

## بررسی خواص فیزیکی کاغذ تهیه شده از اختلاط خمیر LbL و خمیر پالایش شده با روش سطح پاسخ

حمیدرضا رودی<sup>۱\*</sup> و مرتضی ناظریان<sup>۲</sup>

\* نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوریهای نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب

پست الکترونیک: h\_rudi@sbu.ac.ir

۲- دانشیار، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوریهای نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب

تاریخ پذیرش: تیر ۱۳۹۵

تاریخ دریافت: اسفند ۱۳۹۴

### چکیده

در این تحقیق، تأثیر استفاده از خمیر تیمار لایه به لایه (LbL) بصورت اختلاط با خمیر بازیافتی پالایش شده بر روی خواص فیزیکی کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. واکنش های لایه به لایه برای تشکیل هفت لایه متوالی نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی انجام شد. سپس در سه سطح ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد، خمیر LbL به خمیر پالایش شده در سه سطح ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه پالایش اضافه شد. از خمیر مخلوط، کاغذهای دست ساز با وزن پایه  $60 \text{ g/m}^2$  تهیه و ویژگی های فیزیکی از جمله ضخامت، دانسیته، زبری سطح و شکل گیری آن مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج تیمار LbL با استفاده از ریزنگارهای الکترونی AFM بیانگر آن بود که با تیمار لایه به لایه، سطح الیاف توسط ذرات پلیمری نشاسته پوشانده شده اند. البته ریزنگارهای SEM نیز بر آغشتگی سطح الیاف به نشاسته و ایجاد سطوحی ناهموار تأکید داشت. تحلیل اثر متقابل عوامل متغیرها نشان داد که افزودن خمیر تیمار لایه به لایه به خمیر بازیافتی پالایش شده تنها بر ضخامت و زبری سطح کاغذ تأثیر معنی دار داشته است، در حالی که تغییر در زمان پالایش تأثیر معنی داری بر کلیه خواص فیزیکی مورد بررسی داشت. در این بررسی، با توجه به نتایج آزمون تجزیه واریانس و اثر متقابل درصد میزان خمیر تیمار لایه به لایه و سطوح مختلف زمان پالایش بر خواص فیزیکی کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ، افزودن ۱۰ درصد خمیر لایه به لایه به خمیر بازیافتی و اعمال زمان پالایش به مدت ۱۸/۶۶ دقیقه به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد.

واژه های کلیدی: الیاف بازیافتی، پالایش، روش لایه به لایه، نشاسته کاتیونی و آنیونی، روش سطح پاسخ، خواص فیزیکی.

### مقدمه

بازیابی می شود (Bhardwaj *et al.*, 2004)، ولی افزایش قابل ملاحظه نرمه های الیاف، افزایش زمان آبگیری، کاهش میزان تولید (Roberts *et al.*, 1986 M; Malton *et al.*, 1998) و کاهش مقاومت های وابسته به طول الیاف بعلت تخریب ساختار الیاف (Hubbe *et al.*, 2007) و کوتاه شدن آن (Ellis & Sendlachek, 1993) از معایب عمده آن است. ضمن اینکه باید یادآوری کرد که پالایش

زمانی که صحبت از الیاف بازیافتی به میان می آید اولین و مهمترین چالش، مناسب سازی آن برای کاغذسازی است (Wistara, 2000). تیمارهای مکانیکی پالایش و کوبش الیاف رایج ترین روش برای این منظور است (Hubbe *et al.*, 2007). خواص مقاومتی کاغذهای تهیه شده از الیاف بازیافتی با پالایش یا کوبش تا حدی

فیزیکی کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ<sup>۵</sup> بر پایه طراحی آزمایش مرکب مرکزی (CCD)<sup>۶</sup> مورد ارزیابی قرار گیرد.

### مواد و روش‌ها

#### خمیر الیاف

در این تحقیق، از الیاف کاغذهای بازیافتی OCC استفاده شد. طبق روش SCAN جداسازی الیاف با دستگاه کوبنده والی<sup>۷</sup> و حذف آشغال‌های خمیر با غربال مسطح آزمایشگاهی<sup>۸</sup> انجام شد. سپس با عبور دادن دوغاب الیاف از غربال‌های دستگاه کلاسه‌بندی الیاف Bauer McNett، الیاف بدون نرمه OCC جمع‌آوری شده بر روی غربال ۲۰۰ مش برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

#### مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی تهیه شده از گیاه تاپوکا تولید شرکت صیام کشور تایلند در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفتند. آماده‌سازی این مواد بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده انجام شد.

#### تیمار لایه به لایه

برای اختلاط خمیر و محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی، از دستگاه همزن DDJ<sup>۹</sup> استفاده شد. بدین منظور ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون الیاف OCC حاوی ۳ گرم خمیر خشک با pH خنثی را در یک بشر یک لیتری ریخته و با دور همزن ۷۵۰ در دقیقه با محلول‌های نشاسته بهم‌زده شد. برای اولین لایه، نشاسته کاتیونی به مقدار ۱ درصد وزن خشک خمیر و زمان لایه‌نشانی ۱۰ دقیقه در نظر گرفته شد (Eriksson et al., 2005). در همه مراحل تهیه سوسپانسیون الیاف و شستشوی خمیر از

از بخش‌های بسیار پرهزینه و انرژی بر<sup>۱</sup> یک کارخانه کاغذسازی است (Lecourt et al., 2010). از طرف دیگر، تشکیل چندلایه پلی‌الکترولیتی (PEM)<sup>۲</sup> با تکنیک لایه به لایه<sup>۳</sup> روش جدیدی در حوزه فناوری نانو می‌باشد که می‌توان با کمک آن مقدار بیشتری از افزودنی‌های مقاومت‌دهنده را بر روی سطح الیاف نشانند (Eriksson et al., 2005). این امر باعث افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Roberts et al., 1986).

