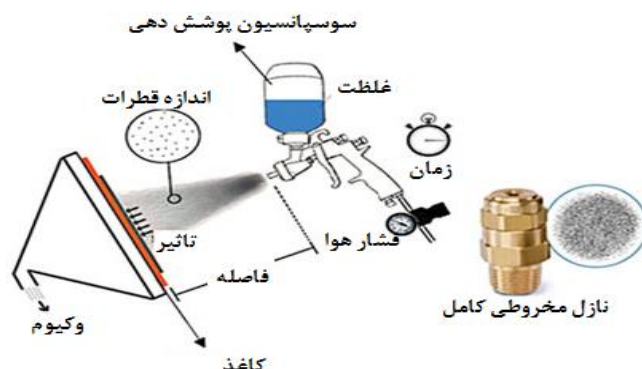
### مواد و روش‌ها

#### مواد اولیه

یک نمونه کاغذ چاپ و تحریر با برند تجاری Double A (تولید شرکت Advance Agro تایلند) از بازار تجهیزات چاپ و تحریر شهرستان گرگان جهت این مطالعه انتخاب شد. به صورت تصادفی تعدادی از این کاغذهای پایه به عنوان نمونه‌های شاهد (تیمار نشده) و تحت تیمار انتخاب گردید. نانوفیبرسلولز به‌روش سوپر آسیاب از خمیر کارتن کنگره‌ای کهنه (OCC) رنگ‌بری شده و نانو کیتوزان نیز از کیتوزان به دست آمده از کیتین با استفاده از دستگاه سوپر آسیاب (مدل MKCA6-2 ساخت شرکت Masuko

جدول ۱- متغیرها و پارامترهای پوشش‌دهی اسپری

کد تیمار	نانوفیبرسلولز (%)	نانوکیتوزان (%)	غلظت کل محلول (%)
S	شاهد	شاهد	شاهد
A	۲	۰/۵	۲/۵
B	۲	۱	۳
C	۴	۰/۵	۴/۵
D	۴	۱	۵



شکل ۱- طرح روش تجربی مورد استفاده برای پوشش دهی (اسپری) در کاغذ چاپ و تحریر با سوسپانسیون نانوفیبر سلولز - نانوکیتوزان [۱].

bursting strength tester بر وزن پایه نمونه‌ها به- دست آمد.

**مقاومت به پارگی:** این آزمون مطابق با دستورالعمل استاندارد شماره T 414om-88 آئین نامه TAPPI انجام شد.

**مقاومت کششی:** آزمون مقاومت کششی مطابق با دستورالعمل استاندارد شماره T 497om-88 آئین نامه TAPPI انجام شد.

### روش تجزیه و تحلیل اطلاعات

جهت مقایسه میانگین‌ها از آزمون تجزیه واریانس استفاده شد و سپس گروه‌بندی میانگین‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن (DMRT) توسط نرم افزار SPSS نسخه ۲۴ انجام شد.

### نتایج و بحث

**تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)**

شکل‌های ۲ و ۳، تصاویر FE-SEM ژل نانوفیبر سلولز و نانوکیتوزان را نشان می‌دهند. طبق این شکل‌ها، متوسط قطر نانوفیبر سلولز و نانوکیتوزان به ترتیب  $28 \pm 10$  و  $40 \pm 10$  نانومتر به دست آمد. نتایج تعیین غلظت برای ژل نانوالیاف سلولز و ژل نانوکیتوزان به ترتیب مقادیر  $2/5$  و  $2$  درصد را نشان داد.

### اندازه‌گیری ویژگی‌های ممانعتی و مقاومتی

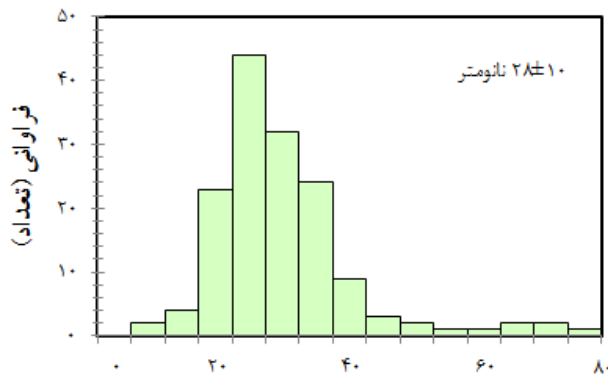
**ریخت شناسی:** از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FE-SEM) مدل MIRA3 TESCAN-XMU ساخت جمهوری چک برای بررسی ویژگی‌های ریخت-شناسی استفاده شد. برای این منظور ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در درجه حرارت ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک شده و سپس به مدت ۱۵ دقیقه با دستگاه متالایزر همراه با گاز آرگن (به عنوان حامل) با طلا (جهت رسانا کردن) پوشش دهی شدند. نمونه‌های پوشش دهی شده با طلا در ولتاژ ۱۵ کیلوولت (kV) مشاهده و عکس برداری شدند.

