

## بهبود ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذهای تست لاینر پوشش‌دهی شده با لیگن‌ین اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده

### چکیده

تولید ماده پوشش‌دهی بر پایه لیگن‌ین استحصال شده از مایع پخت سیاه از فرآیند خمیرکاغذ سازی سودای باگاس بررسی شد. جهت رفع مشکل انحلال‌پذیری کم لیگن‌ین اصلاح نشده، اقدام به فرآوری آن با استفاده از روش سولفومتیل‌دار کردن شد. لیگن‌ین اصلاح نشده و لیگن‌ین سولفومتیل‌دار شده به‌طور خالص و یا در نسبت‌های ترکیبی مختلف با نشاسته بر روی مقوای تست لاینر اعمال شدند. ویژگی‌های فیزیکی، سطحی و مکانیکی کاغذهای پوشش‌دهی شده مورد آزمون قرار گرفتند. مقدار گرانش برای محلول لیگن‌ین خالص بسیار کم و در محدوده گرانشی آب می‌باشد. افزودن نشاسته، باعث افزایش گرانشی محلول‌های لیگن‌ین-نشاسته شد. بررسی ویژگی‌های آب‌گریزی کاغذها نشان داد که تیمار با لیگن‌ین سولفومتیل‌دار شده در مقایسه با لیگن‌ین بکر و نشاسته خالص به‌طور قابل‌توجهی باعث کاهش جذب آب، کندتر شدن نرخ ترش‌دگی، کاهش سرعت جذب قطره آب و در نتیجه افزایش آب‌گریزی کاغذها می‌شود. نتایج رنگ سنجی حاکی از کاهش مقدار شاخص روشنی در کاغذهای تیمار شده با لیگن‌ین خالص نسبت به کاغذهای شاهد بود. در مقابل، در نتیجه‌ی سولفومتیل‌دار کردن لیگن‌ین، مقدار روشنی محلول به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافت به‌طوری‌که روشنی کاغذهای تیمار شده به این روش تا محدوده روشنی کاغذ شاهد و کاغذهای تیمار شده با نشاسته خالص ارتقا یافت. مقاومت به عبور هوا برای کاغذهای پوشش‌دهی شده با محلول لیگن‌ین خالص به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کمتر از کاغذهای پوشش‌دهی شده با محلول ترکیبی لیگن‌ین-نشاسته بود. نتایج حاصل از آزمون کششی کاغذ نشان داد که مقدار شاخص کشش برای کاغذهای پوشش‌دهی شده با هر دو لیگن‌ین اصلاح نشده و اصلاح شده، به‌صورت بارزی بیشتر از نمونه شاهد و در مورد تیمارهای ترکیبی در حد نشاسته خالص بود.

**واژگان کلیدی:** لیگن‌ین، سولفومتیل‌دار کردن، نشاسته، پوشش‌دهی کاغذ، تست لاینر، ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی.

امید غفارزاده<sup>۱،۲</sup>

سحاب حجازی<sup>۳</sup>

علی عبدالخانی<sup>۴</sup>

مریم عطائی‌فرد<sup>۵</sup>

محمد طاهرزاده<sup>۶</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری مهندسی صنایع خمیر و کاغذ، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۲</sup> مربی، عضو هیئت‌علمی دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

<sup>۳</sup> دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

<sup>۴</sup> دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

<sup>۵</sup> دانشیار، عضو هیئت‌علمی گروه علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران

<sup>۶</sup> استاد، عضو هیئت‌علمی گروه فرآوری زیستی، دانشگاه بوریوس، بوریوس، سوئد

مسئول مکاتبات:

[shedjazi@gau.ac.ir](mailto:shedjazi@gau.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۹/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۱۰/۲۷

پایانه‌تر و پرس‌آهارزنی صنعت کاغذسازی است که همین امر، صنعت کاغذسازی را به یکی از مهم‌ترین مشتریان نشاسته تبدیل می‌کند. نرخ مصرف کنونی نشاسته ذرت

### مقدمه

در حال حاضر از نظر وزنی، پس از الیاف سلولزی و پرکننده‌های معدنی، نشاسته سومین ماده پرکاربرد در

لایه پوشش‌دهی بر پایه نشاسته را تقلیل و مقاومت آن را افزایش دهد. ترکیب لیگنین و نشاسته باهدف ادغام قابلیت‌های هر دو ماده در موارد گوناگون موردبررسی قرار گرفته است. Johansson و همکاران (۲۰۱۲) ترکیب لیگنوسولفانات و نشاسته در بسته‌بندی مواد غذایی را بررسی کردند [۴]. Bhat و همکاران (۲۰۱۳) از لیگنین رسوب یافته در pH 4 تا ۵ و حل شده در DMSO قبل از افزودن به محلول نشاسته آبی در تهیه فیلم نشاسته-لیگنین استفاده و تغییر مقدار pH و میزان حلالیت در آب لیگنین در محلول مذکور را بررسی کردند [۵]. Kaewtatip و همکاران (۲۰۱۳) برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی و مقاومت به جذب آب نشاسته ترموپلاستیک، از لیگنین کرافت و لیگنین استری شده، استفاده نمودند. نتایج نشان دادند که مقاومت‌های مکانیکی در هر دو کامپوزیت نشاسته-لیگنین و نشاسته-لیگنین استری شده افزایش داشته است. علاوه بر این حضور لیگنین در کامپوزیت نشاسته جذب آب را کاهش داده است [۶]. Theng و همکاران (۲۰۱۷) لیگنین حاصل از مایع پخت سیاه باقی مانده فرآیند کرافت را در مقادیر ۵ تا ۲۹ درصد بر روی مقواهای حاصل از الیاف ذرت اعمال و مشاهده کردند که ویژگی‌های مقاومتی و آب‌گریزی مقوا افزایش یافت [۷]. Amjath Khan و همکاران (۲۰۱۸) لیگنین حاصل از مایع پخت سیاه باقی مانده فرآیند کرافت را استخراج و سپس کربوکسی‌متیل دار کردند. فرمولاسیون مذکور به طور مجزا و یا همراه با میکروکریستال سلولز با و بدون نشاسته به سطح کاغذ اعمال شد. نتایج نشان داد که ترکیب سه‌گانه لیگنین کربوکسی‌متیل دار شده/ میکروکریستال سلولز/ نشاسته موجب افزایش میزان جذب انرژی کششی به مقدار ۱۷ درصد و افزایش میزان شاخص کششی به مقدار ۱۱ درصد شد. در تحقیق مذکور از ویژگی‌های چاپ، شاخص شماره برداشت موم<sup>۱</sup> بررسی و مشاهده شد که در چاپ افسست این مقدار برای نمونه‌های تیمار شده با نشاسته و لیگنین کربوکسی‌متیل دار شده افزایش یافت. به علاوه مقدار ماتی در هر دو سری نمونه‌های تیمار شده با لیگنین کربوکسی‌متیل دار شده و یا با میکروکریستال سلولز افزایش یافت [۸].

صنعتی برای تولید کاغذ و مقوا ۱/۵ میلیون تن در سال است. به‌علاوه حدود ۴۰۰ هزار تن نشاسته در تهیه انواع چسب‌های مورد استفاده در تهیه کارتن‌های چندلایه و فرآورده‌های کاغذی لمینت شده مصرف می‌شود [۱]. نشاسته به دلیل قیمت پایین، فراوانی و زیست‌تجدیدپذیری ماده انتخابی برای تهیه یک لایه پوشش‌دهی شفاف است. به رغم داشتن مزایای فوق‌الذکر که نشاسته را برای کاربردهای گوناگون مستعد می‌سازد، می‌توان نقاط ضعفی هم برای آن متصور بود. یکی از مشکلات فرآورده‌های بر پایه نشاسته، رفتار رئولوژیکی آنها است. مقاومت نشاسته در برابر آب و بخار آب کم بوده و در واقع تحت تأثیر شرایط محیطی قرار دارد. مشاهده شده است که اگرچه لایه‌ها و پوشش‌های بر پایه نشاسته در دمای محیط مقاوم هستند اما با تغییر شرایط محیط به‌ویژه افزایش دما مقدار مقاومت آنها کاهش می‌یابد. همچنین در کل فرآورده‌های بر پایه نشاسته دارای ویژگی‌های مکانیکی نسبتاً ضعیفی هستند [۲]. علاوه بر این، با توجه به مصارف غذایی نشاسته و افزایش جمعیت دنیا در صورت استفاده بی‌رویه از این ماده غذایی در سایر صنایع به‌ویژه صنعت کاغذسازی امنیت غذایی جهانی در معرض خطر خواهد بود. همچنین، نشاسته ذاتاً به آب حساس بوده و با توجه به ماهیت ساختاری می‌تواند موردحمله عوامل بیولوژیکی قرار گیرد. از این رو با وجود این که میزان مصرف نشاسته در صنعت کاغذ بسیار زیاد است اما تلاش بر این است که برخی از بیوپلیمرها و همچنین برخی از مواد سنتزی که در برخی موارد مزایایی را نسبت به نشاسته دارند، در قسمت‌هایی از صنایع کاغذسازی به‌صورت کامل و یا بخشی جایگزین نشاسته شوند.