اگرچه محققان نتایج بسیار جذاب و امیدوارکننده‌ای را با استفاده از چندلایه‌نشانی PEM با روش LbL گزارش کردند (Hubbe, 2006)، اما هنوز واضح نیست چگونه می‌توان چنین روشی را به یک کارخانه خمیر و کاغذ الحاق کرد. بنابراین بنظر می‌رسد با توجه به هزینه بالای نصب و راه‌اندازی مراحل شستشو، توصیه و کاربرد این سیستم برای صنایع کاغذسازی به لحاظ اقتصادی در حال حاضر مقرون به صرفه نباشد. به‌علاوه اینکه استفاده از این روش در حوزه خمیر و کاغذسازی، عمدتاً بر تعداد زیاد لایه‌نشانی‌ها و تشکیل دولایه‌ها بر روی الیاف سلولزی متمرکز بوده است (Eriksson et al., 2005; Lundstrum-Hamala et al., 2010). در صورتی که در این تحقیق سعی شده است تا در جهت کاربردی کردن آن، از تعداد کمتر لایه‌نشانی‌ها (هفت لایه) استفاده گردد.

از طرفی، اختلاط انواع مختلف خمیرها براساس نیازهای محصول نهایی، یکی از روش‌های معمول تجاری کاغذسازان است (Hubbe et al., 2007)، از این رو در این تحقیق، برای عملیاتی کردن این تکنیک با توجه به اهمیت پالایش و هزینه و انرژی بالای آن در صنایع کاغذسازی، سه سطح ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد خمیر تیمار شده با تکنیک LbL به خمیر OCC پالایش شده در سطوح ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه پالایش اضافه شد تا تأثیر این اختلاط بر ویژگی‌های

5- Response surface method (RSM)

6- Central Composite Design

7- Valley beater

8- Laboratory Flat Screen

9- Dynamic Drainage Jar

1- Capital and energy intensive section

2- Polyelectrolyte Multilayer

3- Layer-by-Layer (LbL)

4- Bilayer

را بر اساس مدل رگرسیون از نوع چندجمله‌ای درجه دوم ارائه می‌کند، تحلیل شد. از این روش برای توسعه مدل ریاضی به صورت معادلات رگرسیون چندمتغیره برای خواص کاغذهای تهیه شده مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از روش سطح پاسخ، متغیرهای مستقل به عنوان تابعی از یک مدل ریاضی مورد توجه قرار می‌گیرند. این مدل ریاضی به صورت رابطه کلی چندجمله‌ای درجه دوم (رگرسیون) برای رویه پاسخ  $y$  نشان داده شده است (Balasubramanian et al., 2008).

تمام ضرایب محور مرکزی مکعب با استفاده از بسته نرم‌افزار آماری مینی‌تب طراحی شده به دست آمد. پس از تعیین معنی‌داری ضرایب (در سطح اعتماد ۹۵ درصد)، مدل نهایی با استفاده از این ضرایب توصیف شد (Lakshminarayanan & Balasubramanian et al., 2009). برای دو متغیر، توصیه می‌شود از آزمون پنج مرکزی استفاده شود (Cochran Cox, 1962). از این رو، تعداد کل آزمون موردنیاز برای دو متغیر مستقل (خمیر LbL و زمان پالایش) بر اساس رابطه  $k + (n \times 2) + 2^n$  که  $n$  مساوی تعداد متغیرها و  $k$  تعداد تکرار در مرکز مکعب می‌باشد، برابر  $13 = 5 + (2 \times 2) + 2^2$  می‌باشد. پس از تجزیه و تحلیل رگرسیون، سطوح خطاهای پاسخ داده شده به دست آمد.

### نتایج

تأثیر تیمار لایه به لایه بر ساختار سطح و شبکه الیاف همانطور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود سطح الیاف تیمار نشده دارای توپوگرافی یکنواخت، تقریباً هموار و با پستی و بلندی اندکی دیده می‌شود. در صورتی که سطح الیاف تیمار شده با چندلایه از نشاسته‌های یونی به علت ژلاتینی شدن توسط نشاسته جذب شده دارای ناهموازی بیشتری می‌باشد.

آب یون‌زدایی شده<sup>۱</sup> با روش اسمزی معکوس<sup>۲</sup> ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ۱۴/۵ استفاده شد. پس از لایه‌نشانی، محتویات ظرف DDJ توسط دستگاه قیف بوخنر<sup>۳</sup> بر روی کاغذ صافی واتمن<sup>۴</sup> شماره ۴ آگیری، خمیر با آب RO شستشو و دوباره آگیری از آن انجام شد. لایه‌نشانی بعدی با نشاسته آنیونی همانند مرحله اول انجام گردید. در این تحقیق لایه‌نشانی تا هفت لایه متوالی کاتیونی و آنیونی نشاسته بر روی الیاف انجام شد.

