



دانشگاه گوارز و فناوری

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و سوم، شماره سوم، ۱۳۹۵

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تأثیر تیمار لایه نشانی اصلاح شده بر ویژگی‌های کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی

* حمیدرضا رودی^۱، اعظم برهانی^۲ و یحیی همزه^۳

استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی،
کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، آستاد گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۳/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۰۷/۱۰

چکیده

سابقه و هدف: روش‌های نانوفناوری همچون تکنیک لایه نشانی لایه به لایه پتانسیل زیادی را برای اصلاح خواص الیاف سلولزی و بهبود کیفیت آن نشان داده است. در این تکنیک، الیاف سلولزی با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرد و طی آن ذرات یونی عمدتاً با جاذبه الکترواستاتیکی توسط سطح الیاف جذب می‌شود. بین لایه نشانی‌های متوالی مرحله شستشو قرار دارد که بیشتر برای حذف ذراتی است که به صورت فیزیکی و سست جذب سطح الیاف شده‌اند. به کارگیری مراحل مختلف شستشو در این تکنیک تا حدود زیادی امکان کاربردی کردن آن را مشکل نموده است. از این رو در این تحقیق، تأثیر به کارگیری سیستم لایه به لایه اصلاح شده (بدون شستشو) بر بهبود مقاومت‌های کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

آزمایشات لایه‌نشانی با استفاده از پلیمرهای نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی برای تشکیل یک سه لایه متوالی بر روی الیاف بازیافتی تهیه شده از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه انجام شد. برای هر مرحله لایه‌نشانی، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف با خشکی حدود ۰/۴۸ درصد، با دور ثابت ۷۵۰ در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، با محلول‌های نشاسته توسط همزن آزمایشگاهی بهم زده شد. سپس از

*مسئول مکاتبه: h_rudi@sbu.ac.ir

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

خمیرکاغذ تیمارنشده و تیمار شده، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ تهیه و ویژگی‌های فیزیکی (ضخامت و دانسیته ظاهری) و مقاومتی (شاخص مقاومت به کشش، شاخص مقاومت به ترکیدن و انرژی کششی جذب شده) آن مورد مقایسه قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با تیمار الیاف بازیافتی با سیستم لایه به لایه اصلاح شده ضخامت کاغذ کاهش و دانسیته ظاهری آن افزایش یافته است. به‌علاوه، این سیستم تأثیر قابل توجهی در توسعه مقاومت‌های کاغذ داشته است. برای مثال؛ با لایه نشانی سه لایه از نشاسته‌های یونی، شاخص مقاومت به کشش کاغذ از $15/9 \text{ N.m/g}$ به $47/29 \text{ N.m/g}$ ، شاخص ترکیدن از $1/05 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ به $2/15 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ و انرژی کششی جذب شده از $2/42 \text{ J/m}^2$ به $10/28 \text{ J/m}^2$ افزایش یافت. همچنین در ریزنگارهای الکترونی تهیه شده نیز ظاهر متفاوتی از الیاف تیمار شده نسبت به الیاف تیمار نشده مشاهده شده است که بیانگر افزایش ژلاتینی شدن سطح الیاف تیمار شده در اثر افزایش جذب نشاسته کاتیونی می‌باشد.

نتیجه‌گیری: لایه نشانی نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی در سیستم لایه به لایه اصلاح شده زمینه افزایش جذب الکترواستاتیکی نشاسته کاتیونی را بر روی الیاف بازیافتی فراهم می‌آورد. این امر با توسعه پیوندهای بین الیاف، موجب بهبود مقاومت‌های کاغذهای تهیه شده از الیاف بازیافتی شده است.

کلمات کلیدی: لایه نشانی اصلاح شده، الیاف بازیافتی، آزمون مکانیکی، ویژگی‌های فیزیکی، نشاسته کاتیونی

مقدمه

به‌طور کلی مقاومت‌های کاغذ با دو روش مکانیکی و شیمیایی افزایش می‌یابد (۲۶). ویژگی‌های الکتروشیمیایی سطح الیاف در هر دو روش توسعه پیدا کرده (۲) و در نتیجه با افزایش سطح پیوند، مقاومت‌ها افزایش می‌یابد (۱۳). پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، باعث افزایش پیوندپذیری آن می‌شود (۲۰)، اما به‌علت افزایش درصد نرّمه‌های الیاف، قابلیت آگیری از سوسپانسیون خمیر الیاف و در نتیجه نرخ تولید را کاهش می‌دهد (۲۳). این موضوع در مورد الیاف بازیافتی بسیار حائز اهمیت است، زیرا از یک طرف تغییرات مثبت زیادی در این الیاف در اثر پالایش ایجاد نمی‌شود و از طرف دیگر، در اثر این تیمار مکانیکی، سهم نرّمه‌های الیاف در خمیر بیشتر افزایش

پیدا می‌کند (۳). لذا اصلاح و بازیابی مقاومت‌ها در الیاف بازیافتی امری ضروری می‌باشد. استفاده از افزودنی‌های مقاومت خشک در بخش پایانه تر از جمله نشاسته کاتیونی؛ از روش‌های رایج برای حل این مشکل است (۱۰). اما به دلیل استفاده تک مرحله‌ای، امکان جذب مقدار بیشتری از این پلیمرها وجود ندارد. تکنیک نانوفناوری لایه به لایه^۱، رویکرد جالب و امیدوارکننده‌ای در حوضه فناوری نانو می‌باشد که می‌توان با کمک آن مقدار بیشتری از این پلیمرها را بر روی سطح الیاف نشاناند (۵، ۲۱).

