



انواع نانو ذرات بکار رفته در صنایع سلولزی و شیوه های مناسب نگهداشت آن در کاغذ

ظاهره علی خواه، الیاس افرا، احمد رضا سرانیان، علی قاسمیان

گران، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گران، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

چکیده

امروزه کاغذسازان با افزودن مواد شیمیایی مختلف در پایانه تر ماشین کاغذ به بهبود در ویژگی های فیزیکی، مقاومتی، نوری و عملیات فرآیند تولید کاغذ دست یافته اند، با این حال در ازای بهبود خواص کاغذ، با چالش های ویژه ای نیز مواجه هستند. یکی از راه کارهای اساسی برای غلبه بر این چالش ها استفاده از افزودنی های شیمیایی موثرتر در پایانه تر ماشین کاغذ می باشد. امروزه بهره گیری از نانوذرات، نانو ساختارها و تجهیزات آزمایشگاهی مرتبط با فناوری نانو توسعه فراوانی پیدا کرده است. این فناوری در صنعت کاغذسازی نیز جایگاه ویژه ای یافته و روز به روز نوآوری ها و کاربردهای مرتبط با آن گسترش می یابد، به گونه ای که امروزه استفاده از نانوذرات به عنوان افزودنی در بخش پایانه تر ماشین های کاغذ به یکی از جدیدترین و مهم ترین بخش های تحقیقات در صنعت خمیر و کاغذ تبدیل شده است. در این تحقیق به بررسی نانوذرات سلولزی بهبود دهنده ویژگی های مقاومتی و ممانعتی کاغذ پرداخته شده است. این افزودنی ها در ۲ گروه، نانوکریستال سلولز و سلولز نانوفیبریل شده مورد مطالعه قرار گرفته اند.

واژه های کلیدی: نانوکریستال سلولز، فناوری نانو، پایانه تر، افزودنی های شیمیایی، کاغذسازی

t.alikhah@yahoo.com

۱- مقدمه

تمایل به استفاده از مواد که قابلیت برگشت به طبیعت را داشته باشند، به دلیل مسائل زیست محیطی رو به گسترش است. سلولز که از اعضای خانواده پلی ساکاریدها ست فراوان ترین بیوپلیمر طبیعی است که میلیون ها سال در طبیعت تولید شده و حاوی دسته جات رشته رشته مانند بی به نام میکرو فیبریل با قطر ۳ تا ۳۰ نانومتر است لذا جزو نانوفیبرها دسته بندی می شوند. نانوالیاف سلولز یکی از نازک ترین و ظریف ترین فیبرها در طبیعت است که ساختار دیواره سلول گیاهی را تشکیل داده و سبب استحکام آن می شوند. نانوذرات سلولزی به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی چون سطح ویژه، بلورینگی، مدول الاستیسیته و مقاومت ویژه بسیار زیاد و همچنین زیست تخریب پذیر بودن مورد توجه ویژه محققان حوزه های علوم و تکنولوژی نانوکامپوزیت ها و خمیر و کاغذ قرار گرفته است [1]. پیشرفت های اخیر در زمینه نانوفناوری نشان می دهد که با افزودن نانوذرات سلولزی به بافت کامپوزیت ها ویژگی های مقاومتی و خواص فیزیکی و ممانعتی آن بهبود می یابد [2].

به طور کلی نانوکامپوزیت ها به عنوان پلیمرهای (سنتزی و طبیعی) حاوی پرکننده هایی با داشتن حداقل یک بعد کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر تعریف می شوند. استفاده از نانوپرکننده های سلولزی در کامپوزیت ها منجر به غلبه بر محدودیت های استفاده از پرکننده های سنتی با مقیاس میکرو می شود. استفاده از نانوذرات سلولزی (سلولز میکرو فیبریل شده یا نانوکریستال های سلولز) به عنوان عامل تقویت کننده نانوکامپوزیت ها، علاوه بر هزینه کم مواد خام، مزایایی از جمله دانسیته کم، تجدیدپذیر بودن، زیست تخریب پذیر بودن، ساینده گی نسبتا کم در طی فرآوری و امکان دسترسی نامحدود را به همراه دارند. برای دستیابی به خواص مکانیکی زیاد در نانوکامپوزیت ها نیازی به مقادیر زیاد نانوذرات به عنوان پرکننده نمی باشد [3].