### آزمون کاغذهای دست‌ساز

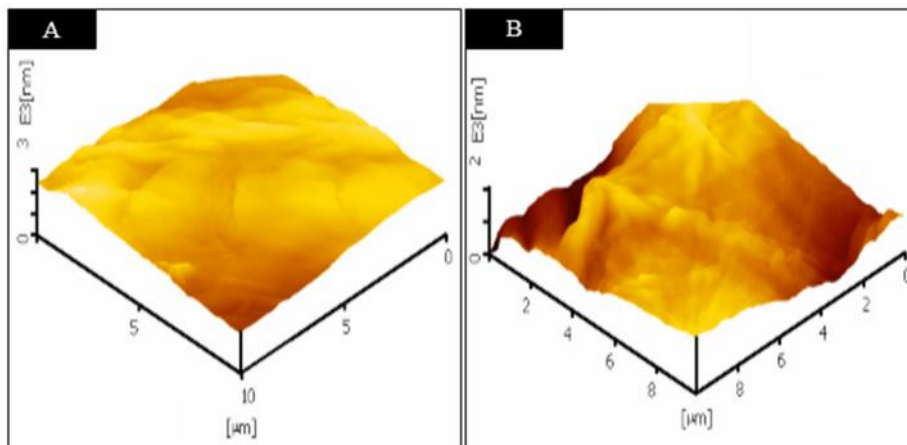
پس از تهیه خمیر LbL، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شد. سپس نمونه‌ها در شرایط استاندارد مشروط‌سازی (RH  $50 \pm 2\%$ ) و ( $T 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) نگهداری شد. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها طبق استاندارد SCAN P-7 انجام گردید. دانسیته ظاهری کاغذ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) با تقسیم وزن پایه کاغذ به گرم بر مترمربع ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) بر ضخامت آن به میکرومتر ( $\mu\text{m}$ ) اندازه‌گیری شد. شاخص کیفیت شکل‌گیری<sup>۵</sup> با استفاده از دستگاه Formation tester بر اساس دستورالعمل TAPPI T563 و زبری سطح کاغذ نیز با استفاده از دستگاه L&W PPS tester و براساس دستورالعمل SCAN P-21 اندازه‌گیری شد. تصاویر تهیه شده از دستگاه میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی مدل MFP-3D-Bio و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل LEO-440i برای ارزیابی اثر روش LbL بر ساختار سطح و شبکه الیاف مورد استفاده قرار گرفت.

### طراحی آزمایش

پس از انجام آزمون‌های فیزیکی، نتایج در قالب روش سطح پاسخ با استفاده از داده‌های تجربی که روابط ریاضی

- 1- De-ionized water
- 2- Reverse Osmosis (RO)
- 3- Büchner funnel
- 4- Wattman
- 5- Formation

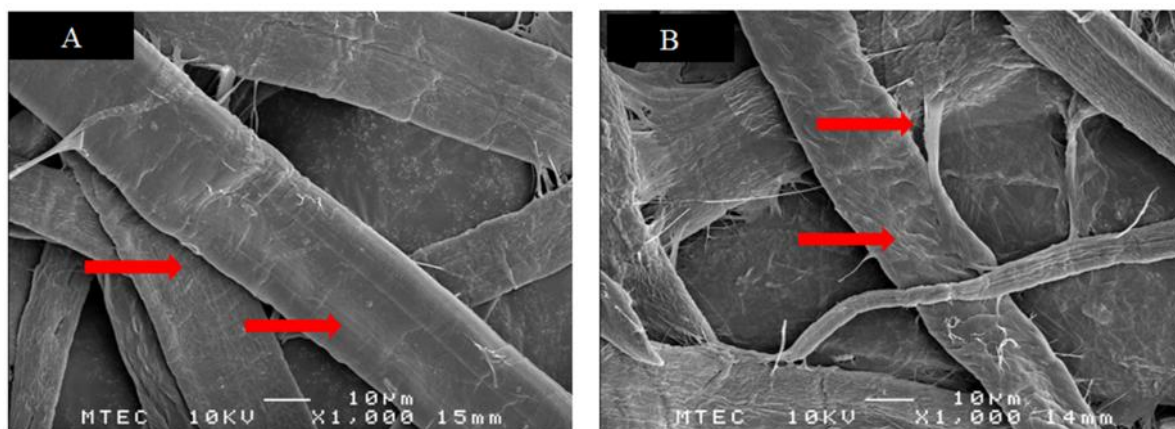
$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^K \beta_i x_i + \sum_{i < j}^K \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^K \beta_{ii} x_i^2 + \epsilon \quad (1)$$



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی (AFM) از سطح الیاف: تیمارنشده (A)، تیمار شده با روش لایه به لایه (B)

سطوحی ناهموار و پرزداری ایجاد کرده است که در الیاف تیمار نشده قابل مشاهده نیست (شکل ۲).

به علاوه، اطلاعات بدست آمده از تصاویر SEM نیز تأییدکننده نتایج AFM می باشد. ژلاتینی شدن سطح الیاف و آغستگی آن به نشاسته جذب شده (Mayer, 1998)



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با بزرگنمایی ۱۰۰۰، از سطح الیاف: تیمارنشده (A)،

تیمار شده با روش لایه به لایه (B)

دانسیتته ظاهری، شکل گیری و زبری سطح کاغذ با استفاده از رابطه رگرسیون از نوع چندجمله ای درجه دوم (رابطه ۲) برآورد شد.

$$y = 0 + 1X_1 + 2X_2 + 11X_1^2 + 22X_2^2 + 12X_1X_2 \quad (2)$$

مقادیر ضخامت، دانسیته ظاهری، شکل گیری و زبری سطح کاغذ و متغیرهای ساخت برای واحدهای کدگذاری شده به شرح زیر می باشد:

$$\text{ضخامت} = +191/42 + 0/34X_1 - 8/2X_2 + 0/2X_2^2 \quad (3)$$

$$\text{شکل گیری} = +38/19 + 0/38X_2 \quad (4)$$

$$\text{دانسیته ظاهری} = +0/51 - 0/00289X_2 + 0/000234X_2^2 \quad (5)$$

$$\text{زبری} = 2430 - 73X_2 + 2/1X_2^2 \quad (6)$$

می شود که تنها اثر مستقیم زمان پالایش بر شاخص شکل گیری و اثر مستقیم زمان پالایش و مربع اثر این متغیر بر روی دانسیته و زبری تأثیر معنی داری دارد و متغیر میزان خمیر LbL تأثیر معنی داری ندارد، در حالی که بر روی ضخامت هم اثر مستقیم و هم اثر مربع متغیر زمان پالایش ( $X_2$ ) و نیز اثر مستقیم میزان خمیر LbL معنی دار می باشد. این موضوع نشان دهنده آن است که پراکنش داده های متغیرهای وابسته برای مدل، در راستای خط فرضی ۴۵ درجه یکنواخت تر بوده و در تعداد سطوح مختلف بیشتری قرار می گیرد، به طوری که داده های متغیر وابسته ضخامت در چندین سطح قرار می گیرد. این در حالی است که متغیرهای وابسته زبری، دانسیته و شکل گیری در بیش از ۳ سطح قرار نمی گیرد (شکل ۳). به عبارت دیگر، داده های متغیر وابسته ضخامت متأثر از هر دو متغیر مستقل بوده و از توزیع نرمال تری (زنگوله ای) که مطلوب تر نیز می باشد، پیروی می کند.