لیگنین دومین بیوپلیمر فراوان در طبیعت است که تولید آن در صنایع خمیرکاغذ و پالایشگاه‌های زیستی در حجم زیاد امکان‌پذیر بوده و در صورت استحصال و خالص‌سازی می‌تواند در موارد گوناگون مورد استفاده قرار گیرد [۳]. مایع پخت سیاه باقی‌مانده از فرآیندهای خمیرکاغذ سازی شیمیایی یکی از منابع ارزان و دارای حجم بسیار بالای لیگنین است. استفاده از لیگنین که ماهیت آب‌گریز دارد ممکن است بتواند میزان آب‌دوستی

<sup>۱</sup> Wax pick number

در این پژوهش، تیمار سولفومتیل‌دار کردن (سولفومتیلاسیون) به‌منظور اصلاح شیمیایی لیگنین و تبدیل آن به یک فرآورده با انحلال‌پذیری نسبی بیشتر در آب اعمال شده است. همچنین کربوکسی متیل سلولز نیز با هدف تثبیت ذرات لیگنین بر روی کاغذ [۱۱]، جلوگیری از جدا شدن آن در تماس با آب و بهبود گرانشی [۱۲] و [۱۳] در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

### مواد

کاغذ مورد استفاده در این پژوهش از نوع تست لاینر و با گرماژ ۱۲۵ تا ۱۳۵ از کارخانه SCA در کشور سوئد تهیه شد. هیچ‌گونه فرآوری سطحی اعم از اعمال لایه آهار و یا لایه پوشش بر روی کاغذ مذکور انجام نشده بود. مایع پخت سیاه باقی‌مانده از پخت سودای باگاس از کارخانه کاغذسازی پارس واقع در هفت تپه استان خوزستان تهیه شد. نشاسته مورد استفاده در این تحقیق از نوع آنیونی بوده و از شرکت گلوکوزان واقع در شهرک صنعتی البرز واقع در استان قزوین تهیه شد. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده شامل اسیدسولفوریک (۹۸ درصد)، سولفیت سدیم، هیدروکسید سدیم و کربوکسی متیل سلولز با وزن مولکولی ۲۵۰۰۰۰ و درجه استخلاف ۱/۲ از شرکت Sigma aldrich خریداری شدند.

### روش‌ها

#### تعیین درصد خشکی

اندازه‌گیری درصد خشکی مایع پخت سیاه طبق استاندارد T 550 om-03 آیین‌نامه Tappi صورت پذیرفت. ۵۰ میلی‌لیتر از مایع پخت سیاه باقی‌مانده را (در قالب سه تکرار) در داخل آون با دمای ۱۰۳ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. درنهایت با استفاده از رابطه زیر مقدار درصد خشکی محاسبه شد:

$$(1) \quad \text{درصد خشکی} = \left[ \frac{\text{وزن ثانویه (بعد از خشک شدن)}}{\text{وزن اولیه}} \right] * 100$$

به موجب انحلال‌پذیری پایین لیگنین و عدم تمایل مولکول‌های آن برای ایجاد یک شبکه پیوسته (همگن) برای کاربرد این ماده به‌عنوان ماده پوشش‌دهی، استفاده از اتصال‌دهنده‌های عرضی در ترکیب با لیگنین و در مرحله تهیه محلول پوشش‌دهی نیز می‌تواند مؤثر باشد. برقراری پیوندهای شیمیایی بیشتر بین اجزای لیگنین با استفاده از اتصال‌دهنده‌هایی نظیر کربوکسی متیل سلولز، اپیکلروهیدرین، آمونیوم زیرکونیوم کربنات مورد بررسی قرار گرفته و نتایج مثبتی را نشان داده است. Javed و همکاران (۲۰۱۸) یک فیلم حاصل از محلول لیگنین-نشاسته را باهدف بهبود مقاومت‌های مکانیکی و آب‌گریزی بر روی کاغذ اعمال کردند. در این تحقیق، آمونیوم زیرکونیوم کبالت به محلول اعمال و مشاهده شد که در نتیجه این فرآیند مدول الاستیسیته کاغذ افزایش یافت که حاکی از امکان ایجاد اتصال عرضی با این ماده بوده است. به علاوه مشاهده شد که در مقایسه با نمونه شاهد، اعمال آمونیوم زیرکونیوم کبالت موجب کاهش میزان انحلال فیلم لیگنین-نشاسته و در نتیجه ماندگاری بیشتر آن بر روی کاغذ و آب‌گریزی بیشتر آن می‌شود. میزان نفوذ بخار آب نمونه‌های تیمار شده نسبت به نمونه شاهد اندکی کاهش یافت [۹].

با توجه به اینکه تاکنون در کارخانه کاغذسازی پارس، کاربرد خاصی برای استفاده از لیگنین سودا تعریف نشده است، نتایج این پژوهش می‌تواند محصولی دارای ارزش افزوده برای این واحد صنعتی معرفی کند. علاوه بر این، استفاده از لیگنین به‌عنوان درصدی از ماده پوشش‌دهی و در راستای جایگزینی با یخشی از نشاسته می‌تواند به‌صرفه جویی در استفاده از نشاسته منجر شود. از سوی دیگر لیگنین سودا به دلیل انحلال‌پذیری کم در آب و عدم واکنش‌پذیری زیاد کاربردهای صنعتی محدودی در مقایسه با لیگنوسولفانات دارد. بنابراین افزایش دامنه کاربرد، مستلزم اصلاح شیمیایی آن است. در فرآیند اصلاح شیمیایی لیگنین با کاتیونی / آنیونی کردن لیگنین و اتصال ترکیب کاتیونی یا آنیونی به آن، افزایش انحلال‌پذیری امکان‌پذیر بوده که می‌تواند باعث توسعه کاربردهای نهایی لیگنین شود [۷ و ۱۰]. مشاهده شده است که اصلاح شیمیایی لیگنین، نه تنها موجب افزایش واکنش‌پذیری آن، بلکه موجب پخش بهتر آن در مواد پلیمری می‌شود. لذا

## استخراج لیگنین از مایع پخت سیاه باقی مانده

### فرآیند سودا

برای رسوب لیگنین از روش اسیدی استفاده شد. اسیدسولفوریک ۶ مولار به صورت تدریجی (قطره‌ای) به مایع پخت سیاه باقی مانده اضافه شد [۱۴]. تیتراسیون اسیدسولفوریک تا مرز کاهش pH به ۲/۵ تا ۳ ادامه یافت. در مرحله بعد، مخلوط کلوتیدی حاصل صاف و لیگنین جدا شده خشک گردید. سپس لیگنین خشک شده جهت خالص سازی در اتانول ۷۰ درصد غوطه‌ور و به مدت ۲۴ ساعت هم زده شد. جزء محلول در اتانول صاف شده و به‌عنوان "لیگنین استحصال شده" جمع‌آوری و خشک شده و برای استفاده در مراحل بعدی در کیسه‌های پلی‌اتیلنی نگهداری شد.

### تهیه لیگنین سولفومتیل‌دار شده (لیگنین

#### سولفومتیله)

در این فرآیند ۲ گرم لیگنین استحصال شده اصلاح نشده با ۰/۲ گرم فرمالدهید در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۱ ساعت ترکیب شد. سپس ۰/۲ گرم سولفیت سدیم به ترکیب اضافه شد. این واکنش در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۵ ساعت با استفاده از بالون سه دهانه ۵۰۰ میلی‌لیتری و همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه زیر هود آزمایشگاهی برای مکش بخارات ایجاد شده- انجام گرفت. pH محلول با استفاده از هیدروکسید سدیم در حدود ۹ تنظیم شد.

