

## بررسی تأثیر تیمار لایه‌نشانی در سطوح مختلف هدایت الکتریکی بر ویژگی‌های کاغذ

- ❖ **حمیدرضا رودی**؛ استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوریهای نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران
- ❖ **یحیی همزه**؛ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **قنبر ابراهیمی**؛ استاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران
- ❖ **ربیع بهروز اشکیکی**؛ دانشیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی نور، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران
- ❖ **موسی محمدنژاد**؛ دانشیار گروه خمیر و کاغذ، مؤسسه تکنولوژی آسیا (AIT)، تایلند

### چکیده

خصوصیات سطحی الیاف سلولزی با تکنیک لایه‌نشانی اصلاح می‌شود. عوامل مختلفی بر کارایی این تکنیک مؤثرند. ویژگی‌های سوسپانسیون الیاف مانند میزان هدایت الکتریکی از این عواملند که بر نتایج فرایند لایه‌نشانی اثر می‌گذارند. در این تحقیق، خمیر کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی با تکنیک لایه‌نشانی با پلیمرهای طبیعی نشاسته کاتیونی و آنیونی در سطوح مختلف هدایت الکتریکی لایه‌نشانی شدند و کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر متر مربع تهیه و ویژگی‌های مختلف فیزیکی و مکانیکی آن‌ها بررسی شد. نتایج نشان داد که تیمار لایه‌نشانی الیاف بازیافتی سبب بهبود زیادی در دانسیته ظاهری و شاخص کیفیت شکل‌گیری کاغذها می‌شود؛ در حالی که زبری سطح تغییر مشخصی نداشت. مقاومت به کشش و پیوند داخلی کاغذ به‌عنوان شاخص‌های قابلیت پیوندپذیری بین الیاف نیز بر اثر تیمار لایه‌نشانی روند افزایشی بسیار خوبی نشان دادند. نتایج نشان داد تغییر میزان هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف، اثر دوگانه‌ای بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی سطح الیاف و جذب نشاسته دارد. کمترین سطح غلظت نمک NaCl، ۰/۰۰۱ مولار با هدایت الکتریکی  $140 \mu\text{S/cm}$ ، شرایط مطلوب برای لایه‌نشانی تعیین شد.

**واژگان کلیدی:** الیاف بازیافتی، تکنیک لایه‌نشانی، قابلیت پیوندپذیری، ویژگی‌های ساختاری، نشاسته کاتیونی و آنیونی، هدایت الکتریکی.

## مقدمه

به‌طور کلی، مقاومت‌های کاغذ با دو روش مکانیکی و شیمیایی افزایش می‌یابد. ویژگی‌های الکتروشیمیایی سطح الیاف در هر دو روش توسعه یافته و تعامل بین الیاف و در نتیجه سطح تماس و پیوند بین آن‌ها افزایش می‌یابد. پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، موجب افزایش پیوندپذیری آن‌ها می‌شود، اما سبب افزایش درصد نرمه‌های الیاف، کاهش قابلیت آبگیری از سوسپانسیون خمیر کاغذ، و کاهش ماتی کاغذ نیز می‌شود. این موضوع در مورد الیاف بازیافتی بسیار مهم است، زیرا از یک طرف، تغییرات مثبت زیادی در این الیاف بر اثر پالایش ایجاد نمی‌شود و از طرف دیگر، بر اثر تیمار مکانیکی، سهم نرمه‌های الیاف در خمیر کاغذ بیشتر افزایش می‌یابد. برای کاهش تأثیرات منفی پالایش مدت‌هاست تیمارهای شیمیایی، از جمله کاربرد افزودنی‌های شیمیایی مقاومت‌دهنده مانند نشاسته به‌کار می‌رود. هرچه مقدار بیشتری از ترکیبات افزاینده مقاومت خشک کاغذ بر روی الیاف کاغذ ماندگار شود، مقاومت‌های کاغذ به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد. در این راستا، گزارش‌های اخیر حاکی از آن است که می‌توان مقاومت‌های الیاف سلولزی را به‌طور چشمگیری با تکنیک لایه‌نشانی (LbL) افزایش داد [۱].

نانوفناوری چندلایه‌نشانی پلی‌الکترولیتی (PEM)، فرایندی است که دچر معرفی کرد [۲]. این فرایند با لایه‌گذاری متوالی مواد کاتیونی و آنیونی بر روی بستری که بار الکتریکی دارد، انجام می‌شود. در واقع، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات یونی و سطح یونیزه بستر عامل اصلی در جذب پلی‌الکترولیت از سوسپانسیون است [۱، ۳، ۴]. این روش در زمینه تحقیقات خمیر کاغذ، برای افزایش مقاومت‌های الیاف بررسی شده است [۱]. علاوه بر این، امکان ساخت کاغذهای ویژه از جمله کاغذ هادی الکتریسیته با استفاده از آن نیز گزارش شده

است [۵].

با تیمار LbL، خصوصیات الکتروشیمیایی سطح الیاف بهبود می‌یابد [۳، ۵]. در نتیجه، با جذب بیشتر مولکول‌های پلیمری افزاینده مقاومت، پیوند بین الیاف توسعه یافته و مقاومت‌های آن افزایش می‌یابد. کارایی این تکنیک به عوامل گوناگونی بستگی دارد. ویژگی‌های محیط تیمار LbL (سوسپانسیون الیاف)، از جمله کشش یونی سیستم (مقدار الکترولیت)، از مهم‌ترین این عوامل اند [۳، ۶]. مثلاً، افزایش غلظت نمک با تغییر در خواص آب، تأثیر زیادی بر میزان جذب ذرات پلیمر بر روی سطح الیاف دارد، زیرا از یک طرف با کاهش آزادسازی یون  $H^+$ ، درجه یونیزاسیون سطح الیاف و به‌دنبال آن، پتانسیل زتا کاهش می‌یابد و از طرف دیگر، با تغییر پیکربندی ذرات پلیمر از طریق کاهش شعاع هیدرودینامیکی مولکول‌های پلیمر و کاهش قطر آن‌ها، موجب کاهش جذب آن‌ها می‌شود [۳]. با توجه به اینکه اکثر صنایع کاغذسازی در ایران از الیاف بازیافتی برای تولید کاغذ استفاده می‌کنند، در این تحقیق اثر چندلایه‌نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی بر خواص الکترواستاتیکی سطح الیاف بازیافتی با تأکید بر اثر میزان الکترولیت سوسپانسیون خمیر کاغذ بر روی روند جذب نشاسته به کمک الیاف بازیافتی و آثار آن بر خواص کاغذ بررسی می‌شود.