تأثیر اختلاط خمیر LbL و خمیر پالایش شده بر ویژگی های فیزیکی کاغذ  
تأثیر متغیرهای سطح افزودن خمیر LbL ( $X_1$ ) و زمان پالایش ( $X_2$ ) بر روی خواص فیزیکی شامل ضخامت،

مقادیر آزمون به دست آمده ضخامت، دانسیته ظاهری، شکل گیری و زبری سطح کاغذ را می توان به عنوان یک تابع از متغیرهای کاغذ تهیه شده بیان کرد. رابطه رگرسیونی بین

به منظور دست یافتن به نتایج و درک بهتری از خروجی مدل پیش بینی شده، شکل ها به صورت سه بعدی ارائه شده اند. همچنین جدول تجزیه واریانس (جدول ۱) بیان شده است. همان طور که دیده می شود، یک تطابق ایده آلی بین مقادیر پیش بینی شده و داده های مشاهده شده ( $R^2 = 0/95$ ) برای ضخامت،  $R^2 = 0/88$  برای دانسیته ظاهری،  $R^2 = 0/80$  برای شکل گیری و برای زبری ( $R^2 = 0/95$ ) وجود دارد. میزان درصد احتمال F در جدول ۱ برای مدل سطح پاسخ کمتر از ۰/۰۵ است، که نشان می دهد این مدل از نظر آماری معنی دار است.

نمودار پراکندگی رایج برای مدل تمامی متغیرهای مورد بررسی شامل ضخامت، دانسیته ظاهری، شکل گیری و زبری سطح کاغذ در شکل ۳ ارائه شده است. مقادیر پیش بینی شده و مشاهده شده متغیرهای وابسته حول محوری  $45^\circ\text{C}$  عمدتاً توزیع شده اند که نشان دهنده آن است که تقریباً تناسب کاملی با مدل های تجربی وجود دارد. با توجه به جدول ۱ مشاهده

جدول ۱- نتایج حاصل از تجزیه واریانس برای ضخامت، دانسیته ظاهری، شکل گیری و زبری سطح کاغذ

منبع تغییر	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F	Prob. >F
ضخامت	۸۸۳/۷۱	۵	۱۷۶/۷۴	۲۹/۵۱	۰/۰۰۰۱
زبری	۳۷۹۹۱/۰۸	۵	۷۵۹۸/۲۲	۱۰/۳۲	۰/۰۰۴۰
شکل گیری	۳۷/۳۱	۵	۷/۴۶	۵/۶۵	۰/۰۰۲۱
دانسیته	۰/۰۰۲۶۷	۵	۰/۰۰۱۳۴	۸۵/۵۸	۰/۰۰۰۱
ضخامت	۹۵/۶۸	۱	۹۵/۶۸	۱۷/۸۴	۰/۰۰۲۲
زبری	۵۶۴۲/۶۷	۱	۵۶۴۲/۶۷	۷/۶۶	۰/۰۰۲۸
ضخامت	۶۹۹/۸۴	۱	۶۹۹/۸۴	۱۳۰/۵۰	۰/۰۰۰۱
زبری	۱۷۸۲۱/۵	۱	۱۷۸۲۱/۵	۲۴/۲۱	۰/۰۰۱۷
شکل گیری	۶۶/۲۱	۱	۶۶/۲۱	۱۶/۴۱	۰/۰۰۴۹
دانسیته	۰/۰۰۲۵۶	۱	۰/۰۰۲۵۶	۱۶۷/۰۷	۰/۰۰۰۱
ضخامت	۸۱/۸۵	۱	۸۱/۸۵	۱۵/۲۶	۰/۰۰۳۶
دانسیته	۰/۰۰۰۱۱	۱	۰/۰۰۰۱۱	۷/۱۰	۰/۰۰۲۴
ضخامت	۳۳/۴۲	۵	۶/۶۸	۱/۸۰	۰/۲۹
زبری	۳۷۰۳/۰۴	۳	۱۲۳۴/۳۵	۳/۴۰	۰/۱۳۳۸
شکل گیری	۲/۷۴	۳	۰/۹۱	۰/۵۶	۰/۶۷
دانسیته	۰/۰۰۰۰۹۳۴	۶	۰/۰۰۰۰۱۵۶	۰/۹۹	۰/۵۳
ضخامت	انحراف معیار = ۲/۳۲		R <sub>2</sub> = ۰/۹۵	ضریب تغییرات = ۱/۸۷	
زبری	انحراف معیار = ۲۷/۱۳		R <sub>2</sub> = ۰/۸۸	ضریب تغییرات = ۱/۴۹	
شکل گیری	انحراف معیار = ۱/۱۵		R <sub>2</sub> = ۰/۸۰	ضریب تغییرات = ۲/۶۲	
دانسیته	انحراف معیار = ۰/۰۰۳۹۵		R <sub>2</sub> = ۰/۹۵	ضریب تغییرات = ۰/۷۵	