اولین بار استفاده از تکنیک لایه به لایه برای اصلاح خصوصیات سطح به وسیله دچر و همکاران در اوایل سال ۱۹۹۲ معرفی شد (۴). نتایج این تحقیق نشان داد که با تیمار متوالی یک سطح باردار با دو پلی الکترولیت با بار مخالف، می‌توان چندلایه متوالی از این پلی الکترولیت‌ها را روی سطح یک زیرلایه جامد لایه‌نشانی کرد. با توسعه شیمی پلیمر، نانوشیمی و فناوری نانو، امکانات اصلاح سطح مواد جامد گسترش فراوانی یافت. و بدین جهت امروزه این تکنیک یکی از روش‌های جذاب برای اصلاح خصوصیات و یا ایجاد ویژگی‌های جدید بر روی سطح می‌باشد (۱، ۲۴). این فناوری در زمینه تحقیقات خمیر و کاغذ، اولین بار توسط واگبرگ و همکاران در سال ۲۰۰۲ برای افزایش مقاومت‌های کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌گیری چندلایه‌های پلیمری بر روی خمیر تیمار شده با این روش سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی شده است (۲۱).

در تکنیک لایه به لایه، جسم جامد باردار^۲ همچون الیاف سلولزی با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرد و طی آن ذرات یونی محیط واکنش توسط سطح باردار جسم جامد با جاذبه الکترواستاتیکی جذب شده (۲۴) و یک لایه از ذرات ماده یونی بر روی آن ایجاد می‌شود (۲۲، ۲۵). بین لایه نشانی‌های متوالی مرحله شستشو^۳ قرار دارد که عمدتاً برای حذف ذراتی است که به صورت سست جذب شده‌اند. این فرآیند می‌تواند برای لایه نشانی‌های بیشتر تا تشکیل چندلایه‌های پلیمری بر روی الیاف سلولزی ادامه یابد. در واقع با تشکیل چندلایه‌های پلیمری میزان جذب پلیمرها افزایش یافته، مقاومت‌های کاغذهای تهیه شده از این الیاف به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. پژوهش‌ها برای تیمار الیاف بازیافتی نشان داد که این روش می‌تواند مقاومت‌های کاغذ را بدون تخریب ساختار اولیه الیاف سلولزی تا شرایط قابل استحصال مقاومت‌ها برای پالایش افزایش دهد (۵). از آنجائی‌که توالی‌های شستشو در این روش امکان کاربردی نمودن آن‌را را به‌لحاظ فرآیندی

1- Layer-by-Layer (LbL) nanotechnology

2- Substrate

3- Washing (rinsing) step

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

و اقتصادی مشکل می‌سازد، لذا این تحقیق با هدف حذف مراحل شستشوی در توالی لایه نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی بر روی الیاف بازیافتی و تأثیر سیستم لایه به لایه اصلاح شده بر روند بهبود مقاومت‌های کاغذ انجام شده است.

مواد و روش‌ها

الیاف مصرفی (خمیر کاغذ پایه): در این پژوهش برای تهیه خمیر الیاف، از کاغذهای OCC جمع‌آوری شده از بازار ایران استفاده شده است. ابتدا بخش‌های زائد و غیرسلولزی کارتن‌های جمع‌آوری شده، با دست از کاغذها جدا شد و سپس کاغذها به ابعاد کوچکتر ریز شده و در ادامه، براساس آیین‌نامه SCAN-C 25:76، پس از خیساندن آن در آب شهری حداقل به مدت ۴ ساعت، الیاف آن با استفاده از خمیرساز آزمایشگاهی^۱ جداسازی شدند. در ادامه، به‌منظور حذف آشغال‌های موجود در خمیرکاغذ، خمیرکاغذ تهیه‌شده، با الک آزمایشگاهی بر روی توری‌های ۲۰ و ۲۰۰ مش شستشو و غربال شدند. الیاف OCC مانده بر روی غربال ۲۰ به‌عنوان الیاف ردشده^۲ و الیاف مانده بر روی الک ۲۰۰ مش برای ادامه فرایند آزمایش جمع‌آوری و مورد استفاده قرار گرفت.

مواد شیمیایی: نشاسته کاتیونی (CS) کواترنری^۳ کاتیونی شده با گروه‌های آمین نوع چهارم و نشاسته آنیونی شده (AS) با اکسیداسیون گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربوکسیل، تولید شرکت Ltd. Siam Modified Starch Co. کشور تایلند می‌باشند که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. مشخصات این مواد در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- نشاسته‌های مورد استفاده در این تحقیق.

Table 1. The used starches in this research.

درجه جایگزینی (mol/mol) Degree of substitution (mol/mol)	حلال solvent	نام تجاری Commercial name	منبع source	نوع نشاسته Type of starch
0.027	آب گرم Hot water	ExcelCat 27	تاپیوکا Tapioca	نشاسته کاتیونی Cationic starch
0.145	آب سرد Cold water	ExcelSize IA1101	تاپیوکا Tapioca	نشاسته آنیونی Anionic starch

- 1- Repulper
- 2- Reject
- 3- Quaternary

براساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده این مواد، به منظور پخت و آماده‌سازی نشاسته کاتیونی، محلول یک درصد آن را (محلول یکنواخت یک گرم نشاسته در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خالص)، بر روی اجاق الکتریکی به مدت ۳۰ دقیقه به آرامی حرارت داده تا به دمای ۹۵ درجه سلسیوس برسد. سپس در این دما به مدت ۳۰ دقیقه دیگر حرارت داده شده و در نهایت پس از خنک شدن محلول نشاسته تا دمای محیط، در همان روز مورد استفاده قرار گرفت. برای جلوگیری از تغییر غلظت نشاسته در اثر تبخیر آب در خلال پخت، دهانه ارلن محتوی محلول نشاسته تا زمان خنک شدن با فویل آلومینیومی کاملاً مسدود نگه داشته شد. نشاسته آنیونی نیز دارای حلالیت در آب سرد بوده و برای آماده‌سازی محلول نشاسته آنیونی، ابتدا پودر خشک آن با آب مقطر به محلول یکنواخت یک درصدی تبدیل و سپس این محلول بر روی همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت همزده شد. پس از آماده‌سازی بدون محدودیت زمانی مورد استفاده قرار می‌گرفت.