## مواد و روش‌ها

## خمیر کاغذ

در این پژوهش، از الیاف پالایش‌نشده و بدون نرمه کارتن‌های کنگره‌ای کهنه (OCC)، به‌عنوان یکی از رایج‌ترین منابع فیبری صنایع کاغذسازی ایران، استفاده شده است. برای تهیه این خمیر کاغذ، کاغذها پس از حذف قسمت‌های زائد، با دست در اندازه‌های تقریبی  $2/5 \times 2/5$  سانتی‌متری ریز شدند. سپس طبق روش‌های استاندارد آیین‌نامه SCAN، پس از خیساندن در آب

1. Layer-by-Layer
2. Polyelectrolyte Multilayering
3. Old Corrugated Container

الیاف، از محلول نمک NaCl در آب خالص در سه سطح ۰/۱، ۰/۰۱، و ۰/۰۰۱ مولار به ترتیب با هدایت الکتریکی ۱۰/۵۷، ۱/۱۶، و ۰/۱۴ mS/cm استفاده شد. در تمام مراحل آزمایش نیز از آب خالص تهیه شده به روش اسمزی معکوس با میزان الکترولیت  $\mu\text{S/cm}$  ۱۴/۵ استفاده شد.

### تکنیک لایه نشانی

برای هر بار تیمار لایه نشانی، ۵۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون خمیر کاغذ OCC حاوی ۳ گرم خمیر کاغذ خشک (درصد خشکی حدود ۰/۶) با  $\text{pH} \approx 7/5$  تهیه شد. از دستگاه همزن (DDJ)<sup>۲</sup> برای اختلاط خمیر کاغذ و محلول های نشاسته کاتیونی و آنیونی و تشکیل چند لایه های متوالی پلیمری کاتیونی-آنیونی استفاده شد. سوسپانسیون تهیه شده در بشر یک لیتری ریخته شده و به کمک دستگاه DDJ با دور ثابت ۷۵۰ در دقیقه، به مدت ۱۰ دقیقه، با محلول های نشاسته تهیه شده به هم زده شد. به علت آنیونی بودن سطح الیاف، اولین لایه نشانی، با نشاسته کاتیونی با مقدار ۱ درصد بر مبنای خمیر کاغذ خشک انجام شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف DDJ با دستگاه قیف بوختر بر روی کاغذ صافی شماره ۴ آگیری و خمیر کاغذ با آب خالص شست و شو داده شد و دوباره آگیری از آن انجام گرفت. سپس بار الکتریکی سطح الیاف و تغییرات آن (کاتیونی و آنیونی شدن سطح الیاف پس از هر لایه نشانی) به کمک دستگاه Mutek SZP۰۶ اندازه گیری شد. پس از اطمینان از کاتیونی بودن الیاف، در مرحله بعدی، لایه نشانی با نشاسته آنیونی مانند مرحله اول صورت گرفت. تا این مرحله یک جفت لایه بر روی سطح الیاف تشکیل شده است. برای تشکیل لایه های بیشتر، که در این پژوهش در هشت لایه انجام گرفت، مراحل گفته شده عیناً تکرار شد. خمیر کاغذها پس از تیمار LbL، شست و شو و با درصد خشکی تقریبی ۳۰ درصد در داخل پلاستیک های زیپ دار قرار

شهری (با هدایت الکتریکی تقریبی  $225 \mu\text{S/cm}$ ) حداقل به مدت ۴ ساعت، الیاف آن با استفاده از دستگاه کوبنده آزمایشگاهی والی جدا شدند. در ادامه، به منظور حذف آشغال ها و واژه، الیاف موجود در خمیر کاغذ، با غربال مسطح آزمایشگاهی با شیارهایی به اندازه ۰/۰۰۸ اینچ (۰/۲ میلی متر) الک شدند. سپس برای تهیه خمیر کاغذ OCC بدون نرمه، خمیر کاغذ تهیه شده به کمک دستگاه کلاسه بندی الیاف بر روی غربال ۲۰۰ مش غربال شد. الیاف جمع شده در پشت غربال ۲۰۰ مش، به عنوان خمیر کاغذ الیاف OCC بدون نرمه، برای ادامه آزمایش ها استفاده شد.

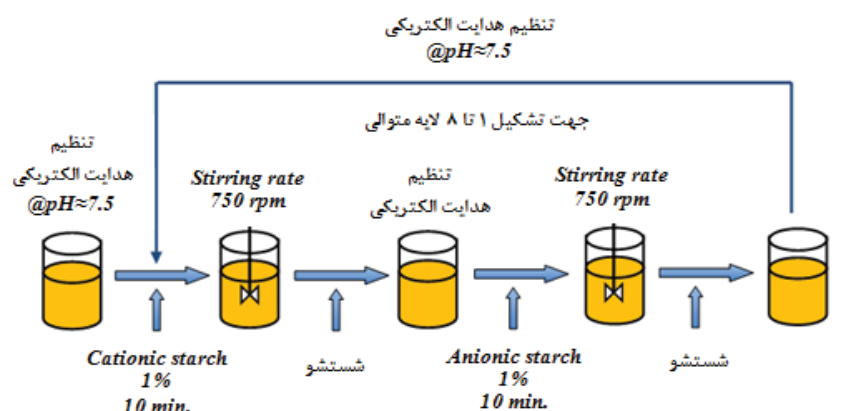
### مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی استفاده شده با درجه استخلاف ۰/۲۷ درصد و با دامنه  $0/029 - 0/025 \text{ (mol/mol)}$  از نوع کواترنری تهیه شده از گیاه تاپیوکا و با نام تجاری ۲۷ ExcelCat است. نشاسته آنیونی با چگالی  $940 \mu\text{eq/g}$  - تهیه شده از گیاه تاپیوکا با نام تجاری Siam Modified Starch در کشور تایلند تهیه شدند. بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده، نشاسته کاتیونی پس از پخت، محلول در آب است. بنابراین، به منظور آماده سازی آن، محلول ۱ درصد آن (محلول یکنواخت ۱ گرم نشاسته در ۱۰۰ میلی لیتر آب خالص)، به مدت ۳۰ دقیقه بر روی اجاق الکتریکی به آرامی حرارت داده شد تا به دمای ۹۵ درجه سلسیوس برسد. سپس در این دما به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نگهداری شد و در نهایت، پس از خنک شدن تا دمای محیط، در همان روز استفاده شد. نشاسته آنیونی دارای حلالیت در آب سرد است.