۲- انواع نانوذرات سلولزی

برای تولید نانوذرات عمدتاً از دو روش بالا به پایین و پایین به بالا استفاده می شود. نانوذرات سلولزی نیز از این قاعده مستثنی نبوده و از طریق یکی از دو روش فوق الذکر تولید می شوند. در روش بالا به پایین با استفاده از یک سری ابزارها، مواد از جسم حجیم جدا شده و کوچک می شوند تا به اندازه های نانومتری برسند. اما روش پایین به بالا درست در جهت مخالف روش بالا به

پایین است. در این روش نانومواد با استفاده از به هم پیوستن بلوک های سازنده مانند اتم ها و مولکول ها و قراردادن آن ها در کنار یکدیگر تولید می شوند. در تولید نانوذرات سلولزی روش های آسیاب کردن، همگن سازی و هیدرولیز اسیدی جزو روش های بالا به پایین و روش هایی مانند سنتز باکتریایی و تابیدن الکتریکی جزو روش های پایین به بالا می باشند [4].

۲-۱- نانوکریستال سلولز (NCC)

نانوکریستال سلولز از هیدرولیز اسیدی الیاف سلولزی تولید می شود. سلولز بکر شامل نواحی کریستالی و آمورف می باشد که نواحی آمورف در مقایسه با نواحی کریستالی دانسیته کمتری دارند. وقتی الیاف سلولزی در معرض تیمار اسیدی شدید قرار می گیرند، نواحی آمورف حل شده و نواحی کریستالی رها می شوند، در واقع نانوکریستال های سلولزی واحدهای ساختمانی کوچکی هستند که توسط هیدرولیز اسیدی از الیاف سلولزی بکر جدا می شوند. نانوکریستال های سلولز بسته به نوع منبع سلولزی، زمان و دمای واکنش و نوع اسید مورد استفاده، خواص ریخت شناسی متفاوتی داشته که به منظور مشخص کردن این خواص؛ از جمله اندازه و شکل آنها؛ انواع مختلفی از تجهیزات مورد استفاده قرار می گیرد [5]. نانوکریستال های سلولزی، کریستال های صلب میله ای شکل با قطری در حدود ۲۰-۱۰۰ نانومتر و طولی در حدود ۱۰۰ نانومتر می باشند. به این ترتیب، ویژگی نانو متری بودن در سه بعد آن رعایت شده است. مهم ترین کاربرد نانوکریستال های سلولزی تقویت ماتریس پلی مری (سنتزی و طبیعی) مواد نانوکامپوزیتی می باشد [6].

۲-۲- نانوسلولز میکرو فیبریل شده (NFC)

اصطلاح سلولز میکرو فیبریل شده برای اولین بار در سال ۱۹۸۳ مطرح شد؛ در این زمان نانوفناوری به خوبی شناخته نشده بود، در نتیجه آقای تورباک که سلولز با ابعاد نانو را از طریق همگن سازی ابداع کرد، آن را سلولز میکرو فیبریل شده نامید. سلولز میکرو فیبریل شده برخلاف نانوکریستال های سلولزی که به شکل میله های صلب می باشند، نانو ذراتی بلند و انعطاف پذیر بوده که از میکرو فیبریل های سلولزی تشکیل شده اند. ابعاد عرضی آنها در حدود ۱۰-۱۰۰ نانومتر و طول شان به طور کلی در مقیاس میکرومتری می باشد در نتیجه دارای ۲ بعد نانو متری و یک بعد میکرومتری می باشد و به طور

اعمال می‌کنند که به مراتب کارایی آن نسبت به سیستم پایانه تر بیشتر می‌باشد [11].

۵- مکانیسم‌های نانوذرات سلولزی

نانوفیبریل‌های سلولزی نسبت سطح به حجم بسیار زیادی دارند. افزایش سطح ویژه نانوفیبریل‌های سلولزی به این معناست که تعداد گروه‌های هیدروکسیل که در سطح قرار می‌گیرند و آماده تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه هیدروکسیلی سطح مجاور خود هستند، بیشتر می‌شود، از طرفی سلولز میکروفیبریل شده با داشتن مساحت سطحی زیاد و به واسطه افزایش پیوندها، خواص مقاومتی کاغذ را به‌طور معناداری افزایش می‌دهد [2]. از عوامل دیگری که موجب اثر تقویت‌کنندگی زیاد نانوفیبریل‌های سلولزی می‌شود داشتن ضریب لاغری زیاد این نانوماده است. با افزایش ضریب لاغری، درگیری نانوفیبریل‌ها و تعداد نقاط اتصال آن‌ها به یکدیگر بیشتر می‌شود. در واقع تعداد بیشتری از نانوذرات به هم‌دیگر متصل می‌شوند و لذا یک شبکه بسیار مستحکم به وجود می‌آید [1]. برای دستیابی به اتصالات بین فیبری مستقیم، الیاف سلولزی باید با پالایش و کوبیده شدن در آب فیبریل شده. ماهیت فرآیند فیبریل شدن جدا شدن دسته‌جات نانوفیبریل از سطح فیبر است. تشکیل دسته‌جات نانوفیبریل سلولزی در حین فرآیند کوبیدن الیاف یک نیاز ضروری برای ایجاد بافتی چگال و مقاوم برای بسیاری از کاغذها می‌باشد. پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوفناوری نشان می‌دهد که امکان افزایش مقاومت‌های کاغذ با افزودن ذرات نانوسلولز (سلولز نانوفیبریل شده) به بافت کاغذ وجود دارد [12].