**مقاومت به عبور هوا:** زمان عبور ۳۰۰ میلی لیتر هوا از بافت کاغذ به عنوان مقاومت به عبور هوا، که معیاری برای تخلخل بافت کاغذ است، بر اساس دستورالعمل استاندارد شماره T 460 om-02 آئین نامه TAPPI با دستگاه Gurley 4320 و بر حسب ثانیه اندازه‌گیری شد. برای گزارش بر حسب ۱۰۰ میلی لیتر هوا، اعداد به دست آمده بر عدد ۳ تقسیم شدند.

**مقاومت به ترکیدن:** این مقاومت به ترکیدن: این آزمون مطابق با دستورالعمل استاندارد شماره T 403om-97 آئین نامه TAPPI انجام شد. شاخص مقاومت به ترکیدن نمونه‌ها از تقسیم عدد نشان داده شده توسط دستگاه ساخت شرکت FRANK و با نام

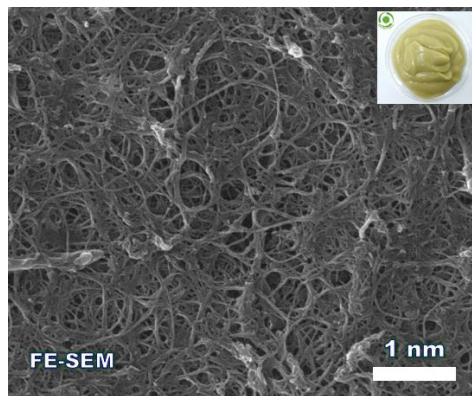
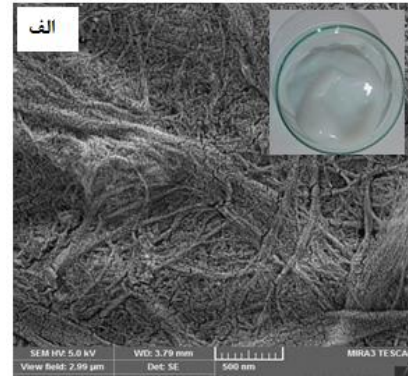
<sup>1</sup> Field emission scanning electron microscopy (FESEM)

(۲۰۱۵) با استفاده از ضایعات کاغذ در شرایط اسیدسولفوریک ۶۰ درصد، درجه حرارت ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه موفق شدند نانوکریستالی با قطر ۱۰-۳ نانومتر و طول ۱۰۰-۳۰۰ نانومتر تولید نمایند [۲۰].



شکل ۲- تصویر FE-SEM (الف) نانوفیبرسلولز بعد از آسیاب، (ب) متوسط و توزیع قطری نانوفیبرسلولز.

Souza و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی قطر نانوسلولز تولید شده به روش شیمیایی (اسیدسولفوریک ۱/۴ درصد و اسیداستیک ۹۴ درصد) و مکانیکی (آسیاب) را به ترتیب در محدوده ۱۶۰-۳۲۰ نانومتر و ۳۶-۶۴ نانومتر گزارش نمودند [۱۹]. در مطالعه‌ای مشابه، Danial و همکاران