میزان الکترولیت سوسپانسیون الیاف با کمک دستگاه (DDK.TOA-EC-METER-CM۲۱P) ساخت شرکت و با واحد  $\mu\text{S/cm}$  یا  $\text{mS/cm}$  اندازه گیری شد. برای تنظیم میزان الکترولیت (میزان هدایت الکتریکی) سوسپانسیون

1. Tapioca
2. Dynamic Drainage Jar

داده شدند و تا مرحله ساخت کاغذ دست‌ساز در سردخانه با دمای حدود  $5^{\circ}\text{C}$  نگهداری شدند. شکل ۱ طرح‌واره‌ای از مراحل فرایند لایه‌نشانی انجام‌شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۱. طرح شماتیک تکنیک LbL استفاده‌شده در این تحقیق

هدایت الکتریکی در سه سطح، و تعداد لایه‌ها در هشت سطح جمع‌آوری و روند تغییرات آن‌ها مقایسه شد.

### بحث و نتایج

**تغییرات خواص سطح الیاف-تغییرات پتانسیل زتا**  
هنگامی که یک پلی‌الکترولیت جذب سطح می‌شود، در صورتی که مقدار آن زیاد باشد، سبب معکوس شدن بار الکتریکی سطح می‌شود [۷]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد بار الکتریکی آخرین لایه جذب‌شده بر روی الیاف سلولزی را می‌توان با روش اندازه‌گیری پتانسیل جریانی (پتانسیل زتا) تعیین کرد [۴]. از طرفی، هدایت الکتریکی تأثیر زیادی بر میزان یونیزاسیون سطح الیاف [۳] و پیکربندی مولکول‌های پلی‌الکترولیت دارد [۳، ۸]. بنابراین، در این تحقیق، برای حصول اطمینان از جذب نشاسته کاتیونی و آنیونی، و تغییرات بار الکتریکی سطح الیاف بر اثر لایه‌نشانی‌های متوالی، تغییرات پتانسیل جریانی بررسی شد.

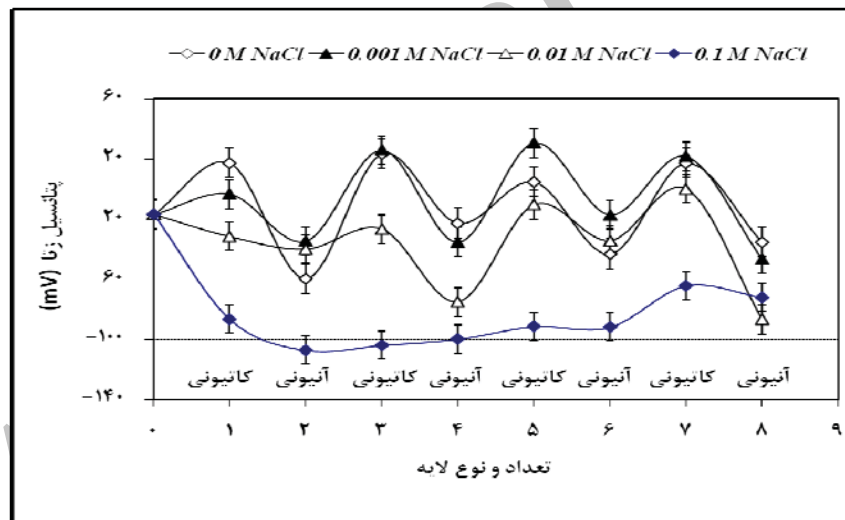
همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، پتانسیل اندازه‌گیری‌شده در شرایط بدون نمک در اولین لایه کاتیونی است، که حاکی از جذب نشاسته کاتیونی

### آزمایش‌های کاغذهای دست‌ساز

کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر متر مربع و ابعاد  $16/5 \times 16/5$  cm طبق استاندارد TAPPI T۲۰۵ SP-۹۵ تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد SCAN P-۲:۷۵ در اتاق مخصوص آزمایش‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی  $50 \pm 2\%$  RH و دمایی  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  تا زمان آزمایش نگهداری شدند. ضخامت نمونه‌ها به وسیله دستگاه L&W Micrometer طبق استاندارد SCAN P-۷ اندازه‌گیری شد. شاخص کیفیت شکل‌گیری کاغذها طبق استاندارد TAPPI T۵۶۳ با دستگاه Formation Analyzer موجود در کارخانه Norske Skog کشور نایلند اندازه‌گیری شد. زبری سطح کاغذ با دستگاه L&W Bendtsen Tester، بر اساس استاندارد SCAN P-۲۱ اندازه‌گیری شد. شاخص مقاومت به کشش کاغذ، به کمک دستگاه مربوطه ساخت شرکت MTS و بر اساس دستورالعمل SCAN P-۶۷:۹۳، آزمون پیوند داخلی کاغذ (نوع Scott) توسط Scott Internal Bond Strength Tester, Model-B طبق دستورالعمل TAPPI T-۸۳۳ pm-۹۸ اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌ها با توجه به دو متغیر