### تهیه محلول نشاسته

برای تهیه محلول نشاسته، مقدار ۴ گرم از پودر نشاسته به تدریج در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شده و تا محدوده درجه حرارت ۸۰-۹۵ درجه سانتی‌گراد و با دور ۳۵۰ بار در دقیقه هم زده شد. پس از گذشت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه از جوشیدن محلول، حرارت به تدریج کاهش داده شد تا از سرد شدن سریع محلول جلوگیری شود. محلول تهیه شده یکنواخت، همگن و ژله‌ای بوده و ذرات نشاسته در آن با چشم غیر مسلح قابل مشاهده نبود.

### تهیه محلول کربوکسی متیل سلولز

تهیه محلول کربوکسی متیل سلولز، مشابه شرایط فوق‌الذکر برای تهیه نشاسته صورت گرفت.

### تهیه محلول پوشش‌دهی

مقدار ۲۰ گرم لیگنین (اصلاح نشده و سولفومتیله) در دو فرآیند موازی و جداگانه هرکدام در ۱۰۰ سی‌سی آب مقطر حل شده و به مدت دو ساعت توسط همزن مغناطیسی با دور ۳۵۰ بار در دقیقه در دمای ۶۰ درجه سلسیوس هم زده شدند. برای افزایش انحلال‌پذیری، pH محلول با افزودن تدریجی هیدروکسید سدیم ۱ مولار به محدوده ۱۰ تا ۱۱ افزایش داده شد. افزایش حجم محلول ناشی از افزودن محلول هیدروکسید سدیم محاسبه و در تعیین غلظت نهایی محلول در نظر گرفته شد. پس از اتمام فرآیند تهیه محلول نهایی از لیگنین، مقدار pH با افزودن اسیدسولفوریک به محدوده ۸ تا ۹ کاهش داده شد که به محدوده pH خنثی نزدیک‌تر بوده و جهت اعمال در سطح کاغذ مناسب‌تر است. محلول کربوکسی متیل سلولز تهیه شده در طول فرآیند تهیه محلول پوشش‌دهی از لیگنین به طور تدریجی به مقدار ۱۰ درصد حجم کل محلول اضافه شد. سپس محلول با استفاده از سانتریفیوژ آزمایشگاهی با دور ۵۰۰۰ بار در دقیقه به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه فرآوری و قسمت نامحلول آن جداسازی شد. در ادامه جزء محلول در بطری پلاستیکی قرار داده و بعد از کدگذاری جهت اعمال بر سطح کاغذ در دمای اتاق نگهداری شد.

در مرحله بعد محلول‌های ترکیبی لیگنین- نشاسته تهیه شدند. در جدول شماره یک تیمارهای ۳، ۴ و ۵ مربوط به محلول‌های ترکیبی تهیه شده در سه نسبت مختلف به صورت ۲۵ به ۷۵، ۵۰ به ۵۰، ۷۵ به ۲۵ درصد به ترتیب برای نسبت لیگنین به نشاسته بوده و تیمار شماره ۶ مربوط به محلول خالص نشاسته است. همچنین تیمار شماره ۷ مربوط به محلول ترکیبی با نسبت ۷۵ به ۲۵ به ترتیب برای نشاسته و لیگنین سولفومتیله می‌باشد.

جدول ۱- فهرست و مشخصات تیمارها

تیمار	نسبت لیگنین به نشاسته	نوع لیگنین
۱ (شاهد)	-	-
۲	۱۰۰ به صفر	اصلاح نشده
۳	۷۵ به ۲۵	اصلاح نشده
۴	۵۰ به ۵۰	اصلاح نشده
۵	۲۵ به ۷۵	اصلاح نشده
۶	صفر به ۱۰۰	بدون لیگنین
۷	۲۵ به ۷۵	سولفومتیل دار شده

### پوشش‌دهی کاغذ

محلول‌های آماده شده فوق‌الذکر با استفاده از میله پوشش‌دهی دستی<sup>۱</sup> (شکل ۱) به شماره ۲ ۴۰ میکرون بر روی کاغذ تست لاینر اعمال شدند. کاغذهای پوشش‌دهی شده به مدت ۷ الی ۱۰ دقیقه درون آون با دمای ۶۰ درجه قرار داده شده و پس از نگهداشت در دمای محیط به مدت ۱۸ الی ۲۴ ساعت در کیسه‌های زیپ‌دار بزرگ قرار داده شدند. شکل ۲ تصویر چند نمونه از کاغذهای تیمار شده را در مقایسه با نمونه شاهد نشان می‌دهد.

### تعیین گرانروی

مقدار گرانروی برای محلول‌های پوشش‌دهی ذکر شده در جدول شماره یک اندازه‌گیری شد. مقادیر در محدوده دمای  $23 \pm 1$  درجه سانتی‌گراد و با استفاده از ویسکومتر مدل Vibro SV-10 موجود در آزمایشگاه شیمی دانشگاه بوروس<sup>۳</sup> واقع در کشور سوئد محاسبه شد. عدد گزارش شده توسط دستگاه برحسب واحد میلی‌پاسکال ثانیه است که هر واحد آن معادل یک سانتی پواز می‌باشد.

### آزمون جذب آب

برای اندازه‌گیری میزان جذب آب توسط کاغذ از روش آزمون کاب<sup>۴</sup> استفاده شد. در این آزمون مقدار

<sup>۱</sup> Bar coater

<sup>۲</sup> معرف عمق شکاف در میله‌ی پوشش‌دهی

<sup>۳</sup> Borås

<sup>۴</sup> Cobb test

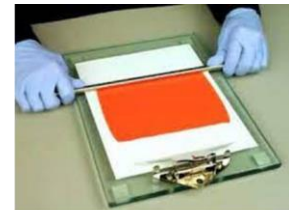
۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۱۲۰ ثانیه در تماس با کاغذهای شاهد و پوشش‌دهی شده قرار گرفت. سپس آب موجود در محفظه تخلیه‌شده و کاغذ موردنظر بین دو عدد کاغذ خشک‌کن قرار گرفته و با یک‌بار حرکت وردنه‌ی استاندارد در طول کاغذ و با جذب آب توسط کاغذ خشک‌کن، آب باقی مانده در کاغذ توزین شده و به‌عنوان شاخصی برای محاسبه میزان جذب آب در کاغذ در نظر گرفته شد. از تفاضل وزن کاغذ قبل و بعد از آزمون و سپس با استفاده از رابطه تناسبی، مقدار جذب آب در واحد مترمربع کاغذ محاسبه گردید.

### زاویه تماس

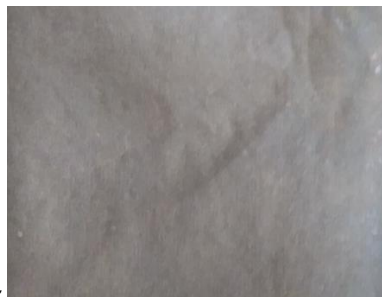
از دستگاه Attention Theta موجود در آزمایشگاه شیمی دانشگاه بوروس برای اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شد. روش کار این دستگاه بر مبنای قطره سیسیل است که یک روش رایج در تعیین ویژگی ترشوندگی سطوح جامد می‌باشد. در این روش، با استفاده از یک سرنگ متصل به یک منبع کوچک، یک قطره آب مقطر بر روی سطح کاغذ قرار داده می‌شود. دستگاه مذکور مجهز به لنز عکس‌برداری با وضوح بالا بوده که از لحظه برخورد قطره (ثانیه صفر) با سطح کاغذ تا ثانیه دهم پس از برخورد و به طور هم‌زمان از سمت راست و چپ، کار عکس‌برداری از قطره را انجام می‌دهد. از دو عدد مربوط به زاویه تماس در سمت راست و چپ میانگین گرفته می‌شود. نرخ عکس‌برداری ۱۲ بار در

شده در راستای فیلم، زاویه تماس را نشان می‌دهد. این آزمون برای هرکدام از کاغذها حداقل سه بار تکرار شد.