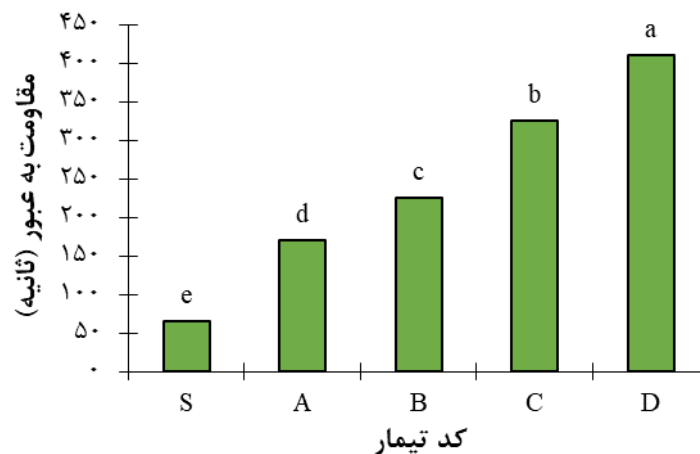


شکل ۳- تصویر FE-SEM ژل نانوکیتوزان تولید شرکت نانونین پلیمر

گسترده‌تر در ساختار کاغذ در مقایسه با نمونه شاهد می‌شود. اجزای اصلی در فیلم‌های نانوالیاف سلولزی، نانوساختارهای نفوذناپذیرند که مولکول‌های هوا برای عبور از بین آن‌ها باید مسیر پیچ در پیچ و طولانی‌تری را طی نمایند [۲۱]. طبق گزارشات اعتقاد بر این است که ساختار بلوری نانوفیبرسلولز نقش مهمی در بهبود خواص ممانعتی دارد [۲۲]. Mazhari Mousavi و همکاران (۲۰۱۸) اثر نانوفیبرسلولز و کربوکسی‌متیل سلولز را به عنوان پوشش روی مقوا مورد مطالعه قرار دادند و گزارش کردند که مقاومت به عبور هوا پس از پوشش‌دهی افزایش می‌یابد [۵]. نتایج مشابهی توسط Mitsuhashi و Hamada (۲۰۱۶) گزارش شده است [۲۳].

### مقاومت به عبور هوا

مقاومت به عبور هوای کاغذ بدون پوشش (شاهد) و پوشش‌دهی شده در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار این مقاومت در کاغذ پوشش‌دهی شده در مقایسه با نمونه شاهد، به‌ویژه زمانی که از نانوکیتوزان استفاده می‌شود، افزایش چشم‌گیری داشته است. علاوه بر این، مقاومت به عبور هوا با افزایش ضخامت پوشش، به میزان قابل توجهی افزایش یافت. کاهش شدید نفوذپذیری کاغذهای پوشش‌دهی شده حاوی نانوفیبرسلولز نسبت به هوا را می‌توان به عواملی مانند کاهش ابعاد الیاف از میکرو به نانو در اثر فرآیند سوپراسیاب و افزایش سطح ویژه نانوالیاف مرتبط دانست. کاهش قطر و افزایش سطح ویژه نانوالیاف سبب تشکیل ساختاری متراکم‌تر و ایجاد سطح پیوند بسیار

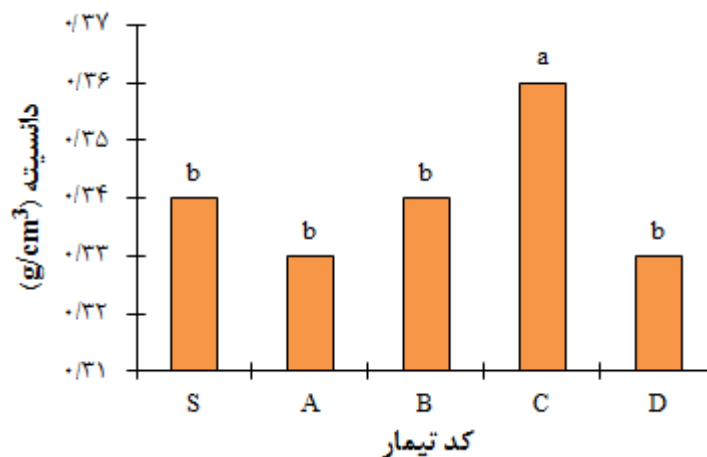


شکل ۴- اثر تیمارهای مختلف بر مقاومت به عبور هوا

درصد نانوفیبرسلولز به همراه ۰/۵ و ۱ درصد نانوکیتوزان ایجاد کرده‌است. از آنجا که کاغذ پوشش‌دهی شده با این تیمار دارای رطوبت کمی بوده و همچنین دارای کمترین ضخامت و بیشترین دانسیته می‌باشد، می‌توان گفت که ساختار متراکمی دارد (شکل ۵). افزایش پیوندهای بین الیاف سبب بهبود شکل‌گیری و استحکام کاغذ می‌گردد. که این امر، افزایش وزن پایه، کاهش ضخامت و افزایش دانسیته را به همراه دارد.