روش‌ها

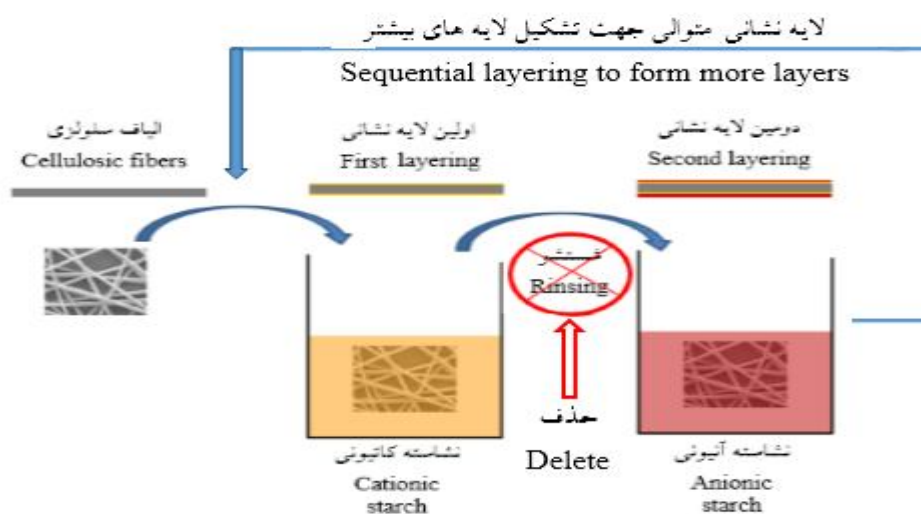
لایه نشانی لایه به لایه: جهت اختلاط خمیر الیاف OCC و محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی و تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی- آنیونی بر روی الیاف بازیافتی از همزن آزمایشگاهی استفاده شد. بدین منظور، برای هر مرحله لایه‌نشانی، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف OCC حاوی ۲/۴ گرم خمیر خشک (خشکی حدود ۰/۴۸ درصد) به یک بشر یک لیتری منتقل، سوسپانسیون الیاف توسط همزن آزمایشگاهی با دور ثابت ۷۵۰ در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، با محلول‌های نشاسته تهیه شده بهم زده شد. به‌علت آنیونی بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه نشانی، با نشاسته کاتیونی انجام شد. پس از پایان لایه نشانی اول، محتویات بشر با دستگاه قیف بوختر^۱ بر روی کاغذ صافی واتمن^۲ شماره ۴ آبیگری شده و بدون مرحله شستشو، الیاف در مرحله بعدی با نشاسته آنیونی همانند مرحله اول لایه‌نشانی شدند. تا این مرحله یک جفت لایه بر روی سطح الیاف تشکیل شده است. جهت تشکیل لایه‌های بیشتر مراحل فوق عیناً تکرار شد. خمیرها پس از تیمار LbL، شستشو و با درصد خشکی تقریبی ۳۰ درصد در داخل پلاستیک‌های زیپ‌دار قرار داده شدند و تا مرحله ساخت کاغذ دست‌ساز در سردخانه با دمای حدود ۵ سانتی‌گراد نگهداری شدند. مقدار مصرف نشاسته‌ها نیز

1- Büchner Funnel

2- Wattman

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

براساس روند تغییرات شاخص مقاومت به کشش نمونه‌های کاغذ مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت داده‌های به‌دست آمده از ۴ ترکیب لایه نشانی از جفت پلیمر نشاسته ارائه شده است. شکل ۱ طرح واره‌ای از تکنیک لایه به لایه اصلاح شده در این پژوهش را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تکنیک لایه به لایه اصلاح شده با لایه نشانی یک دولایه کاتیونی- آنیونی.

Figure 1. Layer-by-layer modified technique with layering a cationic-anionic bilayer.

آزمون کاغذهای دست‌ساز: ساخت کاغذهای دست‌ساز از خمیرهای تیمارنشده و تیمار شده با قطر ۱۶/۵cm و با وزن پایه 60 ± 3 گرم بر مترمربع بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره T205 om با استفاده از کاغذ دست‌ساز Frank انجام شد. سپس مشروط‌سازی^۱ کاغذهای تهیه شده بر اساس آیین‌نامه شماره T402 om-88 تحت شرایط استاندارد ($RH \approx 50 \pm 2\%$) و ($T \approx 23 \pm 1^\circ C$) انجام شد. انجام شد. اندازه‌گیری ضخامت کاغذهای دست‌ساز به وسیله دستگاه میکرومتر دیجیتالی Digital caliper با دقت ۰/۰۱ میلی‌متر و طبق دستورالعمل SCAN P-7 انجام شد. وزن پایه کاغذها بر اساس استاندارد TAPPI آیین‌نامه شماره T410 OM-88 تعیین شد. دانسیته ظاهری کاغذ نیز طبق آیین‌نامه شماره T426 wd-70 استاندارد TAPPI با تقسیم گراماژ (g/m^2) بر ضخامت (μm) محاسبه گردید.

