



دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته صنایع خمیر و کاغذ

**تولید سلولز نانوفیبریله شده (NFC) و استفاده از آن در پوشش دهی
کاغذ به منظور بهبود ویژگی های سطحی، نوری و ممانعتی**

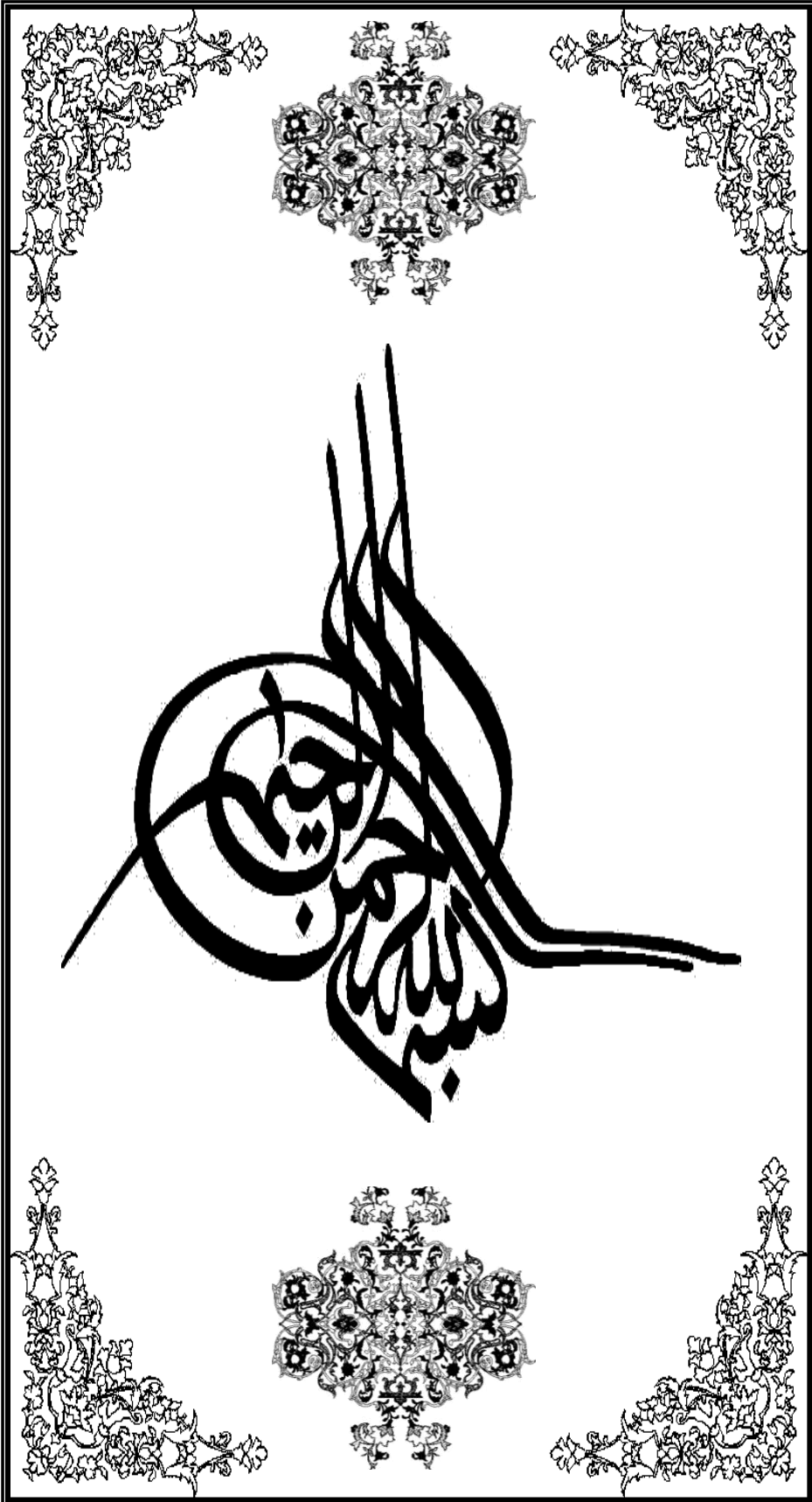
پژوهش و نگارش:

سعید محمدنژاد

استاد راهنما:

دکتر الیاس افرا

پاییز ۱۳۹۲





دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته صنایع خمیر و کاغذ

**تولید سلولز نانوفیبریله شده (NFC) و استفاده از آن در پوشش دهی
کاغذ به منظور بهبود ویژگی های سطحی، نوری و ممانعتی**

پژوهش و نگارش:

سعید محمدنژاد

استاد راهنما:

دکتر الیاس افرا

استاد مشاور:

دکتر احمدرضا سرائیان

پاییز ۱۳۹۲

رسالة محمد

تعهدنامه پژوهشی:

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان مبین بخشی از فعالیت های علمی - پژوهشی بوده و همچنین با استفاده از اعتبارات دانشگاه انجام می شود، بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

۱- قبل از چاپ پایان نامه (رساله) خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به مدیریت تحصیلات تکمیلی دانشگاه اطلاع و کسب اجازه نمایند.

۲- در انتشار نتایج پایان نامه (رساله) در قالب مقاله، همایش، اختراع و اکتشاف و سایر موارد، ذکر نام دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان الزامی است.

۳- انتشار نتایج پایان نامه (رساله) باید با اطلاع و کسب اجازه از استاد راهنما صورت گیرد.

اینجانب سعید محمدنژاد دانشجوی رشته مهندسی صنایع خمیر و کاغذ مقطع کارشناسی ارشد تعهدات فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده و به آن ملتزم می شوم.

تقدیم بہ

خانوادہ عزیزم

و

روان پاک پبلیشرز

شکر و قدردانی

منت خدای را غزوجل که طاعتش موجب رحمت است و به شکر اندرش فرید نعمت.

بر خود واجب می دانم از زحمات پدر و مادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی مرا با مهر و محبت خودشان یاری نموده اند نهایت شکر و

قدردانی را می نمایم.

از زحمات استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر ایاس افرا که مراد تمامی مراحل این پایان نامه یاری نمودند کمال امتنان را دارم.

همچنین از استاد مشاورم جناب آقای دکتر احمد رضا سرانیا به خاطر زحمات مشاوره نهایت شکر را دارم.

از همه دوستان و هم کلاسی های عزیزم به خاطر همکاری و بهر ایشان سپاسگزارم و از خدا برای آن ها سلامتی و کامیابی طلب می نمایم.

و در پایان از خداوند متعال برای همه کسانی که مراد مسیر انجام این پایان نامه یاری و مساعد نمودند پیروزی و برکت آرزو می نمایم.

چکیده

این تحقیق با هدف تولید سلولز نانوفیبریله شده^۱ (NFC) و بررسی اثر آن به عنوان پوشش دهنده بر ویژگی های فیزیکی، ممانعتی، مقاومتی و نوری کاغذهای دست ساز انجام گرفت. ابتدا سلولز نانوفیبریله شده با روش آسیاب تولید شد. سپس از سلولز نانوفیبریله شده در دو غلظت پوششی ۱/۵ و ۳ درصد و در دو سطح پوششی مختلف یک و دو لایه، در یک سمت کاغذهای دست ساز استفاده گردید. بر اساس نتایج به دست آمده، با پوشش دهی کاغذ با NFC خواص ممانعتی کاغذهای دست ساز افزایش قابل توجهی یافته است (مقاومت به عبور هوا افزایش و میزان جذب آب کاهش یافته است). کاهش زبری و افزایش ماتی کاغذهای دست ساز تحت تاثیر پوشش دهی با NFC نیز دستاورد مطلوب دیگر این تحقیق تلقی می گردد. دستاورد مهم این تحقیق در پوشش دهی کاغذ با NFC در این نکته خلاصه می شود، که در عین بهبود ویژگی های مذکور، خواص مقاومتی کاغذهای اندود شده نیز بهبود قابل ملاحظه ای از خود نشان داده است. از سوی دیگر بهبود ویژگی های مذکور در استفاده از پوشش های یک لایه به دو لایه، نسبت به افزایش غلظت ماده پوشش از ۱/۵ به ۳ درصد بارزتر بوده است.