#### دانسیته

دانسیته ظاهری کاغذ یکی از مهم‌ترین خواص کاغذ است که تقریباً روی تمام خواص مقاومتی، فیزیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می‌گذارد [۲۴]. اختلاف بین مقادیر دانسیته کاغذها در سطح اختلاف آماری ۵ درصد معنی‌دار است. نتایج نشان داد در کاغذهای پوشش‌دهی شده، استفاده از ۴ درصد نانوفیبرسلولز به همراه ۰/۵ درصد نانوکیتوزان دانسیته بیشتری نسبت به حالت افزودن ۲



شکل ۵- اثر تیمارهای مختلف بر دانسیته

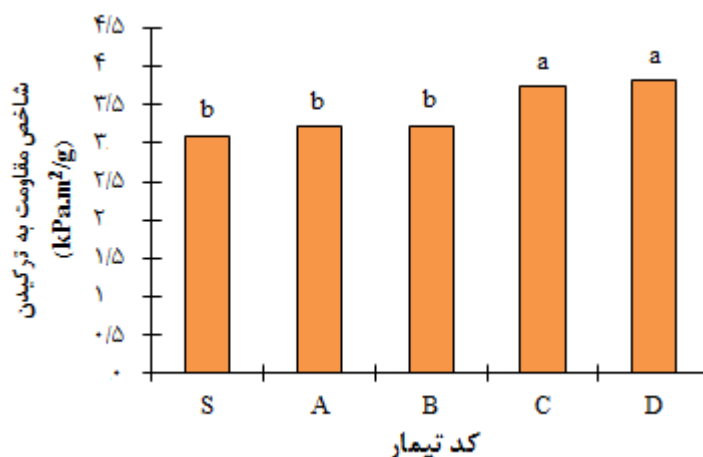
بر مقاومت به ترکیدن مؤثر می‌باشند [۲۴]. نتایج نشان داد در کاغذهای پوشش‌دهی شده، استفاده از ۴ درصد نانوفیبرسلولز به همراه ۰/۵ و ۱ درصد نانوکیتوزان مقاومت به ترکیدن بیشتری نسبت به حالت افزودن ۲ درصد نانوفیبرسلولز به همراه ۰/۵ و ۱ درصد نانوکیتوزان ایجاد کرده‌است (شکل ۶). بر اثر کوچک‌تر شدن ابعاد الیاف تا

#### مقاومت به ترکیدن

مقاومت به ترکیدن بیشتر تحت تأثیر تعداد پیوند بین الیاف می‌باشد به طوری که با افزایش تعداد پیوند بین الیاف، مقاومت به ترکیدن بهبود می‌یابد. همچنین شکل-گیری، دانسیته ظاهری، رطوبت و انعطاف‌پذیری الیاف نیز

نظر می‌رسد حضور و پخش یکنواخت کیتوزان در شبکه نانوفیبرسلولز، موجب ایجاد برهم‌کنش‌های بین مولکولی بیشتر شده و نقش یک پیونددهنده عرضی را ایفا می‌کند و در نتیجه احتمال توده‌ای شدن نانوفیبرسلولز کاهش یافته و از این طریق مقاومت‌ها بهبود می‌یابند [۱۸]. از آنجا که مقاومت به ترکیدن از جمله ویژگی‌های وابسته به پیوندیابی الیاف سلولزی است، کیتوزان به عنوان ماده بهبود دهنده مقاومت، با استفاده از پیوندهای ذکرشده موجب بهبود اتصالات شبکه‌ای الیاف و در نتیجه، بهبود مقاومت به ترکیدن می‌گردد. تأثیر بهبود مقاومت به ترکیدن توسط کیتوزان با نتایج Ashori و همکاران (۲۰۰۶) مطابقت دارد [۲۶].

مقیاس نانومتری، سطح ویژه فیبرهای سلولزی افزایش می‌یابد. این به معنی قرارگرفتن تعداد بیشتر گروه‌های در دسترس هیدروکسیل در سطح نانوفیبرها است که توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی را با نانوفیبرهای مجاور دارند و نهایتاً سبب تشکیل شبکه‌ای از نانوفیبرها می‌شوند. درهم رفتگی نانوفیبرها در واحد حجم بیشتر از درهم رفتگی میکروفیبرها در واحد حجم است. درهم رفتگی فیبرها بر خواص کاغذ به ویژه خواص مقاومتی اثر مثبتی دارد [۲۱ و ۲۵]. این یافته‌ها با نتایج به‌دست آمده توسط پژوهشگرانی همچون Ghaderi و همکاران (۲۰۱۴)، Hadilam و همکاران (۲۰۱۴) و Yousefi و همکاران (۲۰۱۳) که اثر افزودن نانوالیاف سلولزی را بر خواص مقاومتی فیلم و کاغذ مثبت ارزیابی کردند، مطابقت دارد [۳، ۲۱ و ۲۵].