1- Conditioning

اندازه‌گیری شاخص مقاومت به کشش کاغذ و انرژی کششی جذب شده^۱ طبق استاندارد ISO 1924-2 با استفاده از دستگاه آزمون گر Frank انجام شد. اندازه‌گیری شاخص مقاومت به ترکیدن مطابق آیین‌نامه شماره T403-om استاندارد TAPPI انجام شد. برای تهیه ریزنگارهای الکترونی از سطح کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۱۵ گرم بر مترمربع، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پیمایشگر مدل Camscan MV2300 مستقر در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج استفاده شد. در تحلیل آماری داده‌ها نیز از دامنه خطای استاندارد^۲ و یا دامنه خطای انحراف استاندارد^۳ نرم‌افزار اکسل برای نشان دادن معنی‌دار بودن اختلاف بین میانگین‌ها استفاده شده است.

نتایج و بحث

تغییرات ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذ با تیمار لایه نشانی اصلاح شده

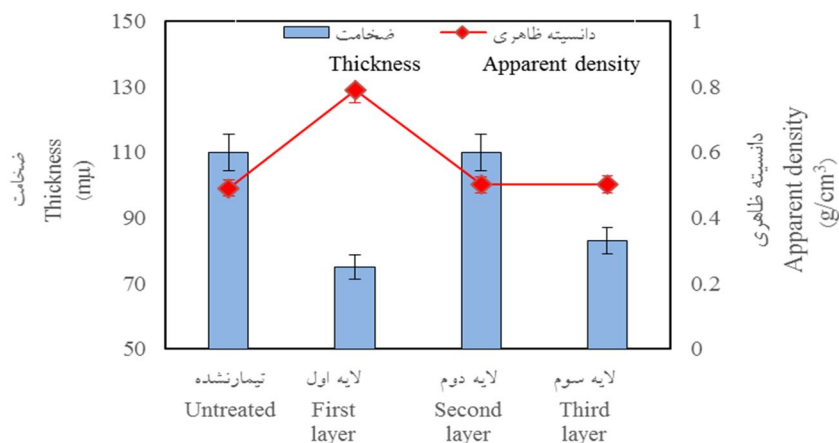
ضخامت و دانسیته ظاهری: به‌طور کلی با افزایش آبدوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آبدوست (همچون نشاسته کاتیونی) روی می‌دهد، ضخامت کاغذ کاهش و دانسیته آن در گراماژ ثابت افزایش می‌یابد (۱۲). از این‌رو، مقایسه ضخامت کاغذها در وزن پایه برابر می‌تواند به‌عنوان یکی از معیارهای پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن باشد. با فرض ثابت بودن وزن پایه، کاغذهای با ضخامت کمتر به دلیل فشرده و متراکم شدن و اتصال بیشتر بین الیاف، خواص مقاومتی بهتری خواهند داشت. دانسیته ظاهری کاغذ نیز از جمله خواص فیزیکی کاغذ است که خواص مقاومتی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. دانسیته ظاهری کاغذ به‌صورت نسبت وزن پایه به ضخامت آن محاسبه می‌شود. در یک ضخامت یکسان، با افزایش وزن پایه، دانسیته ظاهری افزایش می‌یابد (افزایش ماندگاری اجزاء خمیرکاغذ) و یا در وزن پایه ثابت، ضخامت نمونه‌ها کم شود (استفاده از افزودنی‌های مقاومت دهنده و یا پالایش).

1- Tensile energy absorption (TEA)

2- Standard Error Bar

3- Standard Deviation Error Bar

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵



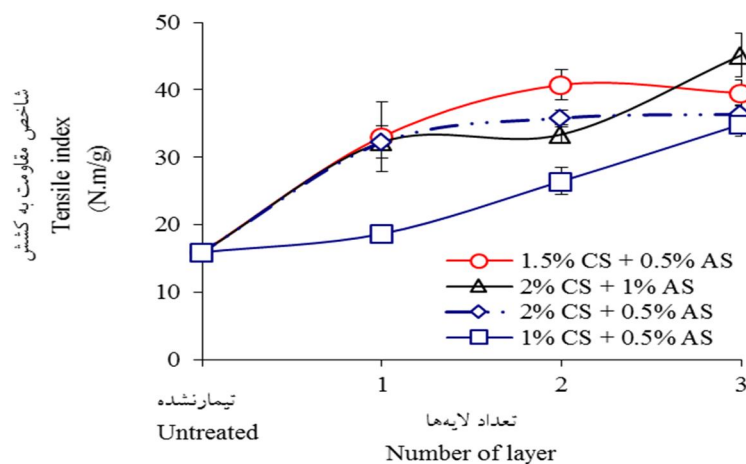
شکل ۲- تغییرات ضخامت و دانسیته کاغذ با تیمار لایه نشانی اصلاح شده. (۲ درصد نشاسته کاتیونی و ۰/۵ درصد نشاسته آنیونی).

Figure 2. Variation of paper thickness and density with modified layering treatment. (2% cationic starch and 0.5% anionic starch).

همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود با تیمار الیاف OCC در سیستم لایه به لایه اصلاح شده، ضخامت کاغذ با لایه‌نشانی نشاسته کاتیونی (لایه‌های فرد) کاهش و با لایه‌نشانی نشاسته آنیونی افزایش یافته است. زیرا دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته بین الیاف به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، نظیر نشاسته کاتیونی قابل افزایش هستند (۱۶). در نتیجه کاغذ متراکم‌تر شده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. با جذب نشاسته کاتیونی در لایه‌های متوالی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده، لذا ضخامت کاغذ مجدداً کاهش یافته است. در مقابل، نشاسته آنیونی به‌دلیل اثرات معکوس سبب کاهش پیوند بین الیاف شده، کاغذها حجیم‌تر (افزایش ضخامت) و دانسیته آن کاهش یافته است. گزارش‌ها حاکی از آن است که زمانی‌که آخرین لایه آنیونی است، چندلایه‌های پلیمری از صلیبیت بیشتری برخوردارند (۱۵). بدیهی است صلیبیت بیشتر لایه انتهایی، واکنش‌پذیری بین الیاف را کاهش می‌دهد از این رو ضخامت بیشتر و دانسیته کمتری نسبت به لایه قبلی اندازه‌گیری شده است.

شاخص مقاومت به کشش: مقاومت کششی کاغذ با دو فاکتور کلیدی شامل مقاومت الیاف و مقاومت پیوند تعیین می‌شود. از آنجایی که فرآیند تشکیل چندلایه‌های پلیمری با تکنیک لایه به لایه، مقاومت

ذاتی الیاف را تغییر نمی‌دهد (۱۹)؛ مقاومت کششی کاغذ می‌تواند شاخصی از پیوندپذیری بین الیاف باشد. از طرفی دیگر، دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، نظیر نشاسته کاتیونی قابل افزایش هستند (۱۶). با افزایش جذب نشاسته کاتیونی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری آن افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف می‌شود. این موضوع در مورد الیاف بازیافتی که به علت پدیده استخوانی شدن^۱ و سخت شدن پلی‌ساکاریدها^۲ غیرقابل انعطاف شده‌اند، بسیار مهم است (۲۳). جذب بیشتر نشاسته قابلیت پیوندپذیری بین الیاف و به دنبال آن مقاومت کششی کاغذ را افزایش می‌دهد (۱۵).



شکل ۳- تغییرات شاخص مقاومت به کشش با تیمار لایه نشانی اصلاح شده.

Figure 3. Variation of paper tensile index with modified layering treatment.

شکل ۳ نشان می‌دهد که تیمار الیاف بازیافتی با سیستم لایه به لایه بدون مراحل شستشو تأثیر بسیار زیادی بر روی مقاومت کششی کاغذ داشته است. شاخص مقاومت به کشش در نمونه‌های تیمارنشده (خمیرکاغذ پایه) دارای مقادیر کم و در حدود $15/90 \pm 0/77$ N.m/g اندازه‌گیری شد، زیرا خمیرهای دارای الیاف با سفتی بالا^۳ (همچون الیاف بازیافتی) توانایی کمی جهت تولید کاغذهایی با

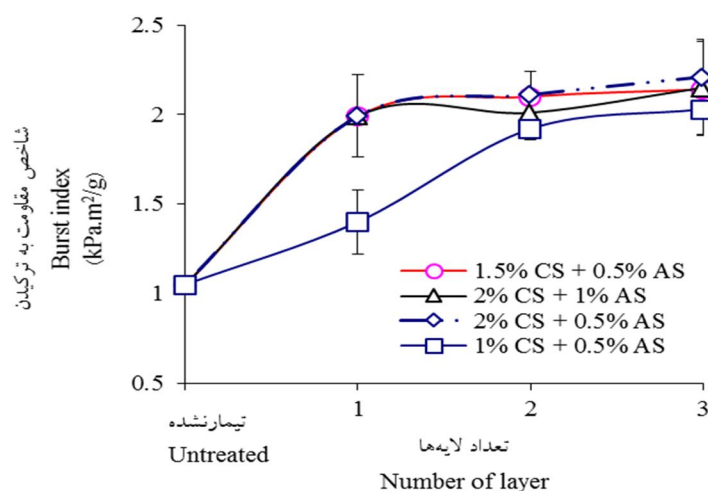
- 1- Hornification
- 2- Polysaccharides hardening
- 3- Stiff fibers

مقاومت‌های مکانیکی مناسب نشان می‌دهند (۵). و با تیمار لایه نشانی اصلاح شده و در بهترین تیمارها 2%CS+1%AS، در لایه سوم شاخص مقاومت به کشش به $45/12 \pm 3/27$ N.m/g افزایش یافته است. در گزارش‌هایی ثابت شده است که مقاومت خشک کاغذهای حاصل از روش لایه به لایه (با استفاده از پلیمرهای مصنوعی) با افزایش تعداد لایه‌ها افزایش قابل توجهی داشته است (۱۴، ۲۱). گستردگی سطح تماس مولکولی و افزایش تعداد مؤثر تماس‌ها بین الیاف در اثر نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی به‌عنوان عامل اصلی توسعه مقاومت‌ها در سیستم لایه به لایه بیان شده است (۶، ۱۵). نکته مهم دیگر این‌که همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود لایه نشانی نشاسته آنیونی به‌خصوص با مقدار مصرف بالاتر ($\approx 1\%$) به‌علت تأثیر منفی بر قابلیت پیوندپذیری بین الیاف باعث افت مقاومت کششی نمونه‌ها شده است. یکی از جالب‌ترین نتایجی که در سیستم‌های لایه به لایه مشاهده شده است، تأثیر خارجی‌ترین لایه بر مقاومت کاغذها بوده است (۹، ۲۱). افزایش مقاومت با لایه‌نشانی یک لایه (غالباً کاتیونی) و کاهش مجدد آن با لایه‌نشانی بعدی (غالباً لایه آنیونی). بالاترین سطح بهبود مقاومت‌ها در چندلایه‌ها به‌طور معمول زمانی اتفاق می‌افتد که پلیمرهای کاتیونی بیرونی‌ترین لایه را تشکیل دادند (۹، ۱۸). به احتمال زیاد تحرک بیشتر پلی‌الکترولیت‌ها در فاز بینابینی دو سطح در حال تماس، علت آن می‌باشد (۱۸). که این امکان را فراهم می‌سازد تا پل‌های مستقیمی^۱ بین زنجیره‌های پلیمری ایجاد شود (۹) و پلی‌الکترولیت‌ها به آسانی به سمت سطوح مجاور هم مهاجرت نمایند. به‌علاوه، بررسی خواص ویسکوالاستیک چندلایه‌ها نشان داد هنگامی که آخرین لایه کاتیونی است ویسکوزیته و چسبندگی بیشتری ایجاد می‌کند (۱۸).