ثانیه بوده و در مجموع طی ۱۰ ثانیه تعداد ۱۲۰ عدد زاویه تماس برای قطره اندازه‌گیری می‌شود. زاویه بین خط مماس بر قطره در نقطه تماس و خط رسم



شکل ۱- میله پوشش‌دهی مورد استفاده و تخته کار



شکل ۲- (الف) نمونه کاغذ شاهد، (ب) نمونه کاغذ پوشش‌دهی شده (تیمار ۲): (ج) نمونه کاغذ پوشش‌دهی شده (تیمار ۷)

نمونه در داخل نگهدارنده توسط یک درپوش پیچشی محکم بسته شد. سپس جریان هوا با فشار ثابت ۷۰ میلی بار به طور عمودی از پایین به بالا به کاغذ اعمال شد به این ترتیب شدت جریان هوای عبوری از کاغذ محاسبه شد که نسبت معکوسی با مقاومت کاغذ به عبور هوا دارد. پس از اتمام زمان این مرحله، عدد محاسبه شده به عنوان فشار عبور هوا از کاغذ با واحد میلی‌بار گزارش شد.

### شاخص کششی

مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دهی شده طبق استاندارد ISO ۵۲۷-۱۹۹۶ اندازه‌گیری شد. برای این منظور از دستگاه Tinius Olsen موجود در آزمایشگاه پلیمر در دانشگاه بروس استفاده شد. نمونه‌ها به فرم دمبلی از کاغذ با استفاده از دستگاه الاستوکن<sup>۱</sup> برش داده شد و برای تست کششی مورد استفاده قرار گرفت. مقدار بار اعمال شده توسط دستگاه مذکور ۱۰۰ نیوتن و سرعت

### رنگ سنجی

برای تعیین اثر لایه پوشش‌دهی اعمال شده بر رنگ کاغذ از دستگاه موجود در پژوهشگاه رنگ و رزین تهران استفاده شد. مؤلفه‌های نوری کاغذها شامل مقدار روشنی ( $L^*$ )، مقدار ( $a^*$ ) مشخصه رنگ کاغذ از لحاظ قرمز (+) و سبز (-) بودن و مقدار ( $b^*$ ) مشخصه رنگ از لحاظ آبی (-) و زرد (+) بودن طبق آیین‌نامه T-۵۲۴ اندازه‌گیری شدند. شاخص‌ها در چهار تکرار از نقاط مختلف هر کاغذ (یکی در مرکز و چند بار در پیرامون) اندازه‌گیری و سپس میانگین‌گیری شدند.

### مقاومت به عبور هوا

برای اندازه‌گیری میزان مقاومت کاغذ به عبور هوا از دستگاه تخلخل‌سنج برند Topor موجود در آزمایشگاه نساجی دانشگاه بروس استفاده شد. برای این منظور، ابتدا کاغذ به شکل دایره‌ای با قطر ۳ سانتی‌متر طبق الگو برش داده شد و در محفظه موردنظر در دستگاه بارگذاری شد.

<sup>1</sup> Elastocen

گرانروی اندازه‌گیری شده، در محدوده محلول لیگنین اصلاح نشده و نشاسته باهمین نسبت بود (تیمار شماره ۵ و ۷ در شکل شماره ۱). نمونه نشاسته خالص (تیمار شماره ۶) دارای بیشترین مقدار گرانروی (۳۶ میلی پاسکال-ثانیه) است.

Konish و Gruber (۱۹۹۷) گزارش کردند که ترکیب سلولز کاتیونی محلول در آب و نشاسته آمیلوز که توأمان در دمای بالا در آب حل و به تدریج سرد شده، دارای گرانروی بیشتری از محلولی است که در آن پلیمرها به طور جداگانه و به تنهایی استفاده شوند [۱۴]. Qiao و همکاران (۲۰۱۵) مشاهده کردند که با افزودن کربوکسی متیل سلولز، مقدار گرانروی محلول نشاسته افزایش یافت. به علاوه با افزودن کربوکسی متیل سلولز، دمای انعقاد کاهش و میزان پیوندیابی افزایش یافت [۱۶]. همچنین Ergun و همکاران (۲۰۱۶) مشاهده کردند که گرانروی محلول سلولز با افزایش غلظت کربوکسی متیل سلولز افزایش می‌یابد [۱۷].

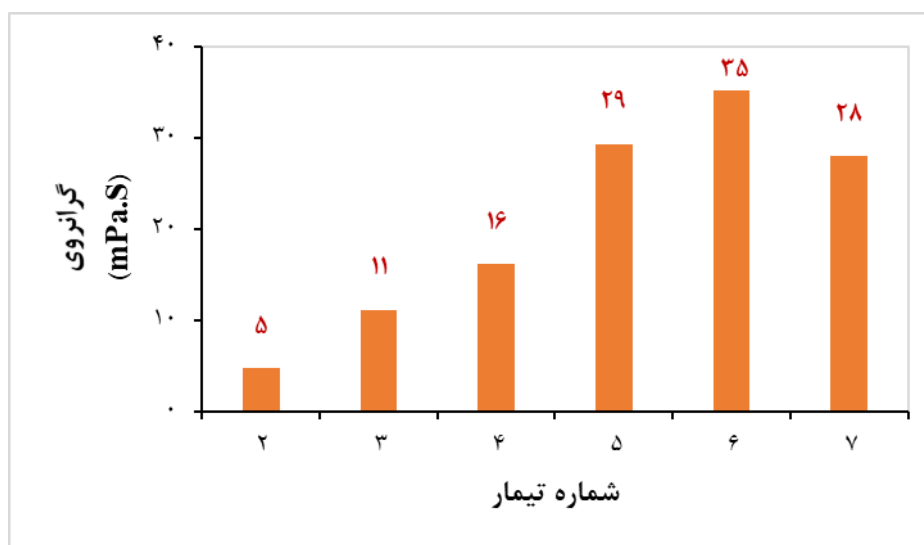
حرکت فک دستگاه ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه بود. شاخص کششی با تقسیم عدد مقاومت کششی بر وزن پایه کاغذها محاسبه شد.

## نتایج و بحث

### گرانروی

شکل شماره ۳ میزان گرانروی اندازه‌گیری شده برای محلول‌های پوشش‌دهی را نشان می‌دهد. طبق این شکل مقدار گرانروی برای محلول تیمار شماره ۲ بسیار کم (۴/۷) بود. اما با افزودن نشاسته مقدار گرانروی افزایش پیدا کرده است. به طوری که تیمار شماره ۵ با نسبت ۲۵ به ۷۵ لیگنین به نشاسته دارای بیشترین مقدار گرانروی (۲۹/۳) در بین محلول‌های ترکیبی است. در نتیجه‌ی افزایش گرانروی، تهیه یک محلول پوشش‌دهی همگن امکان‌پذیر خواهد بود.

در مورد محلول پوشش‌دهی بر پایه لیگنین سولفومتیل‌ه و نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد، مقدار



شکل ۳- مقادیر گرانروی برای محلول‌های پوشش‌دهی مختلف

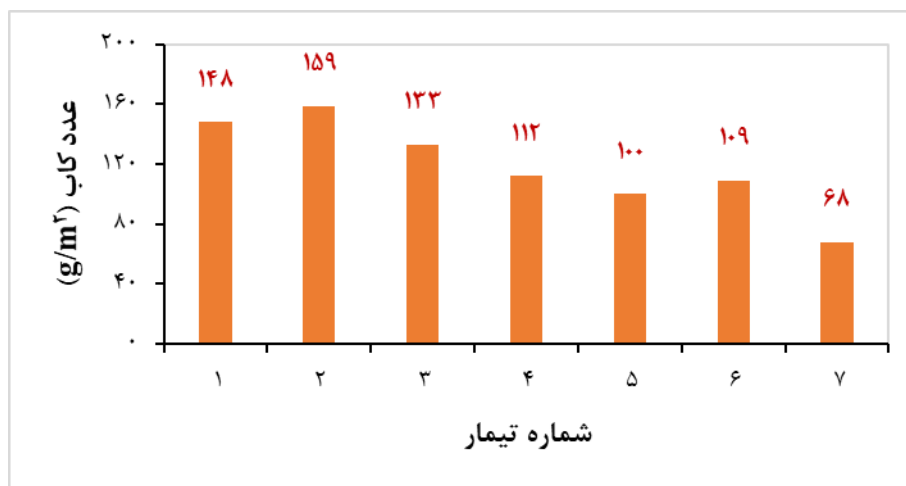
شماره پنج با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد لیگنین به نشاسته، عدد محاسبه‌شده با آزمون کاب کمتر از عدد محاسبه‌شده برای تیمار شماره شش (یعنی ۱۰۰ درصد نشاسته) است. طبق شکل شماره ۴، استفاده از لیگنین سولفومتیل‌ه به‌عنوان ماده پوشش‌دهی سطحی در ترکیب با نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد (تیمار شماره ۷) باعث کاهش

### آزمون جذب آب (کاب)

نتایج آزمون کاب نشان داد که تفاوت بارزی در مقدار جذب آب در بین انواع تیمارها و همچنین در مقایسه با نمونه شاهد وجود دارد. همان‌طوری که در شکل شماره ۴ مشخص است افزودن نشاسته به محلول لیگنین موجب کاهش عدد آزمون کاب شده است. به طوری که در تیمار

۶ (نمونه حاوی نشاسته خالص) به طور بارزی بیشتر است. Konish و Gruber (۱۹۹۷) قابلیت نشاسته در تشکیل ترکیبات آب‌گریز را گزارش کردند [۱۵]. Spiridon و همکاران (۲۰۱۱) کامپوزیت‌های مبتنی بر نشاسته را مطالعه و مشاهده کردند که با افزودن لیگنین، مقاومت کامپوزیت‌ها در برابر آب افزایش یافت [۱۸].