آمده است. در ادامه، با افزایش میزان هدایت الکتریکی، پتانسیل زتای سطح الیاف کاهش یافته است. این نتیجه منطبق بر گزارش های قبلی است، زیرا فشرده شدن لایه دوگانه یونی [۱۱، ۱۲]، کاهش یونیزاسیون گروه های کربوکسیلیک اسید سطح الیاف [۷، ۱۳]، کاهش انرژی آزاد واکنش [۷]، و کاهش جذب پلیمرها [۸]، از دلایل تأثیر سطوح بالای هدایت الکتریکی بر کاهش مقدار جذب نشاسته کاتیونی ذکر شده اند. در واقع، هدایت الکتریکی اثر دوگانه مثبت و منفی بر جذب نشاسته نشان داد؛ طوری که در سطوح کمتر هدایت الکتریکی، افزایش جذب، و در سطوح بیشتر، کاهش جذب نشاسته را به دنبال دارد.

می باشد. جذب در لایه اول، هم بر اثر نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و هم واکنش های غیر یونی، نظیر پیوندهای هیدروژنی، انجام می شود [۹]. بنابراین، اثر همزمان نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و پیوندهای هیدروژنی باعث افزایش جذب نشاسته و افزایش پتانسیل زتا شده است، اما نکته جالب این است که در لایه های بعدی، پتانسیل زتای حاصل از لایه نشانی در غلظت یونی ۰/۰۰۱ مولار نمک کلرید سدیم بیشتر از شرایط بدون نمک است. پیکربندی مؤثرتر و کمتر توسعه یافته مولکول های نشاسته [۳، ۱۰] از یک طرف، و اندازه مؤثر مولکول ها [۸] از طرف دیگر، باعث افزایش جذب نشاسته شده است. در نتیجه، الیاف کاتیونی شده بیشتر در لایه های بعدی به دست



شکل ۲. تغییرات پتانسیل زتای الیاف با لایه نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی در سطوح مختلف هدایت الکتریکی

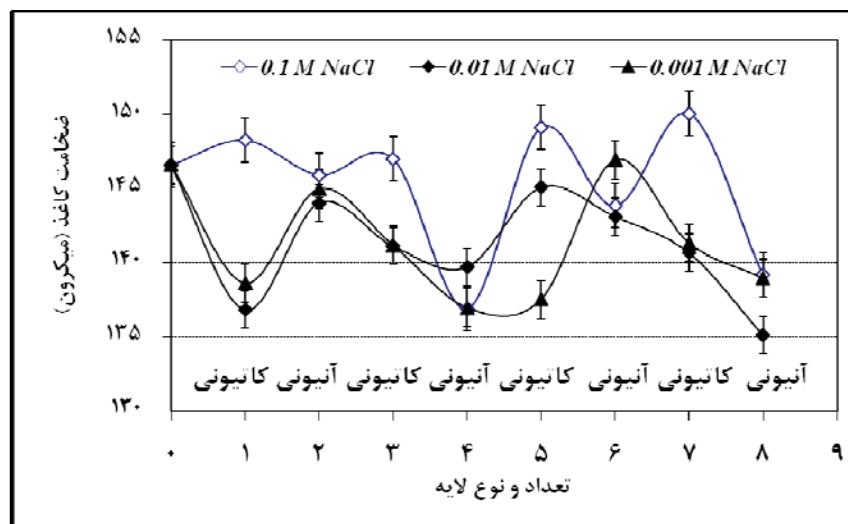
فشرده شدن و اتصال بهتر بین الیاف خواص مقاومتی بهتری خواهد داشت. شکل ۳ اندازه گیری های مربوط به تغییرات ضخامت کاغذهای تهیه شده را نشان می دهد. همان طور که دیده می شود، با تشکیل چندلایه های پلیمری نشاسته کاتیونی-آنیونی بر روی سطح الیاف OCC، با تغییر هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف، ضخامت کاغذها تغییر کرده است. به طوری که با کاهش هدایت

### ویژگی های ساختاری

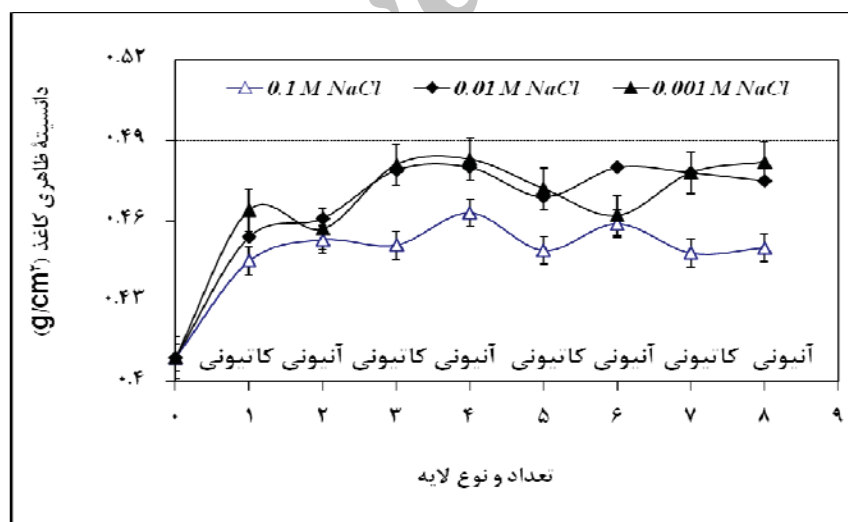
در این تحقیق، ویژگی های ساختاری شامل ضخامت، دانسیته ظاهری، زبری سطح، و کیفیت شکل گیری کاغذها ارزیابی شد. مقایسه ضخامت کاغذها در وزن پایه برابر می تواند یکی از معیارهای پیش بینی ویژگی های فیزیکی و مقاومتی آن باشد. با فرض ثابت بودن وزن پایه، کاغذهای با ضخامت کمتر به دلیل

که حاکی از جذب کمتر نشاسته توسط الیاف می‌باشد. در نتیجه، با کاهش پیوند بین الیاف، کاغذها حجیم‌تر شده و ضخامت آن افزایش یافته است.