مدل

X<sub>1</sub>

X<sub>2</sub>

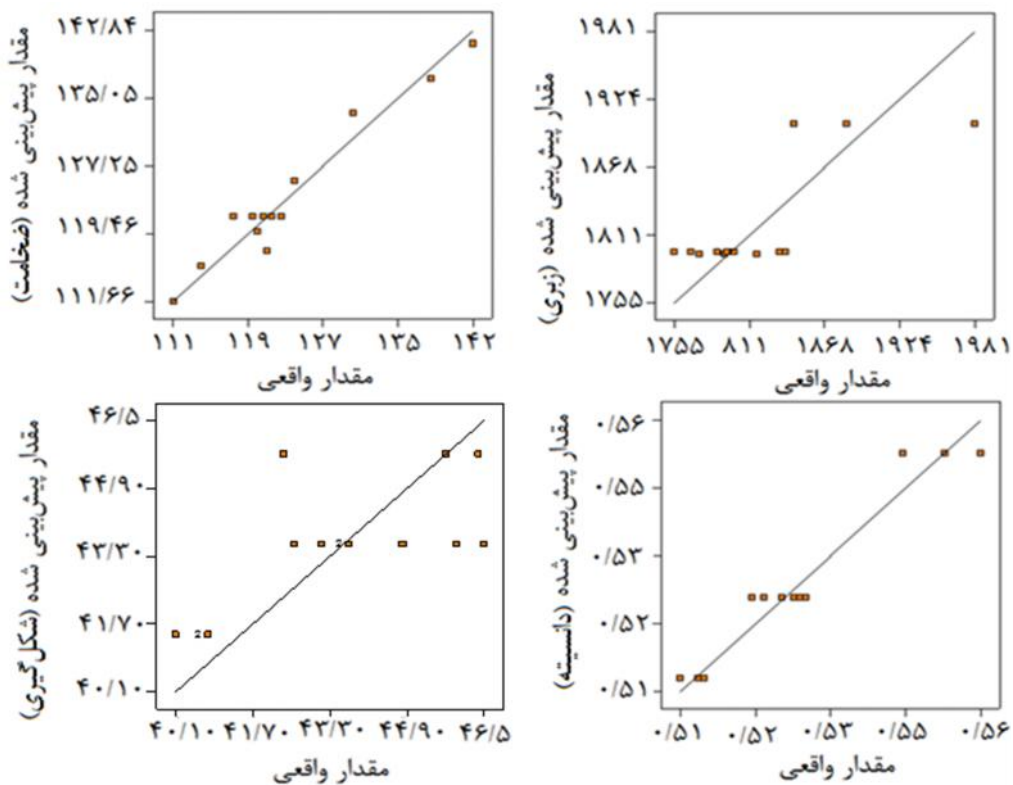
X<sub>2</sub><sup>2</sup>

عدم

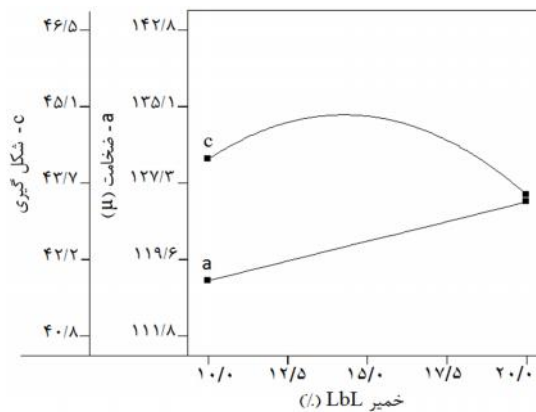
برازش

زمان پالایش، ضخامت افزایش می یابد. ضریب مربع تأثیرات X<sub>2</sub><sup>2</sup> بین پارامترها اگرچه مثبت می باشد، اما مقدار تأثیر آن در مقایسه با اثرات مستقل آنها به طور قابل ملاحظه ای در تغییرات ضخامت کمتر است. بنابراین از رابطه ۴ مشاهده می شود که برای شکل گیری تنها تأثیر مستقل زمان پالایش معنی دار می باشد، به طوری که ضریب خطی ۲ مثبت می باشد که نشان دهنده آن است که با افزایش زمان پالایش، شکل گیری افزایش می یابد.

اثر مستقل، متقابل و مربع اثرات مستقل متغیرهای مورد بررسی شامل: خمیر LbL (X<sub>1</sub>) و زمان پالایش (X<sub>2</sub>) بر روی ضخامت و شکل گیری به ترتیب در شکل های ۴، ۵ و ۶ و معادلات ۳ و ۴ نشان داده شده است. روابط معنی داری نتایج به دست آمده تحت تأثیر متغیرها ارائه شده است (جدول ۱). با توجه به رابطه ۳ می توان دریافت که ضریب خطی ۱ و ۲ برای ضخامت به ترتیب مقادیر مثبت و منفی را نشان می دهد. این مطلب نشان دهنده آن است که با افزایش خمیر LbL و کاهش



شکل ۳- نمودار پراکندگی برای خواص فیزیکی کاغذ (ضخامت، زبری، شکل گیری و دانسیته ظاهری)



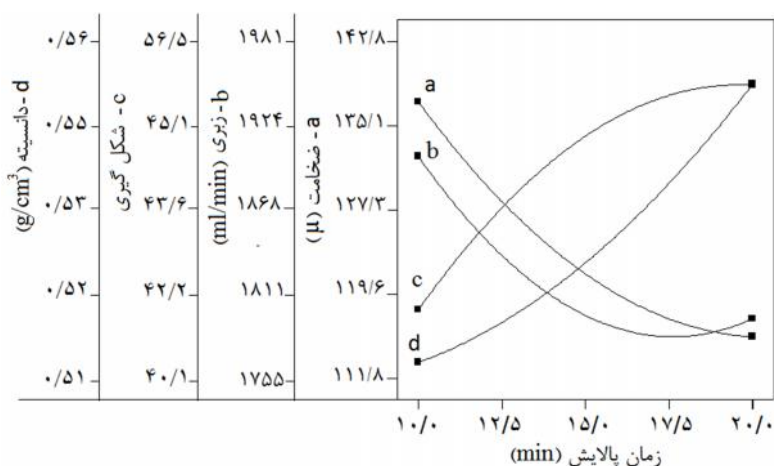
شکل ۴- اثر مستقل افزودن خمیر LbL بر روی: a- ضخامت، c- شکل گیری

۲). مربع اثرات  $X_1^2$  ضریب تأثیر متقابل  $X_1X_2$  نیز به دلیل عدم معنی داری آنها بر دانسیته از رابطه حذف شده است. ضریب مربع اثرات  $X_2^2$  اگرچه مثبت می باشد، اما تأثیر آن و مقایسه با اثرات مستقل آن بطور قابل ملاحظه ای در افزایش دانسیته کمتر است. رابطه ۶ اثر متغیرها بر زبری را بیان می کند. مشاهده می شود که ضریب خطی ۲ برای زبری