معنی‌دار در میزان جذب آب شده است. در مقایسه با تیمار شماره ۵، (با نسبت ۲۵ به ۷۵ برای لیگنین اصلاح نشده به نشاسته) عدد تعیین شده به روش کاب برای تیمار ۷، کاهش ۳۲ درصدی را نشان می‌دهد که حاکی از بهبود معنی‌دار در میزان آب‌گریزی کاغذها است. همچنین مقدار آب‌گریزی تیمار شماره ۷ در مقایسه با تیمار شماره



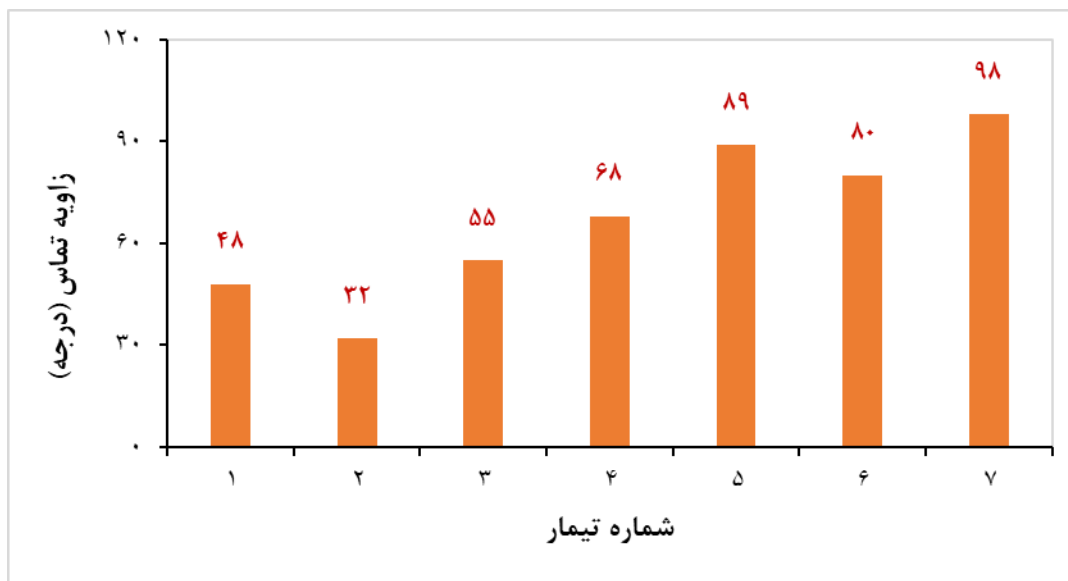
شکل ۴- نتایج آزمون کاب مقواهای تست لاینر شاهد و پوشش‌دهی شده

مایع مشخص می‌شود. زاویه تماس کوچک دلالت بر آب‌دوستی زیاد و زاویه تماس بزرگ دلالت بر آب‌گریزی دارد. عامل‌های تأثیرگذار بر ترشوندگی سطح کاغذ شامل تخلخل، دانسیته، ترکیب شیمیایی سطح کاغذ، دمای محیط و گرانیوی و کشش سطحی مایع می‌باشد. بررسی پدیده ترشوندگی در کشش سطحی و ایجاد اتصالات قوی بین سطح کاغذ و محلول‌های پوشش‌دهی سطحی و داخلی کاغذ بسیار حائز اهمیت است. نتایج آزمون زاویه تماس در شکل شماره ۵ ارائه شده است.

#### آزمون زاویه تماس

خاصیت ترشوندگی از جمله ویژگی‌هایی است که کیفیت سطح را بیان و مشخص می‌کند که یک جسم مایع چگونه و به چه میزان سطح جسم جامد را خیس نموده و روی آن گسترش می‌یابد. خاصیت ترشوندگی به شکل تبادل انرژی بین سطح جسم جامد و مایع ظاهر شده و به‌عنوان یک شرط لازم برای رسیدن به یک تعادل خواهد بود. ترشوندگی سطح جسم جامد توسط یک مایع معمولاً از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس بین سطح جسم جامد و





شکل ۵- نتایج آزمون تعیین زاویه تماس مقوای تست لاینر شاهد و پوشش‌دهی شده

میکا را در حضور پلی الکترولیت‌های کاتیونی مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که لیگنین، در صورت جذب و تثبیت، قادر به کم کردن میزان آب‌دوستی بود. ساختار لایه پوشش‌دهی لیگنینی و همچنین نرخ آب‌گریزی به نحوه افزودن پلیمر کاتیونی بستگی دارد. حداکثر زاویه تماس زمانی پیدا شد که لایه لیگنین جذب‌شده یک ساختار گرانولی تشکیل دهد. در مقابل، محلول ترکیبی پلیمر- لیگنین که در قالب یک محلول تهیه و به سطوح الیاف سلولزی اعمال شد، تأثیر چندانی در افت نرخ آب‌دوستی نداشت [۲۰].

#### مؤلفه‌های رنگ سنجی

طبق جدول شماره ۲، مقدار روشنی برای کاغذ شاهد برابر ۶۶ است که نشان می‌دهد مقدار روشنی نمونه شاهد از نمونه‌های تیمار شده بیشتر است. از لحاظ رنگی، این کاغذ در محدوده قرمز و زرد قرار دارد. تمام نمونه‌ها از لحاظ شاخص  $a^*$  در محدوده قرمز و از لحاظ شاخص  $b^*$  در محدوده زرد قرار دارند. همچنین مقدار شاخص  $b^*$  برای تمام تیمارها در یک محدوده بوده و تفاوت قابل‌ملاحظه‌ای بین این نمونه‌ها باهم و همچنین در مقایسه با نمونه شاهد وجود ندارد. اما در مورد شاخص  $a^*$  روند متفاوتی ایجاد شده است. همان‌طور که در جدول

مقدار زاویه تماس برای تیمار شماره ۲ کمتر از تیمار شاهد بود. اگرچه انتظار می‌رود با افزودن لیگنین مقدار آب‌گریزی کاغذ افزایش یابد اما نتایج معکوسی در این مورد حاصل شد. علت این پدیده ترش‌دگی الیاف سطحی کاغذ و همکشیدگی آنها در اثر تماس با محلولی با گرانیوی بسیار کم است. در مقابل، افزودن نشاسته باعث افزایش زاویه تماس شد که با نتایج آزمون کاب همسو است. در ادامه با افزایش نسبت نشاسته به لیگنین روند ترش‌دگی کندتر شد. طبق شکل شماره ۵ ماده پوشش‌دهی سطحی ترکیبی حاوی لیگنین سولفومتیل‌ه- نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد (تیمار شماره ۷) باعث کاهش معنی‌دار در میزان جذب آب کاغذ شد. زاویه تماس قطره آب برای کاغذ پوشش‌دهی شده با محلول مربوط به تیمار شماره ۷ نسبت به تیمار شماره ۵ و تیمار شماره ۶ به ترتیب افزایش ۱۱ و ۱۳ درصدی را نشان می‌دهد.

Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) مشاهده کردند که استفاده از لیگنین کرافت باعث بهبود نرخ آب‌گریزی کاغذها می‌شود. این در حالی است که در فرآیندی موازی با این پژوهش و در نتیجه استفاده از لیگنوسولفونات در فرمولاسیون محلول پوشش‌دهی، مقاومت در برابر جذب آب به طور قابل توجهی بهبود نیافت [۱۹]. Maximova و همکاران (۲۰۰۴) رفتار ترش‌دگی و مورفولوژی لایه پوشش‌دهی لیگنینی اعمال‌شده بر روی الیاف سلولزی و

تیمار شده با لیگنین سولفومیتیل-نشاسته)، به طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از تیمارهای شماره ۲، ۳، ۴ و ۵ (کاغذهای پوشش‌دهی شده با لیگنین اصلاح نشده با و بدون نشاسته) است. سولفومیتیل‌سیون لیگنین به طور قابل‌ملاحظه‌ای موجب بهبود مقدار روشنی کاغذ و افزایش آن تا محدوده تیمار شاهد و همچنین کاغذ تیمار شده با نشاسته خالص شده است که جلوه بصری بسیار مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های تیمار شده با لیگنین اصلاح نشده (تیمار شماره ۲) دارد. مقادیر محاسبه‌شده برای شاخص‌های قرمز/سبز بودن و همچنین زرد/آبی بودن در محدوده نمونه شاهد گزارش شد.

Sipponen و همکاران (۲۰۱۰) مشاهده کردند که اعمال لیگنین استخراج شده از سیوس جو دوسر بر الیاف خمیر کاغذ شیمیایی-حرارتی-مکانیکی در حضور لاکاز به طور معنی‌داری موجب کاهش درجه روشنی کاغذهای دست‌ساز شد [۲۱].

قابل مشاهده است برای تیمار شماره ۲، مقدار شاخص قرمزی به طور معنی‌داری کاهش یافته است. اما در مورد سایر تیمارها روند معکوسی وجود داشته و مقدار این شاخص برای تیمارهای ۳، ۴، ۵ و ۶ به طور معنی‌داری افزایش یافته است. در تیمار ۷، تفاوت بارزی با نمونه شاهد مشاهده نشد. در اینجا مقدار افت روشنی برای تیمار ۲ قابل‌ملاحظه است که با توجه به ماهیت تیره رنگ لیگنین، قابل پیش‌بینی است. در واقع پوشش‌دهی سطح کاغذ با ترکیب لیگنین-نشاسته و به ویژه لیگنین خالص موجب تیره‌تر شدن سطح کاغذها شد که با نزدیک شدن به رنگ کاغذ کرافت لاینر مطلوبیت بیشتری برای مشتریان دارد. در نقطه مقابل نتایج حاصل از تیمار شماره ۷ قرار دارد. نتایج نشان می‌دهد که فرآیند سولفومیتیل‌دار کردن لیگنین به طور قابل توجهی باعث بهبود ویژگی‌های رنگ‌سنجی کاغذ شد. طبق نتایج ارائه شده در جدول شماره ۲، مقدار روشنی ( $L^*$ ) برای تیمار شماره ۷ (کاغذ

جدول ۲- مقادیر رنگ‌سنجی ( $L, a, b$ ) برای انواع مقواهای تست لاینر شاهد و پوشش‌دهی شده

کد تیمار	روشنی ( $L^*$ )	قرمز-سبز ( $a^*$ )	زرد-آبی ( $b^*$ )
۱	۶۶	۴/۳	۱۶/۳
۲	۳۲	۱/۹	۸/۵
۳	۴۴/۹	۸/۴	۱۸/۳
۴	۴۷/۸	۸/۹	۲۰/۸
۵	۴۸/۹	۷/۶	۱۷/۳
۶	۶۴	۵	۱۹
۷	۵۹/۶	۴/۸	۱۵/۸

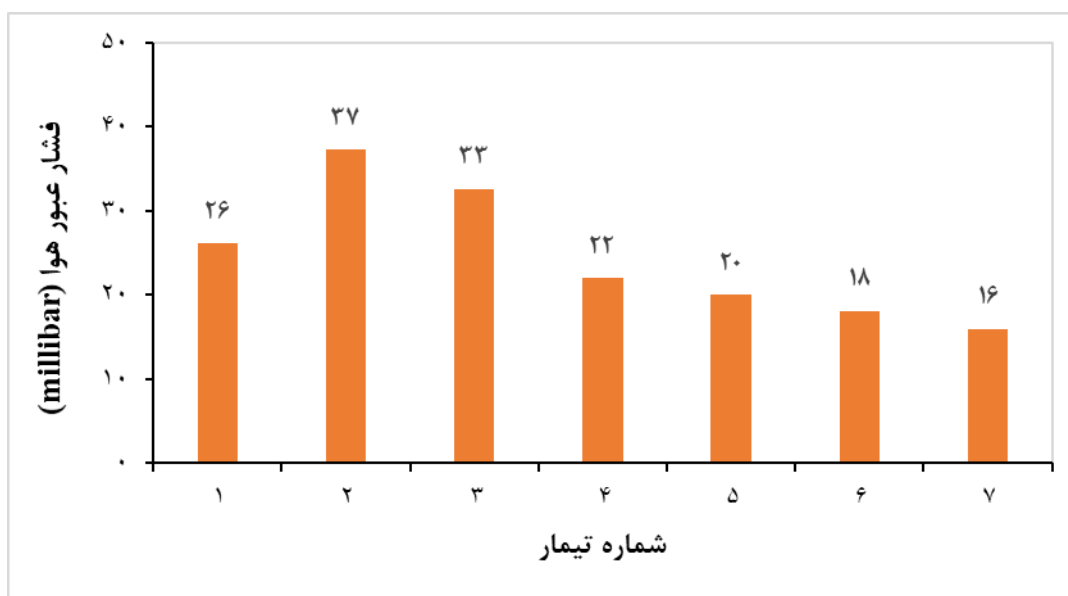
نمونه شاهد به دست‌آمده است. اما با افزایش نسبت نشاسته در محلول‌های پوشش‌دهی، مقاومت به عبور هوا روند افزایشی نشان داد. به این صورت که در تیمارهای ۴، ۵ و ۶ شدت عبور هوا کمتر از نمونه شاهد گزارش شد. در این بین، میزان نفوذپذیری هوا در تیمار شماره ۶ (حاوی ۱۰۰ درصد نشاسته)، کمترین مقدار را نشان می‌دهد. با کنار هم قرار دادن داده‌های شکل‌های شماره ۳ و ۶ این فرضیه شکل می‌گیرد که پوشش‌دهی با استفاده از محلول‌هایی با مقدار گرانی کمتر با ایجاد ترشدگی بیشتر موجب هم کشیدگی بیشتر در ساختار کاغذ شده

### مقاومت به عبور هوا

نفوذپذیری هوا به صورت حجم هوای عبوری از نمونه در یک دقیقه بیان می‌شود. نتایج آزمون بررسی مقاومت به عبور هوای کاغذها در شکل شماره ۶ ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که فشار هوای عبوری از کاغذهای شاهد و تیمار شده به طور قابل‌ملاحظه‌ای متفاوت است. اعمال یک لایه پوشش‌دهی لیگنینی (تیمار شماره ۲) در سطح کاغذ باعث افزایش شدت جریان هوای عبوری از مقطع عرضی کاغذها شده است. در واقع، فشار هوای عبوری بیشتر شده و در نتیجه مقاومت به عبور هوا کمتر از

پوشش‌دهی شامل محلول ترکیبی لیگنین کرافت- نشاسته و به موازات آن یک محلول ترکیبی از ترکیب لیگنوسولفانات و نشاسته، یک محلول بر پایه نشاسته و یک محلول بر پایه نشاسته-پرگلوتن را بر روی کاغذ اعمال و مشاهده کردند که کاهش معنی‌داری در میزان نفوذپذیری نمونه‌های تیمار شده وجود دارد. در این بین نمونه‌های تیمار شده با لیگنین کرافت-نشاسته چگال‌تر بوده و کمترین میزان نفوذپذیری را نشان دادند [۱۹].