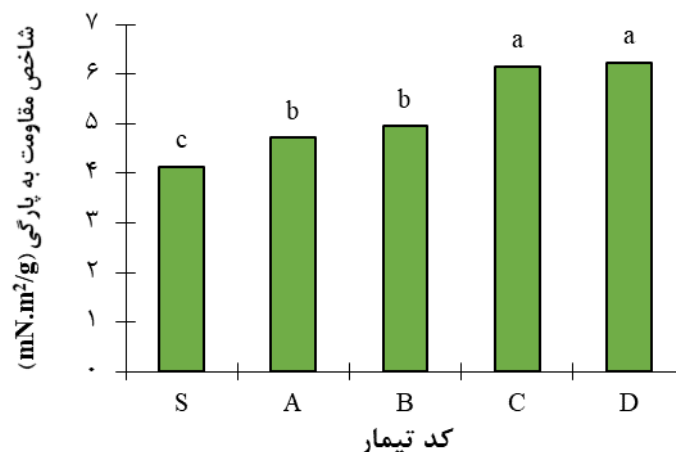


شکل ۶- اثر تیمارهای مختلف بر شاخص مقاومت به ترکیدن

شبکه‌های اطراف آن تأثیر می‌پذیرد. Afra و همکاران (۲۰۱۳) اعلام کردند که با اضافه کردن مقادیر زیاد (۲۰ درصد) سلولز نانوفیبریله شده، این مقاومت در بیشتر موارد کاهش می‌یابد و دلیل آن طول کوتاه‌تر سلولز نانوفیبریله شده نسبت به میکروفیبرها ذکر شده است [۲۷]. این یافته‌ها با نتایج به‌دست آمده توسط پژوهشگرانی همچون Ghaderi و همکاران (۲۰۱۴)، Hadilam و همکاران (۲۰۱۴) و Yousefi و همکاران (۲۰۱۳) که اثر افزودن نانوالیاف سلولزی را بر خواص مقاومتی فیلم و کاغذ مثبت ارزیابی کردند، مطابقت دارد [۳، ۲۱ و ۲۵].

### مقاومت به پارگی

طول و سطح پیوند بین الیاف از عوامل مهم مؤثر بر مقاومت به پارگی می‌باشند [۲۴]. با توجه به اینکه تعداد و کیفیت پیوند بر قدرت کلی اتصال بین الیاف مؤثر می‌باشد، در نمونه‌های تیمار شده به دلیل افزایش تعداد پیوند، مقاومت به پارگی نیز افزایش یافته است. نتایج نشان داد اثر تیمارهای مختلف بر مقاومت به پارگی کاغذ در سطح اختلاف آماری ۵ درصد معنی‌دار است؛ به طوری که مقاومت به پارگی کاغذ در نمونه‌های پوشش‌دهی شده با نانوفیبرسلولز- کیتوزان بیشتر از نمونه شاهد بود (شکل ۷). مقاومت به پارگی به‌طور مثبت از نقاط اتصال و



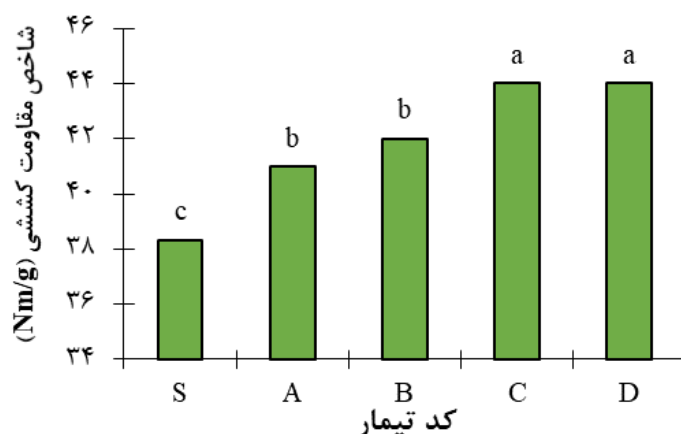
شکل ۷- اثر تیمارهای مختلف بر شاخص مقاومت به پارگی

است، مشخص شد که نانوفیبرسلولز خالص به تنهایی اثری بر سفتی خمشی ندارد [۲۹]. Hassan و همکاران (۲۰۱۶) به این نتیجه رسیدند که با افزایش سهم نانوکیتوزان در فیلم‌های نانوفیبرسلولز، مدول یانگ و مقاومت کششی افزایش می‌یابد [۱۸]. مقاومت کششی به طور مستقیم با ضخامت کاغذ، وزن پایه کاغذ، تعداد و کیفیت پیوندهای بین الیاف ارتباط دارد [۲۴]. لذا هر عاملی که منجر به افزایش تعداد و قدرت پیوند بین الیاف شود، منجر به بهبود مقاومت کششی می‌شود، البته در صورتی که شکل‌گیری ورق کاغذ نیز مناسب باشد. کیتوزان به دلیل پیوندیابی مناسب با الیاف موجب بهبود مقاومت‌های کاغذ می‌شود [۱۸]. Ashori و همکاران (۲۰۰۶) نشان دادند که پلیمرهای کاتیونی مانند کیتوزان به دلیل چگالی بار مثبت زیاد، به‌طور قابل توجهی می‌توانند با الیاف سلولزی اتصال ایجاد کنند [۲۶]. به علاوه، نانوکیتوزان به دلیل شباهت زیاد به سلولز و اندازه کوچک خود می‌تواند به راحتی وارد مناطق داخلی لیف و زنجیر سلولزی شده و مشابه یک پیوند عرضی عمل کند که میزان بیشتری بار را تحمل می‌کند [۳۰].