رابطه ۵ اثر متغیرها بر دانسیته ظاهری را بیان می کند. با توجه به رابطه ۴ می توان دریافت که ضریب خطی  $\alpha_2$  برای دانسیته مقدار منفی را نشان می دهد. این مطلب نشان دهنده آن است که با افزایش زمان پالایش دانسیته ظاهری کاغذ کاهش یافته، در حالی که افزایش یا کاهش خمیر LbL دانسیته ظاهری تأثیر معنی داری نمی پذیرد (رابطه ۵ و جدول

بر زبری از رابطه حذف شده است. ضریب مربع اثرات  $X_2^2$  اگرچه مثبت و معنی دار می باشد، اما تأثیر آن و مقایسه با اثرات مستقل آن بطور قابل ملاحظه ای در افزایش زبری کمتر است.

مقدار منفی را نشان می دهد. این مطلب نشان دهنده آن است که با افزایش زمان پالایش زبری کاغذ کاهش یافته، در حالی که با افزایش یا کاهش خمیر LbL زبری تأثیر معنی داری نمی پذیرد (رابطه ۶ و جدول ۲). مربع اثرات  $X_1^2$  ضریب تأثیر متقابل  $X_1X_2$  نیز به دلیل عدم معنی داری آنها



شکل ۵- اثر مستقل زمان پالایش بر روی: a- ضخامت، b- زبری، c- شکل گیری، d- دانسیته

در حداقل خود قرار دارد. واضح است که افزایش سهم نرمه های الیاف در خمیر و افزایش واکنش بین الیاف و توسعه پیوندپذیری علت این امر است ( Fernando et al., 2011). این در حالی است که تغییر همزمان در خمیر LbL اثر ناچیزی در تغییر ضخامت دارد، همانطور که در نمودار اثر مستقل (شکل ۵) و جدول آنالیز واریانس (جدول ۱) نیز نشان داده شد.

شکل b-۶ اثر متقابل افزودن خمیر LbL و زمان پالایش را بر زبری سطح کاغذ نشان می دهد. نمودار فوق نشان دهنده آن است که تغییرات زبری متناسب با تغییر در متغیرهای مورد بررسی بر اساس یک الگوی تقریبی پیروی می کند، به طوری که با افزایش خمیر LbL و همزمان کاهش زمان پالایش زبری در حداکثر خود قرار می گیرد که دور از انتظار نیست.

شکل c-۶ نشان می دهد که با افزایش زمان پالایش دانسیته ظاهری کاغذ در حداکثر خود قرار دارد. فیبرپله شدن الیاف، افزایش درصد نرمه ها و بهبود انعطاف پذیری الیاف علت

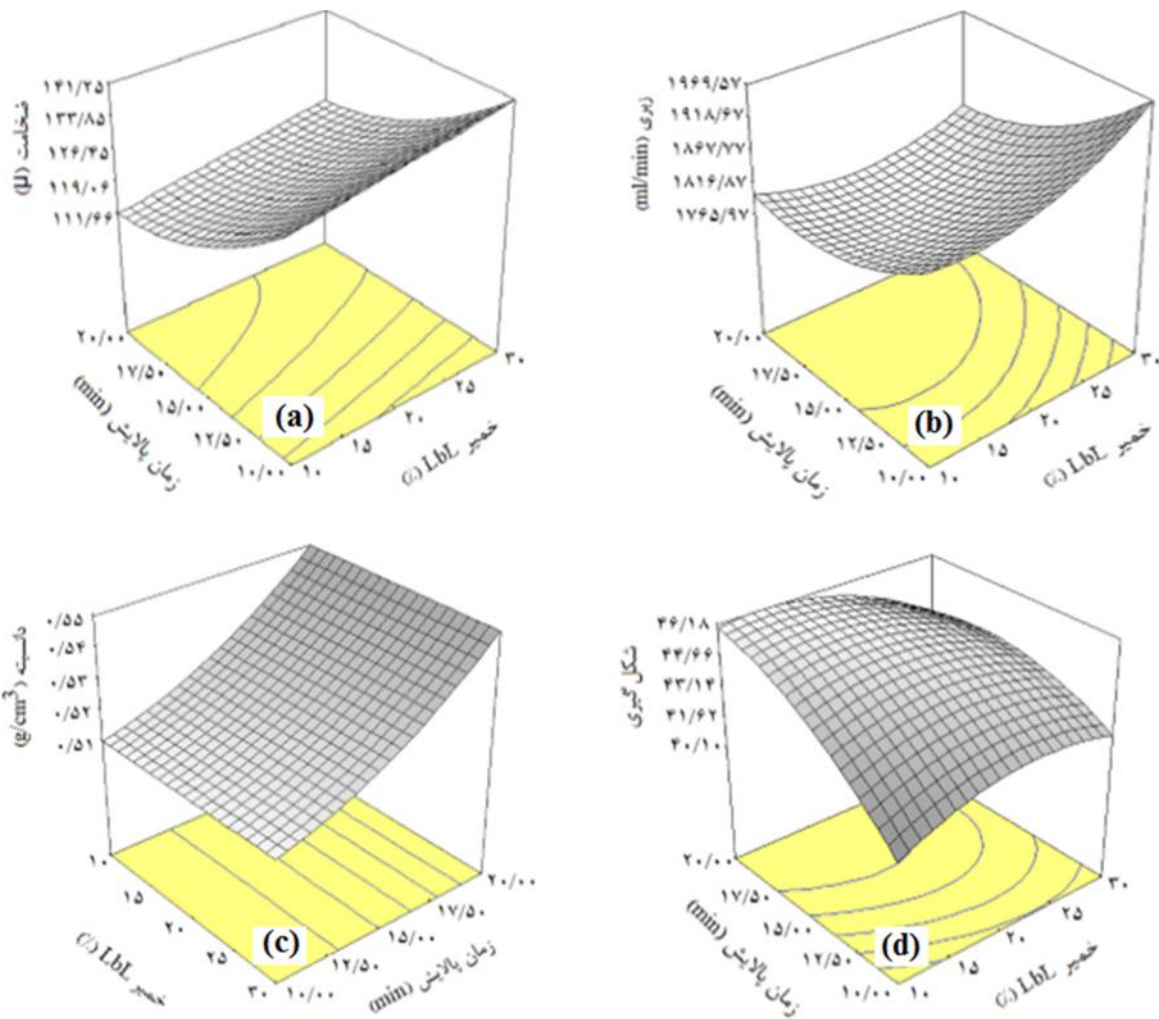
این موضوع را در نمودار تأثیر مستقل متغیرهای مورد استفاده نیز می توان مشاهده کرد (شکل ۵). شکل ۵ اثر مستقل زمان پالایش بر ضخامت، زبری، شکل گیری و دانسیته ظاهری را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش زمان پالایش، شکل گیری و دانسیته افزایش می یابد اما همزمان بطور معنی داری ضخامت و زبری کاهش پیدا می کند. به طوری که از شدت این کاهش با افزایش زمان پالایش به بیش از ۱۵ دقیقه کاسته شده و یا حتی بالعکس می شود، آنگونه که در اثرات مربع زمان پالایش در معادلات ضخامت و زبری نیز مشهود است. در حالی که شدت افزایش شکل گیری با افزایش زمان پالایش به بیش از ۱۷/۵ دقیقه بسیار کند می گردد، آنگونه که در اثرات مربع زمان پالایش در رابطه شکل گیری نیز می توان مشاهده کرد.