مدول کششی نانو کریستال سلولز حدود ۱۵۰ GPa است که بیشتر از مقدار متوسط مدول کششی فولاد (۱۳۰ GPa) و آلومینیوم (۷۰ GPa) می‌باشد [1]. به طور کلی نانو کریستال سلولز ۳۰-۲۵ درصد مقاومت نانو لوله‌های کربنی را دارد. محققین مدول کششی بالای شبکه سلولز را به دانسیته و سختی پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای سلولز مربوط دانسته‌اند. پیوندهای هیدروژنی به عنوان عامل پایدار کننده در شبکه سلولز (از لحاظ کمیت و کیفیت) بسیاری از رفتارهای آن را تحت تأثیر قرار می‌دهند و دلایل منطقی در جهت توجیه اثرات رطوبت، دما و زمان بر مدول الاستیک و رفتار شبکه‌های سلولز نسبت به این عوامل را ارائه می‌دهند [13].

۶- چالش‌های استفاده از نانوذرات سلولزی

عمده‌ترین چالش‌ها در زمینه استفاده از نانوذرات سلولزی به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و ممانعتی کاغذ، کاهش سرعت آبیگری سوسپانسیون خمیر و ماندگاری ضعیف آنها در حین فرآیند شکل‌گیری کاغذ می‌باشد.

چالش‌های مشخصی نیز در ارتباط با نانوپرکننده‌ها مثل هزینه زیاد، مشکل در ساختار و کنترل ساخت آنها، قابلیت پراکنش و ماندگاری ضعیف، اثرات منفی شدید احتمالی بر مقاومت کاغذ، امکان برهم کنش‌های منفی بین نانوپرکننده‌ها با بعضی از افزودنی‌های پایانه تر و محدودیت‌های صنعتی آنها وجود دارد [14].

۷- استراتژی‌های لازم برای غلبه بر چالش‌های استفاده از نانوذرات سلولزی

۷-۱- کاهش زمان آب‌گیری

می‌توان با انتخاب نوع و مقدار پهنه سلولز میکروفیبریل و همچنین با استفاده از یک پلی الکترولیت کاتیونی با وزن مولکولی زیاد و دانسیته شارژ

متناوب از نواحی کریستالی و آمورف تشکیل شده‌اند. تفاوت عمده دیگر بین این دو نوع از نانوذرات سلولزی، ساختار شبکه مانند سلولز میکروفیبریل شده می‌باشد. با توجه به خواص بی‌نظیر سلولز میکروفیبریل شده از آن در گستره وسیعی از کاربردهای تجاری از جمله در غذاها، لوازم آرایشی و بهداشتی، رنگها، کاغذ و مواد دارویی استفاده می‌شود. همچنین اخیراً با توجه به خواص مقاومتی و انعطاف‌پذیری زیاد و ضریب لاغری زیاد سلولز میکروفیبریل شده گروه‌های تحقیقاتی مختلفی توجه‌شان را به استفاده از آن به عنوان یک فاز تقویت کننده در نانوکامپوزیت‌ها معطوف ساخته‌اند [7,8].

۳- روش‌های تولید نانوسلولز

برای تولید نانوذرات، ابتدا الیاف خام سلولزی را آسیاب کرده و سپس در معرض قلیا و بعد تحت تأثیر تیمار رنگ‌بری با کلریت سدیم (NaClO_2) قرار می‌دهند. تیمار قلیایی با استفاده از ۴ درصد هیدروکسید سدیم (NaOH) بر مبنای وزن‌تر و در دمای 80°C و واکنش رنگ‌بری با حضور بافر استات در دمای 80°C و $\text{pH} = 4/8$ انجام می‌شود. به‌واسطه این فرآیندها لیگنین و همی سلولزهای الیاف حذف شده و نیمه مولکول‌های سلولزی باقی می‌مانند. بعد از رنگ‌بری با کلریت سدیم الیاف رنگ‌بری شده بسته به نوع نانوذرات تولیدی در معرض هیدرولیز (تیمار هیدرولیز اسیدی) و یا از هم گسیختگی (نیروهای برش مکانیکی در فشار زیاد) قرار می‌گیرند [3]. نانو ذرات سلولزی عمدتاً به دو گروه نانوکریستال سلولز (NCC) و سلولز میکروفیبریل شده (NFC) تقسیم می‌شوند [4].