### مقاومت کششی

میانگین مقادیر مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دهی با نانوفیبرسلولز- کیتوزان با کاغذهای پوشش‌دهی نشده در سطح اختلاف آماری ۵ درصد تفاوت معنی‌دار داشت. به طوری که با افزایش مقدار نانوفیبرسلولز از ۲ به ۴ درصد مقاومت کششی بهبود یافت. تقویت اتصال بین الیاف توسط نانوفیبرسلولز، نقش مثبت ابعاد الیاف را بر مقاومت کششی نمایان می‌کند (شکل ۸). این امر به این دلیل است که نانوفیبرسلولز، تعداد پیوندها را در فیبرهای سلولز افزایش داده و سبب افزایش مقاومت کششی می‌شود. این نتایج همچنین نشان داد که در بهترین شرایط، مقاومت کششی نسبت به نمونه شاهد حدود ۳۰ درصد بهبود یافت. این مقادیر قابل مقایسه با یافته‌های Mirmahdi و همکاران (۲۰۱۸)، Mazhari Mousavi و همکاران (۲۰۱۷) و Hassan و همکاران (۲۰۱۶) است [۱، ۴ و ۱۸]. همچنین برخی گزارشات نشان می‌دهند تاثیر نانوفیبرسلولز بر مقاومت کششی کم است [۲۸]. در تحقیق دیگری که توسط Nazari و Bousfield (۲۰۱۶) در خصوص پوشش‌دهی توسط نانوفیبرسلولز انجام شده-





شکل ۸- اثر تیمارهای مختلف بر شاخص مقاومت کششی

## نتیجه گیری

در این تحقیق، تاثیر استفاده از روش اسپری برای پوشش دهی نانوفیبرسلولز/ نانوکیتوزان بر بهبود ویژگی های ممانعتی و مقاومتی کاغذهای چاپ و تحریر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد پوشش دهی نانوفیبرسلولز/ نانوکیتوزان به روش اسپری می تواند مقاومت به عبور هوا، مقاومت به ترکیدن، مقاومت به پارگی و مقاومت کششی کاغذ چاپ و تحریر ۸۰ گرمی را بهبود دهد. بهبود ویژگی های ممانعتی کاغذ قابل توجه بود و رابطه مستقیم با مقدار پوشش سطح آن داشت؛ به طوری که با استفاده از ۴ درصد نانوفیبرسلولز به همراه ۰/۵ و ۱ درصد نانوکیتوزان، مقاومت به عبور هوای کاغذها در سطح معنی دار آماری نسبت به نمونه شاهد افزایش یافت. همچنین، تمامی ویژگی های مقاومتی کاغذهای حاصل نیز افزایش قابل توجه و معنی دار آماری نشان دادند. با این وجود، با توجه به منابع موجود [۲۷] به نظر می رسد افزایش زیاده از حد سطح مصرف نانوالیاف سلولزی، بهبود و تقویت بیشتر و معنی دار آماری را در ویژگی های ممانعتی و مقاومتی کاغذها ایجاد ننماید؛ و البته این امر نیاز به بررسی های

جداگانه دارد. در مجموع، استفاده از روش اسپری برای پوشش دهی، با داشتن مزایای بهتر نسبت به روش پوشش دهی میله ای (مانند توزیع یکنواخت محلول پوشش دهی، استفاده از تجهیزاتی با هزینه تمام شده کمتر و مصرف کمتر مواد پوشش) می تواند در بهبود و تقویت ویژگی های ممانعتی و مقاومتی کاغذهای چاپ و تحریر دارای قابلیت های بالقوه مناسبی باشد. همچنین، استفاده از ضایعات کارتن کنگره ای کهنه (OCC) برای تولید نانوالیاف سلولزی در این تحقیق، می تواند به عنوان گامی مثبت در راستای تقویت فرآیند بازیافت کاغذ، حفظ محیط زیست و نیز، تولید محصولی با ارزش افزوده تجاری زیاد از ضایعات لیگنوسلولزی تلقی گردد.