اثر متقابل افزودن خمیر LbL و زمان پالایش بر ضخامت کاغذ در شکل a-۶ نشان داده شده است. بر اساس آن، مشاهده می شود که با افزایش زمان پالایش، ضخامت



نرمه‌های الیاف افزایش می‌یابد. این در حالی است که تغییرات دیگر همزمان در زمان پالایش و خمیر LbL همانند کاهش توأمان خمیر LbL و زمان پالایش، اثر مشخص و معنی‌داری در کاهش شکل‌گیری کاغذ دارد. این موضوع را می‌توان در نمودار اثر مستقل (شکل ۵) و جدول آنالیز واریانس (جدول ۱) نیز مشاهده کرد.

اصلی آن است (Hubbe *et al.*, 2007; Nugroho, 2012). این در حالی است که تغییر همزمان در میزان خمیر LbL اثر ناچیزی در تغییر دانسیته ظاهری کاغذ دارد، همانطور که در جدول آنالیز واریانس (جدول ۱) نیز نشان داده شد. شکل ۶-d نشان می‌دهد که با کاهش میزان خمیر LbL و افزایش زمان پالایش به حداکثر، شکل‌گیری کاغذ در حداکثر خود قرار دارد. واضح است در هر دو حالت درصد



شکل ۶- اثر متقابل میزان خمیر LbL و زمان پالایش بر ویژگیهای فیزیکی کاغذ

لایه به لایه مورفولوژی سطح الیاف بطور واضحی تغییر کرده‌است. Li و Peng (۲۰۱۵) نیز گزارش مشابهی از تأثیر استفاده از این روش بر ساختار سطح الیاف ارائه کردند.

### بحث

ریزنکارهای AFM تهیه شده از الیاف تیمار نشده و الیاف تیمار شده بر این نکته تأکید دارد که با تیمار الیاف با روش

اثر آغشته شدن به نشاسته کاتیونی اتفاق می افتد ( Gong, 2005). از طرفی هرچه طول الیاف کمتر باشد، توزیع یکنواختی از الیاف در شبکه کاغذ ایجاد می گردد که منجر به بهبود شکل گیری کاغذ می گردد (Sood et al., 2010).

#### نتیجه گیری

در این تحقیق، تأثیر میزان افزودن خمیر تیمارشده با روش لایه به لایه به خمیر پالایش شده OCC بر ویژگی های فیزیکی کاغذ با استفاده از روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفت. ارزیابی نتایج تیمار LbL با استفاده از تصاویر AFM بیانگر آن است که سطح الیاف با لایه هایی از ذرات پلیمری نشاسته پوشیده شده است، به طوری که ناهمواری سطح آن بطور واضحی افزایش یافته است. ریزنگارهای SEM نیز بر ژلاتینی شدن سطح الیاف و آغشته گی آن به نشاسته جذب شده و تشکیل سطوحی ناهموار و پرزدار تأکید دارد.

با استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) و بر پایه طراحی آزمایش مرکب مرکزی (CCD) مدل های ریاضی در سطح اطمینان ۹۵٪ برای میزان خمیر LbL و زمان پالایش به دست آمد و نتایج به دست آمده از آنالیز واریانس تأییدکننده صحت روابط پیشنهادی بود. البته یک تطابق ایده آلی بین مقادیر پیش بینی شده و داده های مشاهده شده وجود داشته است. این مطلب نشان دهنده آن است که با افزایش زمان پالایش، دانسیته افزایش، شکل گیری و زبری بهبود یافته است، در حالی که ضخامت کاهش یافته است. از تحلیل آماری نتایج بدست آمده از آزمون های فیزیکی کاغذ ساخته شده معلوم شد که اثر زمان پالایش بر روی تمامی متغیرهای فیزیکی مورد آزمون معنی دار بوده است، در حالی که افزودن خمیر LbL باعث افزایش ضخامت کاغذ شده است که می تواند گزینه مطلوبی برای تهیه کاغذهای بسته بندی باشد. براساس روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای رسیدن به حد مناسبی از ضخامت، دانسیته ظاهری، شکل گیری و زبری در زمان ساخت کاغذ در طی بکارگیری خمیر LbL و زمان پالایش به ترتیب برابر ۱۰ درصد و ۱۸/۶۶ دقیقه پیش بینی می گردد.