شاخص مقاومت به ترکیدن: آزمون مقاومت به ترکیدن قدیمی‌ترین و رایج‌ترین روش برای ارزیابی مقاومت‌ها در انواع مختلف کاغذها می‌باشد. نوع الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، تعداد الیاف در واحد سطح کاغذ و درجه پیوند بین الیاف از عوامل مؤثر در بهبود این مقاومت کاغذ می‌باشند (۷). به‌طور کلی هرچه درجه پیوند بین الیاف با پالایش و یا افزودنی‌های مقاومت دهنده افزایش یابد، مقاومت‌هایی همچون مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ افزایش می‌یابد (۱۷). در شکل ۴، تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ تهیه شده از خمیر الیاف OCC هنگامی که الیاف با تکنیک لایه به لایه اصلاح شده تیمار می‌شوند، ارائه شده است. شاخص مقاومت به ترکیدن در نمونه‌های

1- Direct type of bridging

کنترل حدود $1/05 \pm 0/05 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شده است. این مقاومت پایین عمدتاً به پدیده استخوانی شدن الیاف نسبت داده شده است که با افت پیوندپذیری الیاف، دانسیته، مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ کاهش می‌یابد (۱۱). با تیمار الیاف با لایه نشانی $2\% \text{CS} + 1\% \text{AS}$ شاخص مقاومت به ترکیدن به $2/15 \pm 0/26 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ و در سیستم $2\% \text{CS} + 0.5\% \text{AS}$ به شاخص $2/21 \pm 0/21 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ افزایش یافته است. این نتایج بر این موضوع تأکید دارد که ویژگی مقاومت به ترکیدن کاغذ تهیه شده از خمیر الیاف OCC هنگامی که الیاف با تکنیک لایه به لایه اصلاح شده، تیمار می‌شوند؛ به‌طور قابل ملاحظه‌ای (بیش از دو برابر) بهبود می‌یابند.



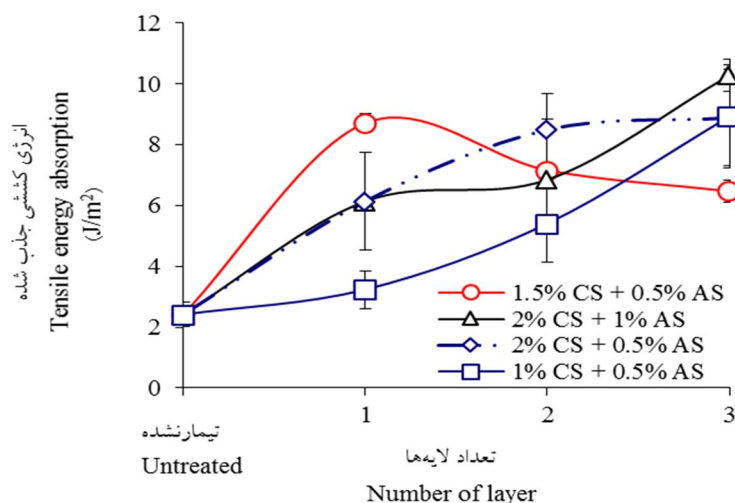
شکل ۴- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن با تیمار لایه نشانی اصلاح شده.

Figure 4. Variation of paper burst index with modified layering treatment.

انرژی کششی جذب‌شده: انرژی جذب‌شده کششی یا TEA، مقدار انرژی جذب شده‌ای است در واحد سطح در شرایطی که نمونه (کاغذ یا مقوا) تا حد گسیختگی مورد کشش قرار می‌گیرد؛ این ویژگی از متغیرهای مهم مقاومت کششی کاغذ است که به‌خصوص در الیاف بازیافتی OCC به پیوند بین الیاف در شبکه کاغذ وابسته است تا به مقاومت ذاتی الیاف (۸). لذا افزایش یا کاهش TEA نیز به‌عنوان یکی دیگر از معیارهای مهم قابلیت پیوندپذیری بین الیاف تلقی می‌شود. همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود افزایش TEA از $2/42 \pm 0/39$ ژول بر مترمربع به $10/28 \pm 0/52$ ژول بر

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

مترمربع (در لایه نشانی 2%CS+1%AS)، نیز دلیل افزایش واکنش بین الیاف OCC در سیستم اصلاح شده لایه به لایه نشاسته کاتیونی و آنیونی می‌باشد.



شکل ۵- تغییرات انرژی کششی جذب شده با تیمار لایه نشانی اصلاح شده.

Figure 5. Variation of paper tensile energy absorption with modified layering treatment.