است. در مقابل با افزایش گرانشی به دنبال افزایش نسبت نشاسته در محلول‌های پوشش‌دهی ترکیبی (تیمارهای ۴، ۵) و همچنین تیمار شماره ۶ (حاوی نشاسته خالص) مقدار مقاومت در برابر عبور هوا افزایش یافت. به علاوه تیمار شماره ۷ مربوط به محلول ترکیبی لیگنین سولفومتیله با نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد، بیشترین مقدار مقاومت به عبور هوا را نشان می‌دهد. Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهشی چند نوع محلول



شکل ۶- مقادیر مقاومت به عبور هوا برای مقوای تست لاینر شاهد و پوشش‌دهی شده

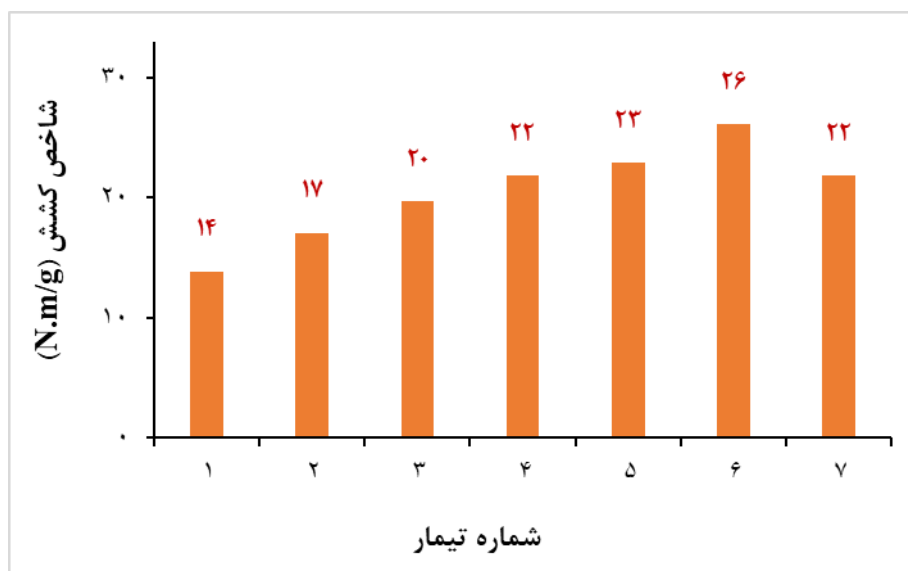
معنی‌داری باعث افزایش مقدار شاخص کشش شد. مقدار شاخص کششی برای تیمار مذکور، افزایش ۵۷ درصدی نسبت به تیمار شاهد را نشان می‌دهد که این تیمار را در محدوده تیمارهای شماره ۴ و ۵ قرار می‌دهد. نتایج نشان داد که تیمار شماره ۶ حاوی نشاسته خالص دارای بیشترین میزان مقاومت کششی می‌باشد. در اثر اعمال تیمار سولفومتیله کردن لیگنین میزان گروه‌های عاملی سولفون و هیدروکسیل در ساختار لیگنین افزایش پیدا می‌کند که در واقع نقاط بالقوه انجام واکنش و ایجاد پیوند هستند. لذا نشاسته با این لیگنین در مقایسه با لیگنین اصلاح نشده پیوندهای بیشتری برقرار می‌کند که در نهایت منجر به آهار و پوشش همگن‌تر و اتصالات بهتر در کاغذ و افزایش شاخص کشش می‌شود. نتایج به‌دست‌آمده با یافته‌های Han و Cho (۲۰۱۶) مطابقت دارد. آنها گزارش دادند که کاربرد مایع پخت سیاه باقی مانده حاصل از

### شاخص کشش

شکل شماره ۷ نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص مقاومت کششی برای کاغذهای پوشش‌دهی شده را نشان می‌دهد. نتایج حاصل از آزمون کششی کاغذ نشان داد که مقدار شاخص کشش برای کاغذهای پوشش‌دهی شده با محلول ۱۰۰ درصدی لیگنین بیشتر از تیمار شاهد است. به علاوه اعمال نشاسته به محلول پوشش‌دهی نیز باعث بهبود شاخص کششی شده است، به طوری که در تیمارهای ۳، ۴ و ۵ با افزایش نسبت نشاسته، شاخص کشش به طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافته و در بین تیمارهای ترکیبی لیگنین- نشاسته، تیمار شماره ۵ با نسبت ۷۵ به ۲۵ درصد نشاسته به لیگنین دارای بیشترین میزان شاخص کشش می‌باشد. به علاوه طبق شکل شماره ۵، استفاده از لیگنین سولفومتیله به‌عنوان ماده پوشش‌دهی در ترکیب با نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد (تیمار شماره ۷) به طور

پارگی شده است [۲۴]. نتایج Kopacic و همکاران (۲۰۱۸) حاکی از تأثیر مثبت پوشش دهی با لیگنین بر شاخص کشش کاغذ می‌باشد. افزایش شاخص کشش برای نمونه تیمار شده با نشاسته خالص دارای بالاترین مقدار گزارش شد؛ که اندکی بالاتر از کاغذ دارای پوشش لیگنوسولفونات/ لیگنین کرافت است. با این وجود شاخص کشش در تیمار بر پایه لیگنوسولفونات/ لیگنین کرافت حدود ۲۰ درصد بیشتر از کاغذ شاهد است. در تیمارهای مذکور یعنی فرمولاسیون‌های ساخته شده از ۵۰ درصد نشاسته و ۵۰ درصد لیگنین کرافت یا لیگنوسولفونات نیز مقادیر بالاتری را در مقایسه با فرمولاسیون لیگنین خالص مشاهده شد [۱۹].

فرآیند کرافت به‌عنوان عامل پوشش‌دهی بر روی کاغذ بسته‌بندی باعث بهبود مقاومت‌های خشک کاغذ می‌شود [۲۲]. Javed و همکاران (۲۰۱۸) مشاهده کردند که اعمال یک لایه متشکل از محلول لیگنین- نشاسته موجب افزایش مقدار مدول الاستیسیته کاغذ شد [۴]. به علاوه، Richardson و همکاران (۲۰۰۴) مشاهده کردند که برهمکنش‌هایی از نوع پیوند هیدروژنی در کامپوزیت لیگنین- نشاسته می‌تواند تشکیل شود [۲۳]. در مقابل، Jalali و Chaalaakeh (۲۰۱۷) مشاهده کردند که در فرآیند اندود سازی سطحی کاغذ بازیافتی با مایع پخت سیاه باقی مانده خمیر کاغذسازی، افزایش غلظت مایع - پخت سیاه، باعث کاهش مقاومت‌های کششی، ترکیدن و



شکل ۷- شاخص کشش برای مقوای تست لاینر شاهد و پوشش‌دهی شده

اما افزودن کربوکسی متیل سلولز و در ادامه افزایش نسبت نشاسته، باعث افزایش گرانروی محلول‌های ترکیبی لیگنین- نشاسته و همچنین لیگنین سولفومتیل- نشاسته شد. نتایج نفوذپذیری هوا با نتایج فوق هم‌خوانی دارد. مقاومت به عبور هوا در کاغذهای پوشش‌دهی شده با محلول لیگنین خالص به طور معنی‌داری کمتر از کاغذهای پوشش‌دهی شده با محلول ترکیبی لیگنین- نشاسته بود. در واقع با افزایش گرانروی در نتیجه‌ی افزایش نسبت نشاسته در محلول‌های پوشش‌دهی ترکیبی، مقاومت در برابر عبور هوا افزایش می‌یابد. نتایج رنگ

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش امکان جایگزینی بخشی از نشاسته و یا کل آن با لیگنین استحصال شده از مایع پخت سیاه حاصل از فرآیند خمیرسازی سودا مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به مقدار انحلال‌پذیری کم لیگنین که منجر به تهیه محلولی ناهمگن و با یکنواختی نامناسب می‌شود، اقدام به اصلاح شیمیایی لیگنین به روش سولفومتیل‌دار کردن (سولفومتیل‌اسیون) شد. مقدار گرانروی برای محلول لیگنین در حالت بدون استفاده از کربوکسی متیل سلولز بسیار ناچیز بوده و در محدوده گرانروی آب گزارش شد.

کاغذ، افزایش یافت. زاویه تماس قطره آب برای کاغذ پوشش‌دهی شده با محلول لیگنین سولفومتیله-نشاسته با نسبت ۲۵ به ۷۵ درصد، بیشتر از نمونه شاهد و نمونه‌های تیمار شده با انواع محلول‌های ترکیبی لیگنین اصلاح نشده-نشاسته و نشاسته خالص اندازه‌گیری شد. نتایج آزمون تعیین مقاومت کششی کاغذ نشان داد که مقدار شاخص کشش برای کاغذهای پوشش‌دهی شده با لیگنین اصلاح نشده/اصلاح شده) به طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از نمونه شاهد و در حد کاغذ پوشش داده‌شده با نشاسته خالص است.