الکتریکی، ضخامت کاغذهای تهیه‌شده نیز کاهش یافته است. در سطح ۰/۱ مولار غلظت نمک، ضخامت کاغذ به‌طور معنی‌داری بیشتر از نمونه‌های سطوح دیگر است



شکل ۳. اثر سطوح مختلف هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف بر ضخامت کاغذ



شکل ۴. اثر سطوح مختلف هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف بر دانسیته ظاهری کاغذ

ماندگاری اجزای خمیر کاغذ؛ یا در وزن پایه ثابت، ضخامت نمونه‌ها کم می‌شود (استفاده از افزودنی‌های مقاومت‌دهنده) یا افزایش وزن پایه و کاهش ضخامت هر دو رخ می‌دهند. شکل ۴ اندازه‌گیری‌های مربوط

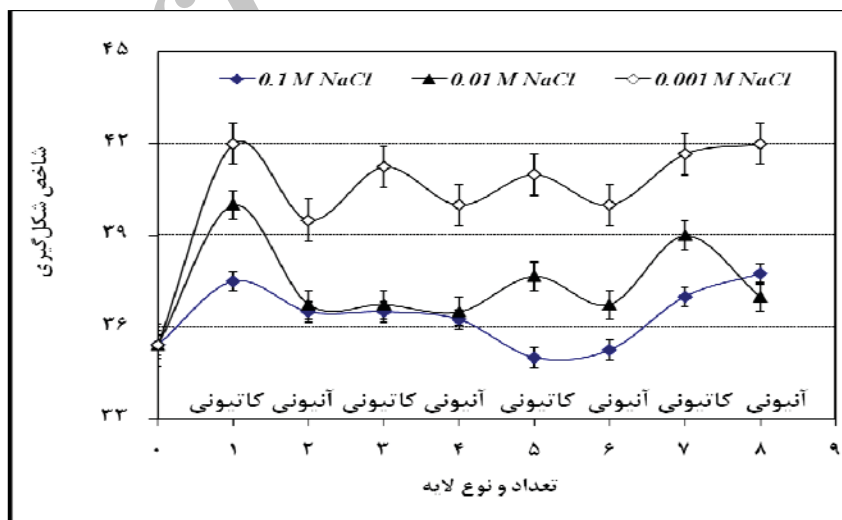
دانسیته ظاهری کاغذ از خواص مهم فیزیکی آن است که به‌صورت نسبت وزن پایه به ضخامت آن محاسبه می‌شود. بنابراین، در یک ضخامت یکسان، با افزایش دانسیته ظاهری، وزن پایه افزایش می‌یابد (افزایش

شکل گیری را به صورت کمی ارائه می کند. بدین ترتیب که تصاویر آنالیز شده با کیفیت بهتر شکل گیری، اعداد بزرگ تری را نمایش می دهد.

با کاهش میزان هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف، شاخص کیفیت شکل گیری کاغذها بهبود یافته است (شکل ۵). در این تحقیق، از خمیر کاغذ بدون نرمة استفاده شده و احتمال تشکیل دلمه های الیاف با افزودن یک درصد نشاسته بدون حضور نرمة های الیاف بسیار ضعیف است. با وجود این، به نظر می رسد با کاهش دافعه الکترواستاتیکی بین اجزای سوسپانسیون خمیر کاغذ، که بر اثر افزایش میزان هدایت الکتریکی آن ایجاد می شود، امکان نزدیک شدن این اجزا و تمایل به دلمه شدن افزایش می یابد. در نتیجه، امکان تشکیل توده های الیاف بیشتر می شود [۱۴]. با تشکیل دلمه های الیاف، کیفیت شکل گیری کاغذها نامطلوب تر می شود. به علاوه، نتایج نشان می دهند که میزان تشکیل دلمه ها به قدرت یونی (بار و غلظت یونی) سوسپانسیون خمیر کاغذ بستگی دارد [۱۴]. از این رو، با افزایش میزان هدایت الکتریکی از  $0.14 \text{ mS/cm}$  تا  $10.57 \text{ mS/cm}$ ، احتمال تشکیل توده های الیاف افزایش و در نتیجه، شاخص شکل گیری کاغذها نیز کاهش بیشتری می یابد.

به تغییرات دانسیته ظاهری کاغذهای تهیه شده را نشان می دهد. تغییرات دانسیته ظاهری در دامنه حداقل  $0.445$  گرم بر سانتی متر مکعب برای کاغذهای تهیه شده در سطح  $0.1$  مولار تا حداکثر  $0.483$  گرم بر سانتی متر مکعب برای کاغذهای تهیه شده در سطح  $0.001$  مولار در نوسان بوده است. بنابراین، با کاهش میزان هدایت الکتریکی، دانسیته ظاهری کاغذهای تهیه شده افزایش یافته که بیانگر افزایش مقدار جذب نشاسته است. البته تغییرات دانسیته ظاهری کاغذهای تهیه شده در دو سطح  $0.001$  و  $0.1$  مولار، تفاوت چندانی را نشان نمی دهد که حاکی از این موضوع است که تغییرات مقدار الکترولیت در این سطوح تأثیر کمتری بر روند جذب نشاسته دارد. در حالی که در سطح  $0.1$  مولار، تأثیر مقدار زیاد هدایت الکتریکی بر کاهش دانسیته ظاهری را می توان به وضوح دید.