کلمات کلیدی: سلولز نانوفیبریله شده، پوشش دهی، خواص ممانعتی

¹ Nanofibrillated cellulose

۱	فصل اول
۲	۱- مقدمه
۳	۲-۱- کلیات
۳	۱-۲-۱- تعریف کاغذ
۳	۱-۲-۲-۱- انواع کاغذ
۴	۱-۳-۱- پوشش دهی
۶	۱-۳-۱- فرایند پوشش دهی
۷	۴-۱- نانو تکنولوژی
۷	۱-۴-۱- فناوری نانو
۹	۱-۲-۴-۱- نانو تکنولوژی در ایران
۹	۱-۳-۴-۱- نانو تکنولوژی در صنایع کاغذ
۱۵	۱-۵- سلولز
۱۸	۱-۵-۱- نانو ذرات سلولز و خواص آن
۲۱	۱-۷-۱- سلولز نانو فیبریله شده
۲۴	۱-۷-۱- بیان مسئله
۲۵	۱-۸-۱- اهداف
۲۶	۱-۹-۱- فرضیه ها
۲۷	فصل دوم
۲۸	۲- مروری بر منابع

۲۸	۱-۲- پیشینه تاریخی در مورد نانو سلولز
۲۹	۱-۱-۲- منابع مربوط به استفاده از نانو سلولز در پوشش دهی کاغذ
۳۵	فصل سوم
۳۶	۳- مواد و روش ها
۳۶	۱-۳- مواد اولیه
۳۶	۳-۱-۱- تهیه سلولز نانو فیبریل شده با روش آسیاب
۳۸	۳-۲- تعیین درصد رطوبت
۳۸	۳-۳- تعیین درجه روانی خمیر کاغذ
۳۸	۳-۴- پالایش خمیر
۳۸	۳-۵- آماده سازی سوسپانسیون خمیر
۳۹	۳-۶- تهیه کاغذ دست ساز
۳۹	۳-۷- آماده سازی محلول پوشش و عملیات پوشش دهی
۴۰	۳-۸- اندازه گیری خواص فیزیکی کاغذ
۴۰	۳-۸-۱- تعیین وزن پوشش کاغذ
۴۰	۳-۸-۲- وزن پایه کاغذ
۴۱	۳-۸-۳- تعیین ضخامت کاغذ
۴۱	۳-۸-۴- زبری
۴۱	۳-۹- اندازه گیری خواص ممانعتی کاغذ
۴۱	۳-۹-۱- جذب آب
۴۱	۳-۹-۲- بررسی ویژگی قابلیت نفوذ پذیری به هوا
۴۲	۳-۱۰- بررسی خواص مکانیکی کاغذ
۴۲	۳-۱۰-۱- شاخص مقاومت کششی
۴۲	۳-۱۰-۲- مقاومت سطحی
۴۲	۳-۱۰-۳- سختی

۴۳	۳-۱۰-۴- شاخص مقاومت به ترکیدن
۴۳	۳-۱۰-۵- شاخص مقاومت به پارگی
۴۳	۳-۱۱- اندازه گیری خواص نوری کاغذ
۴۴	۳-۱۲- تهیه عکس با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM)
۴۴	۳-۱۳- تجزیه و تحلیل آماری
۴۵	فصل چهارم
۴۶	۴- نتایج و بحث
۴۶	۴-۱- بررسی خواص فیزیکی کاغذ
۴۶	۴-۱-۱- تعیین وزن پوشش و گراماژ نمونه‌ها
۴۷	۴-۱-۲- ریزنگاره میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاغذهای دست‌ساز
۵۱	۴-۱-۳- ضخامت
۵۲	۴-۱-۴- زبری
۵۴	۴-۲- بررسی ویژگی ممانعتی
۵۴	۴-۲-۱- جذب آب
۵۵	۴-۲-۲- قابلیت نفوذپذیری به هوا
۵۷	۴-۳- بررسی ویژگی‌های مکانیکی
۵۷	۴-۳-۱- مقاومت کششی
۵۸	۴-۳-۲- مقاومت سطحی
۶۰	۴-۳-۳- مقاومت به ترکیدن
۶۱	۴-۳-۴- مقاومت به پارگی
۶۲	۴-۳-۵- سختی