## سپاسگزاری

از شرکت دانش بنیان نانو نوین پلیمر (ساری، استان مازندران) جهت تأمین دستگاه سوپراسیاب دیسکی برای این مطالعه سپاسگزاری به عمل می آید.

## منابع

- [1] Mirmahdi, S., Luiza Cafalchio de Oliveira, M., Ricardo, P., Hein, G., Vilela Dias, M., Isabel Grífoli de Luca Sarantópoulos, C. and Henrique Denzin Tonoli, G., 2018. Spraying cellulose nanofibrils for improvement of tensile and barrier properties of writing & printing (W&P) paper. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38:1-13.

- [2] Tatari, A. and Shekarian, E., 2014. The Importance of cellulose derivatives in producing biodegradable films for food packaging, packaging. *Packaging Science and Technologies*, 5(19):22-31. (In Persian).
- [3] Ghaderi, M., Mousavi, M., Yousefi, H. and Labbafi, M., 2014. All-cellulose nanocomposite film made from bagasse cellulose nanofibers for food packaging application. *Carbohydrate Polymers*, 104:59-65.
- [4] Mazhari Mousavi, M., Afra, E., Tajvidi, M., Bousfield, D. W. and Dehghani-Firouzabadi, M., 2017. Cellulose nanofiber/carboxymethyl cellulose blends as an efficient coating to improve the structure and barrier properties of paperboard. *Cellulose*, 24(7):3001-3014.
- [5] Mazhari Mousavi, M., Afra, E., Tajvidi, M., Bousfield, D. W. and Dehghani-Firouzabadi, M., 2018. Application of cellulose nanofibril (CNF) as coating on paperboard at moderate solids content and high coating speed using blade coater. *Progress in Organic Coatings*, 122:207-218.
- [6] Sun, X., Wu, Q., Zhang, X., Ren, S., Lei, T., Li, W., Xu, G. and Zhang, Q., 2018. Nanocellulose films with combined cellulose nanofibers and nanocrystals: tailored thermal, optical and mechanical properties. *Cellulose*, 25(2):1103-1115.
- [7] Dufresne, A. 2013. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial, *Materials today*, 16(6):220-227.
- [8] Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J., 2012. Microfibrillated cellulose – its barrier properties and applications in cellulose materials: A review, *Carbohydrate Polymers*, 90:735-764.
- [9] Rani, M., Agarwal, A. and Negi, Y.S., 2010. Review: Chitosan based hydrogel polymeric beads - As drug delivery system. *BioResources*, 5(4):2765-2807.
- [10] Tuyserkani H. and Sedaghat, F., 2011. Chitin and chitosan: structure, properties and applications. *Iranian Journal of Aquatic Ecology*, 2(3):26-40. (In Persian).
- [11] Long, Z., Wu, M., Peng, H., Dai, L., Zhang, D. and Wang, J., 2015. Preparation and oil-resistant mechanism of chitosan/cationic starch oil-proof paper. *BioResources*, 10(4):7907-7920.
- [12] Xu, K., Chen, T., Zheng, Z., Huang, S., Li, K. and Zhong, T., 2015. Effects of natural chitosan as biopolymer coupling agent on the pyrolysis kinetics of wood flour/polyvinyl chloride composites. *BioResources*, 10(3):4903-4912.
- [13] Zheng, X., Yin, Y., Jiang, W., Xing, L. and Pu, J., 2015. Synthesis and characterization of low molecular weight chitosan. *BioResources*, 10(2):2338-2349.
- [14] Abdollahi, M., Rezaei, M. and Farzi, G., 2011. Preparation and evaluation of properties of biodegradable Nanoclay chitosan Nanocomposites for application in food packaging. *Iranian Journal of Food Science and Technology*, 7(1):71-79. (In Persian)
- [15] Chen, Z., Li, C., Song, Z. and Qian, X., 2014. Modification of precipitated calcium carbonate filler for papermaking with adsorption of cationically derivatized chitosan and carboxymethyl chitosan. *BioResources*, 9(4):5917-5927.
- [16] Vaz, J. M., Pezzoli, D., Chevallier, P., Campelo, C.S., Candiani, G. and Mantovani, D., 2018. Antibacterial coatings based on chitosan for pharmaceutical and biomedical applications. *Current pharmaceutical design*, 24(8):866-885.
- [17] Chang, A.K.T., Frias Jr, R.R., Alvarez, L.V., Bigol, U.G. and Guzman, J.P. M.D., 2019. Comparative antibacterial activity of commercial chitosan and chitosan extracted from *Auricularia* sp. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 17:189-195.
- [18] Hassan, E.A., Hassan, M.L., Abou-Zeid, R.E. and El-Wakil, N.A., 2016. Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating. *Industrial Crops and Products*, 93:219-226.