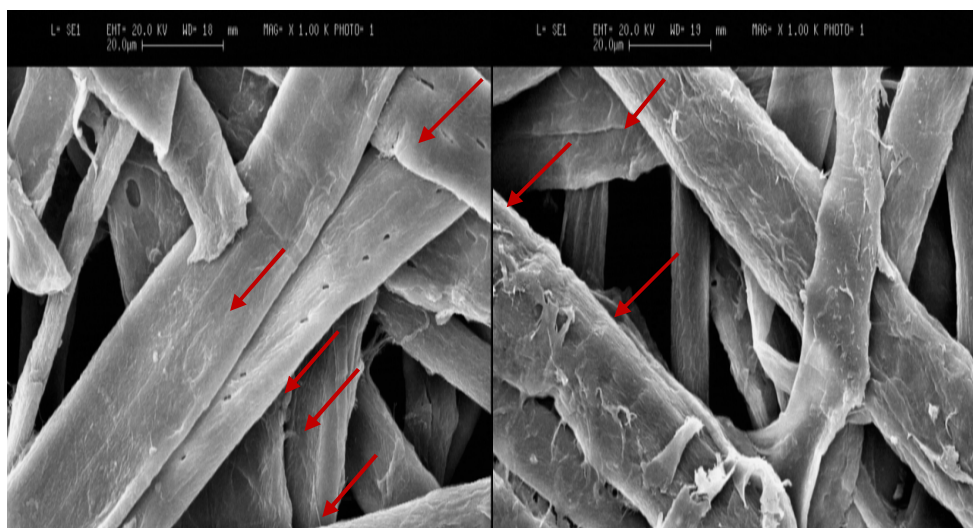
بررسی ساختار سطح الیاف تیمار نشده و تیمار شده با ریزنگار الکترونی SEM: به منظور مطالعه تأثیر سیستم لایه نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی با حذف مرحله شستشو بر روی ساختار سطح الیاف بازیافتی، ریزنگارهای الکترونی تهیه شده از کاغذهای تیمار نشده (خمیرکاغذ پایه) و تیمار شده مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بدین منظور از هر یک از این خمیرهای فوق کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۱۵ گرم بر مترمربع تهیه و ریزنگارهای الکترونی از آنها گرفته شد.

همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود بین الیاف تیمار نشده و تیمار شده با سیستم لایه به لایه اصلاح شده تفاوت واضحی وجود دارد. سطح الیاف تیمار شده دارای ناهمواری^۱ بیشتر، و به علت ژلاتینی شدن سطوحی شبیه آنچه که در فیبریل شده خارج^۲ اتفاق می‌افتد، دیده می‌شود. و لذا می‌توان آن را نوعی فیبریل شده شیمیایی نامید و این ساختار در الیاف تیمار نشده قابل مشاهده

1- Roughness

2- External fibrillation

نیست. ساختار جدید در الیاف بازیافتی به علت توسعه سطح پیوند بین الیاف همزمان موجب تشکیل پیوندهای مقاومتر بین فیبری شده که در نهایت باعث افزایش مقاومت‌های کاغذ حاصله می‌شود.



شکل ۶- ریزنگار SEM با بزرگنمایی $\times 1000$ تهیه شده از الیاف OCC تیمارنشده (چپ)، الیاف تیمار شده با روش لایه نشانی اصلاح شده (راست).
(۲ درصد نشاسته کاتیونی و ۰/۵ درصد نشاسته آنیونی).

Figure 6. SEM micrograph (Mag. X 1000) prepared from untreated OCC fiber (left), treated fibers with modified layering (right).
(2% cationic starch and 0.5% anionic starch).

نتیجه‌گیری کلی

لایه نشانی نشاسته کاتیونی (۲٪) و نشاسته آنیونی (۰/۵-۱٪) زمینه افزایش جذب الکترواستاتیکی نشاسته کاتیونی را بر روی الیاف بازیافتی در سیستم لایه به لایه اصلاح شده فراهم می‌آورد. کاهش ضخامت و افزایش دانسیته کاغذ بیانگر تشکیل لایه‌های نشاسته یونی بر روی سطح الیاف در این سیستم است. اندازه‌گیری شاخص مقاومت به کشش، مقاومت به ترکیدن و انرژی جذب شده کششی در کاغذهای تهیه شده از الیاف OCC تیمار شده، حاکی از بهبود قابل ملاحظه پیوندپذیری بین الیاف بازیافتی در سیستم لایه به لایه اصلاح شده می‌باشد. در ریزنگارهای الکترونی نیز ساختار متفاوتی از سطح الیاف در اثر تیمار لایه نشانی نسبت به الیاف تیمارنشده مشاهده می‌شود

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، شماره (۳) ۱۳۹۵

که این تفاوت نیز ناشی از جذب بیشتر نشاسته کاتیونی است که منجر به واکنش بیشتر بین الیاف و توسعه مقاومت‌ها شده است.

منابع

1. Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B.S., Kotov, N., Varahramyan, K., and Lvov, Y.M. 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. *Nanotechnology*. 215602: 1-8.
2. Bhardwaj, K.N., Duong, T.D., and Nguyen, K.L. 2004. Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004: 236.39-44.
3. De Ruvo, A., and Htun, M. 1983. Fundamental and practical aspects of paper making with recycled fibers in *The Role of Fundamental Research in Paper Making*. J. Brander Mechanical Engineering Pub. 1.195-225.
4. Decher, G., Hong, J.D., and Schmitt, J. 1992. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. III: Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolyte on charged surface. *Thin solid film*. 21: 831-835.
5. Eriksson, M.G., Pettersson, G., and Wagberg, L. 2005. *Nord. Pulp Pap Res. J.* 20: 3.270- 276.
6. Eriksson, M., Torgnysdotter, A., and Wagberg, L. 2006. Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: effects on fiber joint and paper strength properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 45: 5279-5286.
7. Farouk, H., and Dwight, A. 1999. Effect of fiber length and coarseness on the burst strength of paper, *Tappi Journal*. 83: 5.202-203.
8. Ghasemian, A., Ghaffari, M., and Ashori, A. 2012. Strength enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps. *Carbohydrate Polymers*. 87: 1269-1274.
9. Gong, H., Garcia-Turiel, J., Vasilev, K., and Vinogradova, O. 2005. Interaction and Adhesion. *Properties of Polyelectrolyte Multilayers*. *Langmuir*. 21: 7545.
10. Gurnagul, N. 1995. Sodium hydroxide addition during recycling: effects on fiber swelling and sheet strength. *Tappi Journal*. 78: 12.119-124.
11. Howard, R.C., and Bichard, W. 1992. The basic effects of recycling on pulp properties. *J. Pulp Paper Sci.* 18: 4.151-159.
12. Hubbe, M. 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. *Bioresource*. 1: 281-318.
13. Lecourt, M., Sigoillot, J.C., and Petit-Conil, M. 2010. Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on