۶۴..... ۴-۴- بررسی ویژگی‌های نوری

۶۴..... ۴-۴-۱- ماتنی

۶۵..... ۴-۴-۲- شفافیت

۶۷..... فصل پنجم

۶۸..... ۵- نتیجه‌گیری

۶۸..... ۵-۱- تاثیر استفاده از سلولز نانوفیبریل‌شده به عنوان پوشش دهنده سطح

۷۰..... ۵-۲- پیشنهادات

۷۱..... منابع

..... پیوست

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱- انواع کاغذ.....
۱۲	شکل ۲-۱- استفاده از محصولات سلولزی در گستره تاریخ.....
۱۶	شکل ۳-۱- ساختار سلسله مراتبی چوب از درخت به سلولز.....
۱۹	شکل ۴-۱- ریز نگار انواع مختلف نانوسلولز.....
۳۱	شکل ۱-۲- تصاویر کاغذ پایه و کاغذهای کرافت پوشش‌دهی.....
۳۷	شکل ۱-۳- دستگاه آسیاب و سنگ آن.....
۳۷	شکل ۲-۳- سلولز نانوفیبریل‌شده.....
۴۸	شکل ۱-۴- ریز نگاره الکترونی کاغذ شاهد.....
۴۸	شکل ۲-۴- کاغذ پوشش‌دهی شده یک لایه با سلولز نانوفیبریل‌شده ۱/۵ درصد.....
۴۹	شکل ۳-۴- کاغذ پوشش‌دهی شده دو لایه با سلولز نانوفیبریل‌شده ۱/۵ درصد.....
۴۹	شکل ۴-۴- کاغذ پوشش‌دهی شده یک لایه با سلولز نانوفیبریل‌شده ۳ درصد.....
۵۰	شکل ۵-۴- کاغذ پوشش‌دهی شده دو لایه با سلولز نانوفیبریل‌شده ۳ درصد.....
۵۰	شکل ۶-۴- ریز نگاره الکترونی سطح پارگی کاغذ پوشش‌دهی شده دو لایه با سلولز نانوفیبریل‌شده ۳ درصد.....
۵۲	شکل ۷-۴- تاثیر پوشش‌دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریل‌شده بر ضخامت کاغذ.....
۵۳	شکل ۸-۴- تاثیر پوشش‌دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریل‌شده بر زبری کاغذ.....
۵۵	شکل ۹-۴- تاثیر پوشش‌دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریل‌شده بر جذب آب کاغذ.....
۵۶	شکل ۱۰-۴- تاثیر پوشش‌دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریل‌شده بر مقاومت به عبور هوا کاغذ.....
۵۸	شکل ۱۱-۴- تاثیر پوشش‌دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریل‌شده بر مقاومت کششی کاغذ.....

- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر مقاومت سطحی کاغذ..... ۵۹
- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر مقاومت به ترکیدن در کاغذ..... ۶۱
- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر مقاومت به پارگی در کاغذ..... ۶۲
- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر سختی کاغذ..... ۶۴
- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر ماتی کاغذ..... ۶۵
- شکل ۴-۱۱- تاثیر پوشش دهی کاغذ با سلولز نانوفیبریله شده بر شفافیت کاغذ..... ۶۶

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸.....	جدول ۱-۱- بررسی مقایسه‌ای نسبت مولکول‌های سطحی به تعداد کل مولکول‌ها.....
۱۵.....	جدول ۲-۱- منابع و مقدار سلولز.....
۱۷.....	جدول ۳-۱- محدوده قطر میکروفیبریل سلولز در منابع مختلف.....
۱۹.....	جدول ۴-۱- روش ساخت و انواع نانو سلولز.....
۲۰.....	جدول ۵-۱- ابعاد ساختارهای سلولزی.....
۴۰.....	جدول ۱-۳- تیمارهای عملیات پوشش دهی.....
۴۷.....	جدول ۱-۴- وزن پوشش و گراماژ در کاغذهای دست ساز.....