سنجی حاکی از آن است که مقدار شاخص روشنی در کاغذهای تیمار شده با لیگنین اصلاح نشده نسبت به کاغذهای شاهد کاهش یافت. اما با انجام سولفومتیلایسیون لیگنین، مقدار روشنی محلول به طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش یافته که باعث بهبود مقدار روشنی در کاغذها و افزایش آن تا محدوده کاغذ شاهد و همچنین کاغذ تیمار شده با نشاسته خالص شد. بررسی ویژگی‌های آب‌گریزی کاغذ حاکی از آن است که با افزایش نسبت نشاسته در تیمارها و کاهش سهم لیگنین، روند ترش‌دگی و سرعت جذب قطره آب در سطح کاغذ، کاهش و میزان آب‌گریزی

## منابع

- [1] Paulauskiene, T., Teresiute, A., Uebe, J. and Tadzijevas, A., 2022. Sustainable Cross-Linkers for the Synthesis of Cellulose-Based Aerogels: Research and Application. *Journal of Marine Science and Engineering*, 10(4): 1-14.
- [2] Forssell, P., Lahtinen, R., Lahelin, M. and Myllärinen, P., 2002. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 47(2):125-129.
- [3] Gellerstedt, G. 2015. Softwood kraft lignin: Raw material for the future Industrial Crops and Products, 77:845-854.
- [4] Johansson, K., Winestrand, S., Johansson, C., Järnström, L. and Jönsson, L. J., 2012. Oxygen-scavenging coatings and films based on lignosulfonates and laccase. *Journal of Biotechnology*, 161(2):14-18.
- [5] Bhat, R., Abdullah, N., Din, R. H. and Tay, G. S., 2013. Producing novel sago starch-based food packaging films by incorporating lignin isolated from oil palm black liquor waste. *Journal of Food Engineering*, 119(2):707-713.
- [6] Kaewtatip, K. and Thongmee, J., 2013. Effect of kraft lignin and esterified lignin on the properties of thermoplastic starch. *Materials & Design*, 49(2):701-704.
- [7] Theng, D., El Mansouri, N. E. Arbat, G., Ngo, B., Delgado- Aguilar, M., Pelach, M.A., Fullana- i- Palmer, P. and Mutje, P., 2017. Fiberboards Made from Corn Stalk Thermomechanical Pulp and Kraft Lignin as a Green Adhesive. *BioResources*, 12(2):2379-2393.
- [8] Amjath Khan, F., Hussain, Z. and Hug, N., 2018. Carboxymethyl Lignin Bio Polymer and Microcrystalline Cellulose as a Surface Coating Additive to Improve the Properties of Paper on Starch Surface Sizing. *International Journal of Research in Advent Technology*, 6(6):2321-9637.
- [9] Javed, A., J., Ullsten, H., Rättö, P. and Järnström, L., 2018. Lignin-containing coatings for packaging materials. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 33(3):548-556.
- [10] Khorasani, Z., Abdolkhani. A., Hamzeh, Y., Momenbeik, F., and Hedjazi, S., 2019. Extraction of lignin with lignoboost process and production of water-soluble sulfonated derivatives from lignin of bagasse soda black liquor, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 10)2(:237-247. (In Persian).
- [11] Allahdady, M., Abdolkhani. A., and Hedjazi, S., 2022. Synthesis and characterization of aminated lignin-based hydrogel, *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 12)4(:551-560. (In Persian). [12] Liu, G. S., 2002. Production and application of sodium carboxymethyl cellulose. *Liaoning Chemical Industry*, 31(10):445-447.

- [13] Li, J. L., Liu, Q. X., Xu, L. J. and Xu, W. C., 2010. The application and research progress of carboxymethyl cellulose in paper printing & packing materials. *Packing Engineering*, 31(17):22-27.
- [14] Konduri, M, K., and Fatehi, P. 2015. Production of water-soluble hardwood kraft Lignin via Sulfomethylation using formaldehyde and sodium sulfite, *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 3 (6):1172–1182.
- [15] Gruber, J. V. and Konish, P.N., 1997. Aqueous viscosity enhancement through helical inclusion complex crosslinking of a hydrophobically-modified, water-soluble, cationic cellulose ether by amylose. *Macromolecules*, 30(18):5361–5366.
- [16] Qiao, Z., Gu, J., Yingfeng, Z., Tan, H. and Zhang, Y., 2015. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Addition on the Properties of Starch-based Wood Adhesive. *BioResources*, 9(4):6117-6129.
- [17] Ergun, R., Guo, J. and Huebner-Keese, B., 2016. Cellulose. *Encyclopedia of Food and Health*, 8(2):694-702.
- [18] Spiridon, I., Teaca, C. A. and Bodirlau, R., 2011. Preparation and characterization of adipic acid- modified starch microparticles/plasticized starch composite films reinforced by lignin. *Journal of Materials Science*, 46(2):3241–3251
- [19] Kopacic, S., Ortner, A., Guebitz, G., Kraschitzer, T., Leitner, J. and Bauer, W., 2018. Technical Lignins and Their Utilization in the Surface Sizing of Paperboard. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(18):6284-6291.
- [20] Maximova, N., Osterberg, M., Laine, J. and Stenius, P., 2004. The Wetting Properties and Morphology of Lignin Adsorbed on Cellulose Fibers and Mica. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 239(1–3):65–75.
- [21] Sipponen, M. H., Pastinen, O. A., Strengell, R., Hyotylainen, J, M, I., Heiskanen, I. T. and Laakso, S., 2010. Increased Water Resistance of CTMP Fibers by Oat (*Avena Sativa* L.) Husk Lignin. *Biomacromolecules*, 11(12):3511–3518.
- [22] Han, K. M. and Cho, B., 2016. Effect of Surface Sizing of Black Liquor on Properties of Corrugated Medium. *BioResources*, 11(4):10391–10403.
- [23] Richardson, G., Sun, Y., Langton, M. and Hermansson, A. M., 2004. Effects of Ca and Na lignosulfonate on starch gelatinization and network formation. *Carbohydrate Polymers*, 57(4):369–377.
- [24] Jalali Torshizi, H. and Chaalaakeh, R., 2017. Biorefinery of Black Liquor from Bagasse Soda Pulping as Surface Coating on Recycled Based Paper. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(4):498-508. (In Persian).

## Improvement of Physical and Mechanical Properties of Testliner Coated by Unmodified and Modified Lignins

### Abstract

The production of a coating agent based on the extracted lignin from black liquor of bagasse soda pulping was investigated. The crude lignin was modified via sulfomethylation method to increase its solubility. Both unmodified and sulfomethylated lignins were applied on the testliner papers with and without starch and physical, surface and mechanical properties of the coated testliners were evaluated. The viscosity of coated solution containing 100 percent of crude lignin was very low and similar as that of water. Addition of starch to coating solution resulted in increasing of the viscosity of formulation. Evaluation of hydrophobicity of coated testliners showed that compared to papers treated with unmodified lignin and starch, the papers treated with sulfomethylated lignin had significantly lower water absorption, wetting rate, absorption rate of water droplet, which resulted in hydrophobicity of papers. Colorimetric analyses showed a decrease in lightness ( $L^*$ ) of the coated testliners with only unmodified lignin compared with untreated control ones. In contrast, the lightness of testliners coated with sulfomethylated lignin was significantly improved and was almost as high as control samples and samples, which coated by the starch solution without lignins. Air permeability of the coated testliners with only lignin was significantly lower than that of lignin-starch coated samples. The results also showed that the tensile indices of samples coated with unmodified and modified lignins were significantly higher than that of control ones. The tensile index of testliners coated with starch-lignins solutions was almost near to that of samples treated with only starch solution.

**Keywords:** Lignin, Sulfomethylation, Starch, Paper Coating, Testliner, Physical and Mechanical Properties.

O. Ghaffarzadeh<sup>1,2</sup>  
S. Hedjazi<sup>3\*</sup>  
A. Abdulkhani<sup>4</sup>  
M. Ataefard<sup>5</sup>  
M. Taherzadeh<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ph.D Student in pulp and paper industries engineering, Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>2</sup> Lecturer, Scientific member, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

<sup>4</sup> Associate Professor, Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

<sup>5</sup> Associate Professor, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

<sup>6</sup> Professor in Bioprocess Technology, University of Borås, Borås, Sweden

Corresponding author:  
[shedjazi@gau.ac.ir](mailto:shedjazi@gau.ac.ir)

Received: 2022/11/27

Accepted: 2023/01/17