۴- تأثیرات نانوذرات سلولزی بر ویژگی‌های کاغذ

یکی از موادی که امروزه در بهبود خواص مواد گوناگون و اخیراً کاغذ به کار می‌رود، نانوذرات سلولزی می‌باشند. استفاده از نانوذرات به عنوان فرصتی ایده‌آل برای توسعه کامپوزیت‌های چند منظوره با عملکرد زیاد محسوب می‌شوند و در عین حال امکان طراحی و ساخت مواد و ساختارهای جدید با انعطاف‌پذیری و خصوصیات فیزیکی بی‌نظیر را ارائه می‌دهند. نانوذرات سلولزی دارای خواص منحصر به فردی چون سطح ویژه، بلورینگی، مدول یانگ و مقاومت ویژه بسیار زیاد بوده و زیست‌تخریب‌پذیر می‌باشند. پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوفن‌آوری نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات سلولزی به بافت کاغذ ویژگی‌های مقاومتی و خواص فیزیکی و ممانعتی آن بهبود می‌یابد [9]. ایده استفاده از مواد در اندازه نانو به منظور افزایش عملکرد محصولات سلولزی در تمامی کاربردها از بهبود خواص نوری، مقاومت به خراشیدن، تا تقویت خواص ممانعتی، مکانیکی و مقاومتی را پوشش می‌دهد. عقیده بر این است که یکی از مهم‌ترین خطوط توسعه راه‌بردی در صنایع سلولزی در سال‌های پیش رو، نانوتکنولوژی خواهد بود [10].

با استفاده از ریزساختارهای سلولزی مانند سلولز نانوفیبریل شده می‌توان از مزایای سطح پیوند زیاد این مواد در بهبود ویژگی‌های مقاومتی و با جایگزینی بخشی از مواد افزودنی و پرکننده معدنی با این ساختار، هم از افت مقاومت‌ها جلوگیری کرده و هم ساختار کاغذ را بهبود بخشیده و با توجه به خواص ذاتی این مواد می‌توان مقاومت‌ها و یکنواختی کاغذ را افزایش داده و تخلخل آن را نیز کاهش دهیم. با کنترل ساختار تخلخلی کاغذ چه در سطح و چه در بافت درونی کاغذ، ویژگی‌های ممانعتی و سطحی بهبود یافته و جنبه‌های کاربردی آن در صنایع چاپ و بسته بندی توسعه می‌یابد. از آنجایی که نانوذرات سلولزی به دلیل سیستم‌های فعلی تولید به صورت صنعتی قابل استفاده نمی‌باشند؛ بدین منظور به منظور استفاده از این مواد و بهبود حداکثری خواص کاغذ، این مواد را به صورت پوشش‌دهی (اندود) بر روی کاغذ



- [3] Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications. *Polymers*, 2(4):728-765.
- [4] Dufresne, A., 2008. Cellulose-based composites and nanocomposites. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 1st ed.; Gandini, A., Belgacem, M.N., Eds.; Elsevier: Oxford, UK; pp. 401-418.
- [5] Yu, Preparation and characterization of bamboo nanocrystalline cellulose, *BioResources*, 7(2):1802-1812.
- [6] Huq, T., Salmieri, S., Khan, A., Khan, R.A., Tien, C.L., Riedl, B., Frascini, C., Bouchard, J., Calderon, J.U., Kamal, M.R., and Lacroix, M., 2012. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film, *Carbohydrate Polymers*, 90:1757-1763.
- [7] Soderberg, D., 2011. Fluid dynamic challenges of future nano cellulose fiber processes, Paper con., Northern Kentucky Convention Center.
- [8] Siro, I., and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review, *Cellulose*, 17:459-494.
- [9] Henriksson, M., and Berglund, L. A., 2007. Structure and properties of cellulose nanocomposite films containing melamine formaldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 2817-2824.
- [10] Ramsden, J., 2004. Nanotechnology in coatings, Ink and Adhesives Pira International LTD. Leatherhead. UK. Pp 69.
- [11] Klemm, D., Kramer, F., Mortiz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., and Dorris, A., 2011. Nanocelluloses: A new family of nature-based material, *Angew.Chem.Int.Ed.*, 50:5438-5466.
- [12] Iolovich, M., 2008. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources* 3(4), 1403-1418.
- [13] Nissan, A. H., and Higgins, H. G. 1959. Molecular approach to the problem of viscoelasticity. *Nature*, 184: 1477-1478.
- [14] اکبرپور، مشکور، م.، ۱۳۹۰. کاربرد و چالش‌های نانوفیلر در پایانه تر کاغذسازی، ماهنامه تخصصی صنایع چوب، مبل‌مان و کاغذ ایران، ۱۱(۶۵): ۵۵-۵۳.
- [15] Taipale, T., sterberg, M. O., Nykanen, A., Ruokolainen, J., Laine, J. 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. Springer Science Business Media B.V.