- energy consumption and pulp quality. *Process Biochemistry*. 2010: 45.1274–1278.
14. Lingstrom, R. 2006. Formation of polyelectrolyte multilayers on fibers: influence on wettability and fiber/fiber interaction. *Journal of colloid and interface science*. 296: 396-408.
 15. Lundstrom-Hamala, 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 adsorbed layers. *Starch*. 62: 102-114.
 16. Mauyer, H. 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry. *Starch/Stärke*. 50: 9.396-402.
 17. McKee, R.C. 1971. Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. *Paper trade journal*. 155: 21.34-40.
 18. Notley, S.M., Eriksson, M., and Wagberg, L. 2005. *J. Colloid Interface Sci.* Visco-elastic and adhesive properties of absorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements. 292: 1.29-37.
 19. Ryu, J. 2009. Properties of handsheet made of multilayered fibers with polyelectrolytes at different pH and conductivity. Ph.D. thesis. Department of forest sciences. College of Agriculture and life sciences. Seoul national university. Korea.
 20. Scott, W.E., Abbott, J.C., and Trosset, S. 1995. *Properties of paper: an introduction*. Tappi Press. GA. USA. 192p.
 21. Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P. 2002. Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part 1: Modification of paper strength. *JPPS*. 28: 222-228.
 22. Wagberg, L., Pettersson, G., and Notley, S. 2004. Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 274: 480–488.
 23. Wistara, N., and Young, R.A. 1999. Properties and treatment of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*. 6: 291-324.
 24. Xing, Q. 2007. Cellulose Fiber-Enzyme Composites Fabricated through Layer-by-Layer Nanoassembly. *Biomacromolecules*. 8: 1987-1991.
 25. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J., and Kwon, H.S. 2007. Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of KTAPPI*. 40: 3.15-22.
 26. Yunqiao, P., Dongcheng, Z., and Ragauskas, A.J. 2007. *Developments in engineering fibers*, Pira International Ltd. Surrey, United Kingdom, 80p.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (3), 2016
<http://jwfst.gau.ac.ir>

Effect of modified layering treatment on the properties of papers made from recycled fibers

*H.R. Rudi¹, A. Borhani² and Y. Hamzeh³

¹Assistant Prof., Dept., of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, ²M.Sc. of Wood and Paper Science and Technology, ³Professor, Dept., of Wood and Paper Science and Technology, University of Tehran, Iran

Received: 06/15/2015 ; Accepted: 10/02/2015

Abstract

Background and objectives: Nanotechnology methods like layer-by-layer technique have shown large potential for modifying the cellulose fibers characteristics and improving its quality. In this technique, cellulosic fibers and counter-ionic particles are placed in an interaction media. During the interaction, ionic particles are absorbed by fibers surface mainly via electrostatic absorption. There is rinsing step between consecutive layering in order to remove physically and loosely absorbed of particles on the fiber surface. Application of different steps of rinsing in this technique has made difficult for its practical use. Therefore, in current research, effect of using a modified layer-by-layer system (without rinsing stages) on enhancing the strength of papers made from recycled fibers has been examined.

Materials and methods: The experiments were conducted to form 1 to 3 successive layers of cationic and anionic starches on recycled fibers prepared from an old corrugated container. For each layering stage, 500 ml pulp suspension (0.48 consistency) was mixed with starch solutions using a laboratory mixer at constant mixing of 750 rpm for 10 minutes. Then, the physical properties (thickness and apparent density) and strength characteristics (tensile index, burst index and TEA) of handsheets with 60 ± 3 g/m² basis weight prepared from treated and untreated fibers were compared.

Results: The results have revealed that by treatment of recycled fibers with the modified system of layer-by-layer technique, unlike apparent density the thickness of paper decrease. Moreover, this system had a considerable impact on

*Corresponding author: h_rudi@sbu.ac.ir

development of paper strengths. For example, by layering of three layers of ionic starches, tensile index of papers increased from 15.9 N.m/g to 47.29 N.m/g, burst index improved from 1.05 kPa.m²/g to 2.15 kPa.m²/g and tensile energy absorption increased from 2.42 J/m² to 10.28 J/m². Furthermore, SEM micrographs have shown a different appearance in treated fibers compared to the untreated fibers. It indicated an increase in gelatinization of treated fiber surface due to an increase in cationic starch absorption.

Conclusions: Layering of cationic starch and anionic starch in the layer-by-layer modified system contributes to the increase electrostatic absorption of cationic starch on to the recycled fibers. These phenomena with enhancing the bonds between fibers have resulted in improving the strengths of papers made from recycled fibers.

Keywords: Modified layering, Recycled fibers, Mechanical testing, Physical properties, Cationic starch