- [19] Souza, A.G., Kano, F.S., Bonvent, J.J. and Rosa, D., 2017. Cellulose nanostructures obtained from waste paper industry: A comparison of acid and mechanical isolation methods, *Materials research*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0863>.
- [20] Danial, W.H., Majid, Z.A., Muhid, M.N.M., Triwahyono, S., Bakar, M.B., and Ramli, Z., 2015. The reuse of wastepaper for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymer*, 118:165–169.
- [21] Hadilam, M.M., Afra, E., Ghasemian, A. and Yousefi, H., 2014. Preparation and properties of ground cellulose nanofibers. *Journal of wood and forest science and technology*, 20(2):139-149. (In Persian).
- [22] Fendler, A., Villanueva, M.P., Gimenez, E. and Lagarón, J.M., 2007. Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers. *Cellulose*, 14(5):427-438.
- [23] Hamada, H. and Mitsuhashi, M., 2016. Effect of cellulose nanofibers as a coating agent for woven and nonwoven fabrics. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(2):255-260.
- [24] Afra, E., 2006. Properties of paper: An introduction, Aijj Publications, 392 p. (Translated In Persian).
- [25] Yousefi, H., Faezipour, M., Hedhazi, S., Mazhari Mousavi, M., Azusa, Y. and Heidari, A.H., 2013. Comparative study of paper and nanopaper properties prepared from bacterial cellulose nanofibers and fibers/ground cellulose nanofibers of canola straw. *Industrial Crops and Products*, 43:732-737.
- [26] Ashori, A., Harun, J., Zin, W.M. and Mohd. Yusoff, M.N., 2006. Enhancing dry-strength properties of kenaf (*Hibiscus cannabinus*) paper through chitosan. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(1):125-129.
- [27] Afra, E., Yousefi, H., Hadilam, M.M. and Nishino, T., 2013. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97:725-730.
- [28] Kumar, V., Elfving, A., Koivula, H., Bousfield, D. and Toivakka, M., 2016. Roll-to-roll processed cellulose nanofiber coatings. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(12):3603-3613.
- [29] Nazari, B. and Bousfield, D.W., 2016. Cellulose nanofibers influence on properties and processing of paperboard coatings. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 31(3):511-520.
- [30] Chattopadhyay, D. and Inamdar, M.S., 2013. Improvement in properties of cotton fabric through synthesized nano-chitosan application. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 38:14-21.

## Effect of cellulose nanofibers (CNF) and nano chitosan spray on the properties of printing and writing paper

### Abstract

The objective of this study was to investigate the effect of an experimental spray coating method of cellulose nanofibers (CNF)/nanochitosan suspensions on the barrier and strength properties of printing and writing paper. Spray coating operation was done using two levels of CNF (2 and 4 percent) and nanochitosan (0.5 and 1 percent), under constant spray conditions including spray time (20 seconds) and spray distance (20 cm). Field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) was done for the morphological assessments. Barrier and strength properties were determined according to the related TAPPI standard test methods. FE-SEM analyses showed that the mean diameter of CNF and nanochitosan were as  $28\pm 10$  nm and  $40\pm 10$  nm, respectively. Results also showed that spray coating method of CNF/nanochitosan significantly improved the barrier and strength properties. It can be totally concluded that spray coating, having advantages compared to the auto bar coating method (including uniform distribution of the coating suspension, lower equipment costs, lower use of the coating material), is an appropriate method for the improvement of barrier and strength properties of printing and writing paper. In addition, use of OCC for CNF preparation, can be considered as a positive step in development of the paper recycling application, environmental preservation and, production of a value-added product from linocellulosic wastes.

**Keywords:** spray, coating, OCC, CNF, nano-chitosan, barrier properties, strength properties.

**A. Ghasemian**<sup>1\*</sup>

**M. Ghaffari**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Associate prof., Pulp and paper technology, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

<sup>2</sup> Ph.D. Graduate, Pulp and paper Technology, Gorgan university of agricultural sciences & natural resources, Gorgan, Iran

Corresponding author:

[ali.ghasemian1960@yahoo.com](mailto:ali.ghasemian1960@yahoo.com)

Received: 2019/01/25

Accepted: 2019/02/27