فصل اول

مقدمه و کلیات

۱- مقدمه

اهمیت کاغذ و فرآورده‌های کاغذی در زندگی نوین بر همگان آشکار شده است. هیچ فرآورده دیگری نقشی این چنین برجسته در زندگی انسان ندارد. کاغذ وسیله‌ای برای ثبت، ذخیره‌سازی و انتقال اطلاعات است. مقدار زیادی کاغذ در صنایع چاپ، بسته بندی و کارهای ساختمانی به کار می‌رود (ایزدیاری، ۱۳۷۷). به منظور کاربرد کاغذ در مصارف خاص، فرایندهای مختلفی بر روی کاغذ تولید شده اعمال می‌گردد. در این راستا جهت بهبود برخی از ویژگی‌های کاغذ هم‌چون خواص سطحی (همواری، رنگ)، نوری و ممانعتی (مقاومت به نفوذ هوا، گاز و روغن) سطح بسیاری از کاغذها را با مواد شیمیایی مختلفی پوشش‌دهی می‌کنند. برای بهبود ویژگی‌های مذکور، کاغذ اغلب با انواع مختلف مواد شیمیایی اعم از رنگدانه‌های معدنی، چسب‌ها و افزودنی‌ها پوشش‌دهی می‌شود. از طرف دیگر فناوری رو به پیشرفت چاپ و بسته‌بندی نیاز به بهتر ساختن سطح کاغذ را دو چندان کرده است. برای پاسخگویی به این نیازها سطح بسیاری از کاغذها را با ترکیبات شیمیایی متفاوتی اندود می‌کنند تا سفیدی، صافی، چاپ‌پذیری، رنگ، درخشش و خواص سطحی آن بهبود یابد (میرشکرایبی، ۱۳۸۲). استفاده از مواد معدنی و یا سنتزی غیرطبیعی، در کنار هزینه زیاد و مشکلات ماندگاری آن بر روی شبکه کاغذ، در صورت عدم کنترل مناسب، بار آلودگی‌های زیادی را بر محیط زیست متحمل می‌کند و منجر به کاهش قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی کاغذ می‌گردد. در تلاش برای تولید مواد قابل تجدید و دوستدار محیط زیست، می‌توان از پلیمرهای قابل تجزیه زیستی به عنوان مواد پوشش دهنده سطحی روی کاغذ و مقوا استفاده نمود.

۲-۱- کلیات

۱-۲-۱- تعریف کاغذ

کاغذ صفحه‌ای است که پس از خارج کردن آب از سوسپانسیونی از الیاف به‌دست می‌آید. در عمل، اغلب فرآورده‌های کاغذی با افزودن افزودنی‌های غیرلیفی تولید می‌شوند؛ یعنی هر دوی عناصر فیبری و غیرفیبری در ترکیب کاغذ موجود است.

۲-۲-۱- انواع کاغذ

به‌طور تقریبی، فرآورده‌های کاغذی را به سه دسته‌ی بزرگ می‌توان تقسیم کرد:

۱. کاغذهای مورد استفاده برای چاپ، تحریر، امور اداری و تحصیلی

۲. کاغذهای بسته‌بندی، صنعتی و ساختمانی

۳. کاغذهای بهداشتی



شکل ۱-۱- انواع کاغذ

۳-۱- پوشش دهی

کاغذ به عنوان یک ماده‌ای با مقاومت بالا، هزینه تولید پایین، قابلیت چاپ پذیری خوب، قابلیت شکل پذیری مناسب، تجزیه سریع در محیط زیست و قابلیت بازیافت با کاربردهای وسیع شناخته شده است که دارای ساختار پیچیده‌ای با واحدهای مرتب و منظم سلولز در سطح شبکه فیبری است (آلاوا و نیسکانن^۱، ۲۰۰۶). پیچیدگی ساختار فقط در حجم کاغذ موجود نیست، بلکه بر اساس کاربرد نهایی کاغذ، خصوصیات سطحی آن هم‌چون، خواص ظاهری (جلاء، رنگ و صافی)، چاپ‌پذیری (اثر مویبندی، جذب و خشک شدن جوهر)، قابلیت فرآیندی (سایش و اصطحاک) و مقاومت عایقی (جذب آب، نفوذ گاز و روغن) آن نیز بسیار حائز اهمیت است (کتل^۲ و همکاران، ۲۰۱۰). از برخی معایب اصلی کاغذ می‌توان به عدم مقاومت نسبت به نفوذ رطوبت، گازها، روغن و جذب نامناسب مرکب در فرآیندهای چاپ اشاره نمود. قابلیت خیس‌شوندگی کاغذ به شیمی سطح بستگی دارد که زبری سطح عمدتاً خصوصیت خیس‌شوندگی کاغذ را افزایش می‌دهد، که برای کنترل آن نیاز به ایجاد لایه عایق آبگریز است (لی^۳ و همکاران). امروزه از فرآیندهای مختلف مکانیکی و یا شیمیایی هم‌چون، اتوزنی و یا پوشش‌دهی در سطح کاغذ برای بهبود خصوصیات ممانعتی، چاپ‌پذیری، خصوصیات نوری و مقاومتی استفاده می‌شود (فردیم و هولمبوم^۴، ۲۰۰۵). پوشش‌دهی، منافذ و شکاف بین الیاف در سطح کاغذ را پر می‌کند و به کاغذ یک سطح هموار بیشتر با منافذ کمتر می‌دهد. در واقع پوشش‌دهی کاربرد یک لایه از ترکیب آماده شده با رنگدانه‌ها، چسب و دیگر افزودنی‌هاست. در بحث چاپ-پذیری این لایه نایکنواختی در پراکندگی مرکب چاپ را که ناشی از زبری سطح و تمایل سطح نسبت به مویبندی در ناحیه میان فیبری و درون فیبری می‌باشد، را جبران می‌کند. ساختار متخلخل پوشش، نیروهایی را برای پخش سریع مرکب به داخل پوشش ایجاد می‌کند و هم‌چنین حجم منافذ درونی پوشش را برای ذخیره سازی مقدار بیشتر مرکب بهبود می‌بخشد. این دو خصوصیت منجر به گیر

¹ Alava and Niskanen

² kettle

³ Li

⁴ Fardim and Holmbom

شدن مرکب آنیونی روی سطح پوشش می‌شود و دانسیته بالایی را ایجاد می‌کند و باعث همگنی (یکنواختی) بیشتر، پذیرش بهتر جذب و پراکنش مرکب چاپ در سطح، خواص نوری قابل قبول و... در کاغذ می‌شود. بیشتر خصوصیات نهایی کاغذهای پوشش‌دهی شده مثل براقیت، حجیمی، تخلخل، قابلیت جذب جوهر و پوشش تحت تاثیر خصوصیات ذرات رنگدانه به ویژه، اندازه ذرات و توزیع (پراکنش) ذرات نیز می‌باشد (تیاگی^۱ و همکاران، ۲۰۱۰). در بحث بسته‌بندی هم که امروزه به عنوان یک صنعت بزرگ در حال رشد می‌باشد، از مواد گوناگونی هم چون پلاستیک، فلزات، شیشه و... استفاده می‌شود که در این بین بسته‌بندی با فرآورده‌های کاغذی به دلیل دارا بودن خصوصیات مطلوبی مانند: سبک بودن، هزینه کمتر، حمل و نقل و ذخیره کردن راحت تر و قابلیت بازیافت پذیر بودن مورد توجه می‌باشد. به همین خاطر فرآیند پوشش‌دهی ممانعتی و ایجاد لایه‌های عایقی پوششی در برابر هوا، آب، روغن، میکروب و... علاوه بر سطوح پوششی قابل چاپ، در بسته‌بندی محصولات غذایی، دارویی، بهداشتی و محصولات گوناگون دیگر مطرح می‌باشد.

در تشکیل کاغذ پوشش‌دهی شده سه مرحله از فرآیند دارای اهمیت زیادی می‌باشد: ۱- مرحله آماده-سازی محلول پوشش ۲- فرآیند پوشش‌دهی و ۳- خشک کردن. بهینه‌سازی شرایط خشک کردن پیچیده است و سینتیک خشک کردن توسط چندین پدیده کنترل می‌گردد. در این راستا هم شرایط عملیاتی و هم ویژگی‌های فیزیکی-شیمیایی محلول مورد توجه است (میرشکرایبی، ۱۳۸۲).

^۱ Tyagi