شکل گیری کاغذ تابعی از توزیع سه بعدی اجزای خمیر کاغذ در ورق کاغذ است. این ویژگی بر اثر افزایش توده ای شدن الیاف کاهش می یابد. دستگاه مورد استفاده در این تحقیق، برای اندازه گیری شاخص شکل گیری، با تکنیک Light Transmission Image Analysis، از سطح ورقه کاغذ پیمایش می کند و شاخص کیفیت

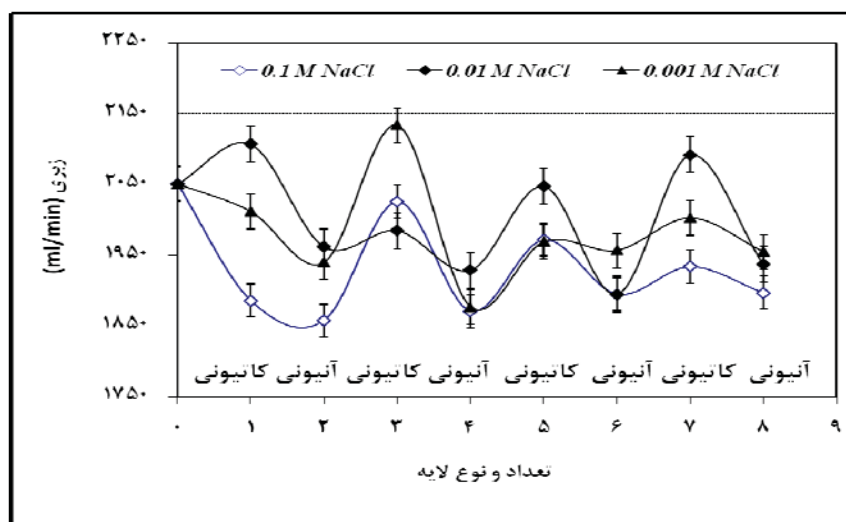


شکل ۵. تغییرات کیفیت شکل گیری کاغذ در سطوح مختلف هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف

## 1. Flocculation

نداد. احتمال می‌رود استفاده از سوسپانسیون خمیر کاغذ بدون نرمه، علت اصلی آن باشد، که در نهایت با تشکیل کاغذ، ناصافی سطح تقریباً یکسانی دارند (شکل ۶).

در میان ویژگی‌های ساختاری نمونه‌های ارزیابی‌شده، زبری سطح کاغذها رابطه مشخصی با تغییر مقدار هدایت الکتریکی در سیستم لایه‌به‌لایه نشان



شکل ۶. تغییرات زبری سطح کاغذ در سطوح مختلف هدایت الکتریکی

با افزایش تعداد لایه‌های جذب‌شده افزایش یافت. در نشان دادن اولین لایه، بیشترین مقاومت به کشش در شرایط بدون نمک اندازه‌گیری شد، زیرا جذب در لایه اول، هم با نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و هم با واکنش‌های غیر یونی، نظیر پیوندهای هیدروژنی، انجام می‌شود [۹]. بنابراین، محیط بدون نمک بهترین شرایط را برای جذب حداکثر نشاسته ایجاد می‌کند. اما در ادامه لایه‌نشانی در لایه‌های بعدی، که عامل اصلی جذب نشاسته فقط نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی است [۱۶]، افزایش هدایت الکتریکی سبب تغییرات غیر خطی در مقاومت به کشش شده است. در واقع، می‌توان گفت هدایت الکتریکی اثر دوگانه بر مقاومت به کشش دارد؛ طوری که تا هدایت الکتریکی کم ( $0.01$  مولار نمک با هدایت الکتریکی  $140 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) باعث افزایش مقاومت به کشش و افزایش میزان غلظت نمک به بیش از این مقدار، سبب کاهش آن شده است. ریوو و همکاران [۳] گزارش دادند که در شرایط هدایت الکتریکی ملایم به علت پیکربندی بهتر پلی‌الکترولیت‌ها مقدار جذب بیشتر شده است.

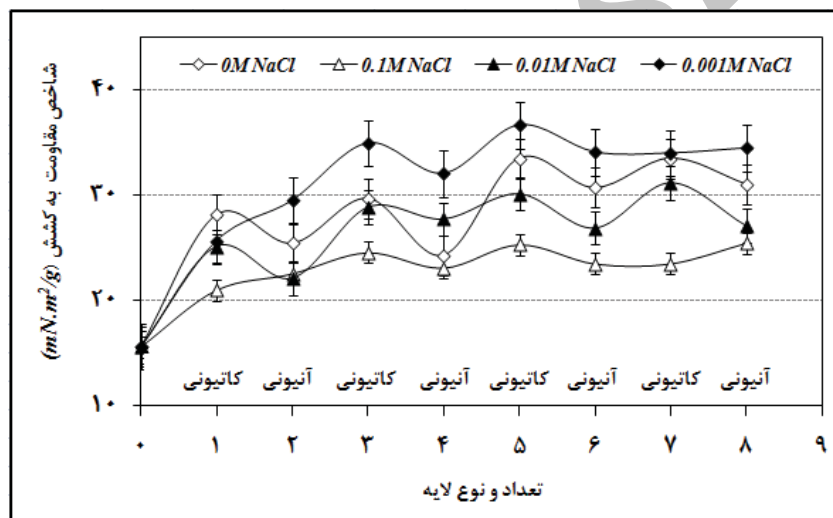
### قابلیت پیوندپذیری

برای مقایسه قابلیت پیوندپذیری بین الیاف، از داده‌های مقاومت به کشش و پیوند داخلی کاغذ استفاده شد. شکل ۷ تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ کاغذهای تهیه‌شده بر اثر افزایش غلظت نمک در سه سطح هدایت الکتریکی را نشان می‌دهد. بر اساس نظریه پگی [۱۵]، مقاومت به کشش کاغذ با دو عامل مهم شامل مقاومت الیاف و مقاومت پیوند تعیین می‌شود. از آنجا که فرایند تشکیل چندلایه‌های پلیمری، مقاومت الیاف را تغییر نمی‌دهد [۳]، بنابراین، اندازه‌گیری مقاومت به کشش کاغذ شاخصی از پیوندپذیری بین الیاف است، که در نتیجه جذب بیشتر نشاسته، قابلیت پیوندپذیری بین الیاف و به دنبال آن مقاومت به کشش کاغذ را افزایش می‌دهد. شکل ۷ نشان می‌دهد که تشکیل چندلایه‌های پلیمری نشاسته تأثیر بسیار خوبی بر قابلیت پیوندپذیری الیاف داشته است. شاخص مقاومت به کشش در نمونه‌های تیمارنشده  $15/62 \text{ N.m/g}$  اندازه‌گیری شد و