کم که با مکانیسم‌های خنثی‌سازی و پل‌زنی باعث تثبیت سلولز میکروفیبریل شده بر روی الیاف می‌شود و همچنین کنترل شرایط فرآیندی، افزایش خواص مقاومتی کاغذ را بدون کاهش قابل توجه در سرعت آبگیری تامین کرد [15].

۷-۲- افزایش ماندگاری نانوذرات سلولزی

برای تثبیت سلولز میکروفیبریل شده بر روی الیاف از مواد کم‌ماندگاری کاتیونی با وزن مولکولی متوسط و زیاد استفاده می‌شود. عوامل کم‌ماندگاری کاتیونی باعث جذب سطحی سلولز میکروفیبریل شده بر روی الیاف می‌شوند که در این صورت این ذرات به همراه الیاف بر روی توری باقی می‌مانند. جذب سطحی باید پایدار باشد، یعنی این قابلیت را داشته باشد که در برابر نیروهای بالای تلاطم مقاومت کند. عمده‌ترین پلی‌مرهای کاتیونی که برای تثبیت سلولز میکروفیبریل شده استفاده می‌شوند، نشاسته و پلی‌اکریل‌آمید که به عنوان عوامل بهبود دهنده ماندگاری، تمایل زیادی به جذب سطحی و لخته‌شدگی با ذرات باردار آنیونی در سوسپانسیون آبی را دارند [15].

۸- نتیجه‌گیری

مزیت‌های قابل ملاحظه‌ای در زمینه استفاده از نانوفناوری و ذرات نانو در پایانه‌تر ماشین کاغذ قابل دستیابی است. نانوذرات سلولزی با داشتن خواص منحصر به فردی از جمله، سطح ویژه، بلورینگی، مدول الاستیسیته و مقاومت ویژه بسیار زیاد و همچنین زیست تخریب‌پذیر بودن باعث بهبود خواص مقاومتی و مانعیت کاغذ می‌شوند. چگونگی رسیدن به چنین مزیت‌هایی در گرو کنترل شیمی پایانه‌تر ماشین کاغذ می‌باشد، چرا که با پیچیده شدن مواد شیمیایی مورد استفاده در پایانه‌تر ماشین کاغذ کنترل شیمی پایانه‌تر نیز بیش از پیش پیچیده شده و لذا نیاز به تحقیقات بیشتری در این زمینه احساس می‌شود. هر چند با ظهور نانوفناوری در صنعت کاغذسازی و استفاده از نانوذرات در پایانه‌تر ماشین کاغذ، افزودنی‌های شیمیایی موثرتری در اختیار داشته که به طبع استفاده از آنها ویژگی‌های کاغذ بهبود می‌یابد، اما برای انتخاب بهترین سیستم مواد شیمیایی بایستی در ابتدا به کمک روش‌های ارزیابی مناسب، پیچیدگی‌های سیستم، وضعیت ماندگاری و آبگیری از آنها را بررسی نماییم تا بتوانیم نوع نیازها را شناسایی کرده و سیستم‌های مناسب با آن نیازها را معرفی کنیم و در نهایت با مدنظر قراردادن فاکتورهایی نظیر وضعیت شیمی پایانه‌تر، طرز عملکرد ماشین کاغذ و ویژگی‌های مورد انتظار از محصول نهایی بهترین انتخاب را انجام دهیم.

۹- منابع

- [1] یوسفی، ح.، ۱۳۸۷. نانوسلولز شکل جدیدی از ماده اولیه لیگنوسلولزی و محصولی از فناوری نانو. اولین کنفرانس ملی کاربرد فناوری‌های نوین در علوم کشاورزی و منابع طبیعی (دانشگاه آزاد رشت، اسفند ۸۷).
- [2] Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindstrom, T., Nishino, T., 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomolecules* 9. 1579-1585.