ویژگی پیوند داخلی<sup>۱</sup>، بیانگر کیفیت پیوند در جهت Z یا ضخامت کاغذ است. این ویژگی اهمیت زیادی دارد، زیرا در صورت کم بودن مقاومت پیوند داخلی، عیب ورقه ورقه شدن<sup>۲</sup> در کاغذ ایجاد می شود. تعداد پیوند بین الیاف، سطح میانگین پیوندها، و مقاومت پیوند از عوامل مؤثر بر پیوند داخلی کاغذند [۱۷]. با افزایش تعداد و قدرت پیوند بین الیاف در ضخامت ورق کاغذ این ویژگی افزایش می یابد. افزایش جذب نشاسته و پالایش الیاف [۱۸] دو شاخص مهم برای افزایش این مقاومت اند.

همچنین اثر نمک در تشکیل ماکرومولکولها با «اندازه مؤثر» [۸] در سوسپانسیون الیاف، که به افزایش جذب منجر می شوند، از دیگر فرضیه های مطرح شده است. بنابراین، همان طور که در شکل ۷ ملاحظه می شود، در محیط با کشش یونی کم ( $0/001$  مولار نمک با هدایت الکتریکی  $140 \mu S/cm$ )، شاخص مقاومت به کشش بر اثر تشکیل پنج یا هفت لایه نشاسته بر روی سطح الیاف OCC به طور چشمگیری افزایش یافته است. گفتنی است لایه نشانی با نشاسته آنیونی، مقاومت به کشش نمونه ها را کاهش داده است.



شکل ۷. تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ در سطوح مختلف هدایت الکتریکی

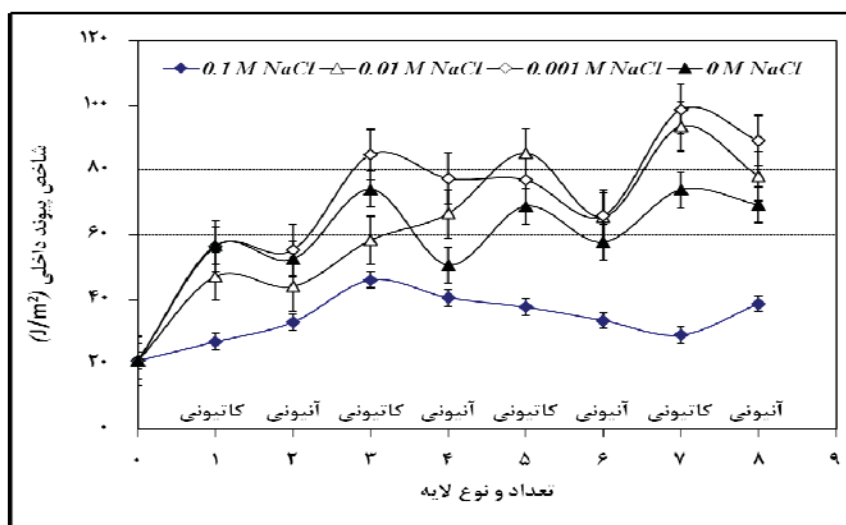
افزایش هدایت الکتریکی تا  $0/001$  مولار، افزایش در مقدار آزمون اسکات در لایه نشانی بعدی حتی بیشتر از محیط بدون نمک بوده و پس از آن با ادامه افزایش غلظت نمک، پیوند داخلی کاهش یافته است. حداکثر مقدار آزمون اسکات برای سطح  $0/1$  مولار در لایه سوم و حدود  $46/23$  ژول بر متر مربع اندازه گیری شد. در حالی که مقدار این آزمون برای سطح  $0/001$  مولار و در لایه سوم تقریباً دو برابر، یعنی  $84/90$  ژول بر متر مربع، اندازه گیری شده و حداکثر مقدار این آزمون

شکل ۸ تأثیر چندلایه های نشاسته کاتیونی-آنیونی بر افزایش مقاومت پیوند داخلی کاغذهای تهیه شده را با توجه به تغییرات میزان هدایت الکتریکی نشان می دهد. مانند مقاومت به کشش، اثر دوگانه هدایت الکتریکی بر روند تغییرات مقاومت در ویژگی پیوند داخلی هم ملاحظه می شود (شکل ۸). با افزایش مقدار هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف، قابلیت پیوندپذیری بین الیاف در جهت ضخامت کاغذ ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است؛ طوری که با

1. Scott Bond
2. Delamination

شاخص بودن نشاسته در بهبود قابلیت پیوندپذیری در ضخامت کاغذ است. دلایل این امر در مبحث تغییرات مقاومت کششی اشاره شده است.

۹۸/۷۷ ژول بر متر مربع در لایه هفتم در سطح ۰/۰۰۱ مولار است. این نتایج بیانگر اثرات دوگانه مثبت و منفی افزایش هدایت الکتریکی بر جذب نشاسته و نیز



شکل ۸. تأثیر هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف بر مقاومت داخلی کاغذ در محیط بدون نمک

پلی‌الکترولیت‌ها می‌شود [۹]. هدایت الکتریکی اثر دوگانه‌ای در سیستم لایه‌نشانی بر روی الیاف بازیافتی نشان داد. ابتدا در شرایط کم هدایت الکتریکی (۰/۰۰۱ مولار غلظت نمک)، به علت جذب بیشتر نشاسته، قابلیت پیوندپذیری بین الیاف در مقایسه با شرایط بدون نمک، به‌طور چشمگیری افزایش یافت، زیرا در این سطح الکترولیت به‌علت پیکربندی مؤثرتر ذرات پلیمر [۸] و گستردگی بهتر آن در اطراف سطح الیاف [۳]، جذب نشاسته افزایش یافته است. همچنین در این شرایط، برای ویژگی‌های ساختاری کاغذهای تهیه‌شده از جمله ضخامت، دانسیته ظاهری، و کیفیت شکل‌گیری، روند بهبودی مشاهده شده است. اما در ادامه با افزایش هدایت الکتریکی تا سطح ۰/۱ مولار نمک کلرید سدیم، با کاهش میزان جذب نشاسته، شاخص‌های مقاومتی کاغذ نیز کاهش یافت. در مطالعات لایه‌نشانی با استفاده از نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی بر روی الیاف سیلیکون، افزایش غلظت نمک NaCl از ۱ به ۱۰ میلی‌مولار سبب

## نتیجه‌گیری

عامل محرک در فرایند لایه‌به‌لایه برای اصلاح خواص الیاف سلولزی، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی-آنیونی پلیمر و سطح یونیزه الیاف است [۱۶]. واضح است هر عاملی که باعث تغییر این جاذبه شود، کارایی فرایند LbL را تغییر می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد هدایت الکتریکی از طریق تغییر میزان یونیزه شدن سطح الیاف [۳]، تغییر پیکربندی مولکول‌های پلیمر [۳، ۸]، و در نتیجه تغییر برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین ذره (الیاف) و مولکول‌های نشاسته، بر میزان جذب آن تأثیر می‌گذارد. نتایج تحقیقات مربوط به تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی-آنیونی بر روی الیاف خمیر کاغذ مکانیکی نیز نشان داده است که دانسیته شارژ یونی نشاسته مورد استفاده باید از یک حد معینی بیشتر باشد تا چندلایه پلی‌الکترولیتی بر روی الیاف تشکیل شود. افزایش هدایت الکتریکی سیستم سبب افزایش سطح حداقل دانسیته شارژ یونی

### سپاس‌گزاری

از دکتر سعید ایران‌دوست، رئیس ایرانی انستیتو تکنولوژی آسیا، به خاطر حمایت همه‌جانبه در انجام این تحقیق صمیمانه تشکر و قدردانی می‌شود.

افزایش ضخامت لایه‌ها شده، ولی در غلظت ۱۰۰ میلی‌مولار نمک، چندلایه تشکیل نشده است [۱۹]. این نتایج نشان‌دهنده اهمیت میزان هدایت الکتریکی سیستم بر کارایی روش چندلایه‌نشانی بر خواص نهایی محصول مورد نظر است.

Archive of SID

## References

- [1]. Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P. (2002). Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept, Part1: Modification of paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(7): 222-228.
- [2]. Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J. (1992). Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III: Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolyte on charged surface. *Thin Solid Film*. 210/211: 831-835.
- [3]. Ryu, J. (2009). Investigation of the effect of electrochemical properties of multilayered fibers on the sheet properties and the phenomenon of adsorption of polyelectrolytes onto pulp fiber in LbL (Layer-by-Layer) multilayering, Master thesis, Seoul National University, Korea.
- [4]. Hubbe, M. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent- A review. *BioResource*, 1(2): 281-318.
- [5]. Wistrand, I., Lingstrom, R., and Wagberg, L. (2007). Preparation of electrically conducting cellulose fibers utilizing polyelectrolyte multilayers of poly (3,4-ethylenedioxythiophene):poly (styrene sulphonate) and poly (allyl amine). *European Polymer Journal*, 43 (1): 4075-4091.
- [6]. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J.H., and Kwon, H.S. (2007). Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of Korea TAPPI*, 39(4):53-60.
- [7]. Steeg, H.G.M., Cohen Stuart, M. A., de Keizer, A., and Bijsterbosch, B.H. (1992). Polyelectrolyte adsorption: A subtle balance of forces. *Langmuir*, 8(10): 2538-2546.
- [8]. Wang, F., and Martin, H. (2002). Charge properties of fibers in the paper mill environment. 1. Effect of electrical conductivity. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28(10): 347-353.
- [9]. Lundstrom, H.L., Johansson, E., and Wagberg, L. (2010). Polyelectrolyte multilayers from cationic and anionic starch: Influence of charge density and salt concentration on the properties of the adsorbed layers. *Starch/Starke*, 62(2): 102-114.
- [10]. Vermohlen, K., Lewandowski, H., Narres, H.-D., and Schwuger, M.J. (2000). Adsorption of Polyelectrolytes onto oxides- the influence of ionic strength, molar mass, and Ca<sup>2+</sup> ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163 (1): 45-53.
- [11]. Herrington, T., and Midmore, B. (1992). Adsorption of ions at the cellulose/aqueous electrolyte interface. Part 1.Charge/pH isotherms. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1. 180(6): 1525-1537.
- [12]. Lloyd, J., and Horne, C. (1992). The determination of fiber charge and acidic groups of radiate pine pulps. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 8(1): 48-57.
- [13]. Lindstrom, T., and Wagberg, L. (1983). Effects of pH and electrolyte concentration on the adsorption of cationic polyacrylamides on cellulose. *Tappi Journal*. 66(6): 83-85.
- [14]. Larsson, A., and Staffan, W. (1998). Flocculation of cationic amylopectin starch and colloidal silicic acid. The effect of various salt. *Colloids and Surfaces*, 139(2): 259-270.
- [15]. Page, D.H. (1969). Theory for the tensile strength of paper. *Tappi Journal*, 52(4): 674-681.

- [16]. Xing, Q., Eadula, S. R., and Lvov, Y. M. (2007). Cellulose fiber-enzyme composites fabricated through Layer-by-Layer nanoassembly. *Biomacromolecules*, 8(6): 1987-1991.
- [17]. Kaubaa, A., and Zoltan, K. (1994). Measure of the internal bond strength of paper/board. *Tappi Journal*, 78(3): 103-111.
- [18]. Lim, W.J., Liang, Y.T., and Seib, P.A. (1991). Cationic oat starch: preparation and effect on paper strength. *Cereal Chemistry*, 69(3): 237-239.
- [19]. Johansson, E., Lundstrom, L., Norgren, M., and Wagberg, L. (2009). Adsorption behavior and adhesive properties of biopolyelectrolyte multilayers formed from cationic and anionic starch. *Biomacromolecules*, 10(7): 1768-1776.

Archive of SID