ساختار جدید در الیاف بازیافتی به علت توسعه تعامل بین الیاف در شبکه الیاف و افزایش سطح پیوند بین آنها موجب تشکیل پیوندهای مستحکم بین فیبری می شود ( Erikson et al., 2010; Lundstrum-Hamala et al., 2006). از این رو انتظار می رود در صورت افزودن این الیاف به خمیر پالایش شده، ویژگی های کاغذ نهایی نیز تحت تأثیر قرار گیرد.

همچنین در تشریح نتایج شکل ۵ می توان گفت که الیاف بازیافتی تیمارشده با روش لایه به لایه با استفاده از نشاسته های کاتیونی و آنیونی، الیاف کاتیونی شده ای هستند که قابلیت پیوندپذیری مناسبی دارند. از این رو در صورت اضافه شدن به خمیرهای دیگر بدون متراکم کردن شدید کاغذ، بعلاوه درجه روانی بالای خمیر (۶۰۰ mL CSF)، منجر به تولید کاغذهایی حجیم و با ضخامت بالا می شوند (Niskanen & Karenlampi 1998).

زبری کاغذ از جمله خواصی است که به ویژگی های ساختاری الیاف (شکل و طول الیاف)، نحوه قرارگیری الیاف و نرمه ها در شبکه کاغذ (تشکیل توده های الیاف) به هنگام شکل گیری آن وابسته است (Aguilar et al., 2009). افزایش طول الیاف از طریق تشکیل توده های بزرگ الیاف، شکل گیری کاغذ و در نتیجه زبری آنرا تحت الشعاع قرار می دهد (Samyn et al., 2016). از این رو با افزایش سهم خمیر LbL و کاهش زمان پالایش، درصد الیاف با طول بیشتر در خمیر نهایی افزایش یافته و زبری سطح کاغذ افزایش می یابد. بنابراین مقدار حداقل زبری نیز با افزایش زمان پالایش تا حد بیشینه (۲۰ دقیقه) و کاهش خمیر LbL به ۱۰ درصد ایجاد می شود. بنظر می رسد در این شرایط بهترین توزیع الیاف و شکل گیری کاغذ اتفاق می افتد. همانطور که در شکل b-۶ نیز این موضوع به اثبات رسیده است.

در مورد تغییرات اندک دانسیته ظاهری کاغذ (شکل c-۶) می توان بیان کرد که میانگین بالای طول الیاف (درجه روانی بالای) خمیر علت آن می باشد که افزودن آن تأثیر قابل ملاحظه ای بر دانسیته ظاهری کاغذ ندارد. افزایش اندک دانسیته ناشی از افزایش پیوندپذیری بین الیاف است که در

1- Densification

2- Floc

- منابع مورد استفاده**
- Lakshminarayanan, A.K. and Balasubramanian, V., 2009. Comparison of RSM with ANN in predicting tensile strength of friction stir welded AA7039 aluminium alloy joints. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19(1): 9-18.
  - 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, 45: 1274-1278.
  - Li, H. and Peng, L., 2015. Antimicrobial and antioxidant surface modification of cellulose fibers using layer-by-layer deposition of chitosan and lignosulfonates. Carbohydrate Polymers, 124: 35-42.
  - 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.
  - Malton, S., Kuys, K., Parker, I. and Vanderhoek, N., 1998. Adsorption of cationic starch on eucalypt pulp fibers and fines. Appita Journal, 51(4): 292-298.
  - Mauyer, H., 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry. Starch/Stärke, 50: 396-402.
  - Niskanen, K. and Karenlampi, N., 1998. In-plane tensile properties: in paper physics. Niskanen, K. (Eds.). Papermaking Science and Technology series No. 16. Fapet Oy, Helsinki, Ch. 5, pp. 139-191.
  - Nugroho, D.D.P., 2012. Low consistency refining of mixtures of softwood & hardwood bleached kraft: Effects of refining power. M.Sc. thesis. Asian Institute of Technology, Pathumthani, Thailand.
  - Roberts, J.C., Au, C.O., Clay, G.A. and Lough, C., 1986. The effect of C-labelled<sup>14</sup> cationic and native starches on dry strength and formation. Tappi Journal, 69(10): 88-93.
  - Samyn, P., Erps, J. and Thienpont, H., 2016. Relation between optical non-contact profilometry and AFM roughness parameters on coated papers with oil-filled nanoparticles. Measurement, 82: 75-93.
  - Sood, Y., Tyagi, S., Tyagi, R., Pande, P.C. and Tandon, R., 2010. Effect of base paper characteristics on coated paper quality. Indian Journal of Chemical Technology, 17: 309-316.
  - Wistara, N. and Xiujian, Z., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fibers and fines. Cellulose, 6: 325-348.
  - Aguilar, J., Arenas, J. and Salinas, R., 2009. Friction noise technique for the measurement of surface roughness of papers. Applied Acoustics, 70: 1235-1240.
  - Balasubramanian, M., Jayabalan, V. and Balasubramanian, V., 2008. A mathematical model to predict impact toughness of pulsed current gas tungsten arc welded titanium alloy [J]. International journal of advanced manufacturing technology, 35(9/10): 852-858.
  - Bhardwaj, K.N., Duong, T.D. and Nguyen, K.L., 2014. Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 236: 39-44.
  - Cochran Cox, G.M., 1962. Experimental design [M]. New Delhi: Asia Publishing House, 42(5): 304-309.
  - Ellis, R.L. and Sendlachek, K.M., 1993. Recycled versus virgin-fiber characteristics: A comparison in Secondary Fiber Recycling. R. J. Spangenberg (Ed.). TAPPI Press, Atlanta, Georgia, 619p.
  - Eriksson, M., Notley, S.M. and Wagberg, L., 2005. The influence on paper strength properties when building multilayers of weak polyelectrolytes onto wood fibers. Journal of Colloid and Interface Science, 292: 38-45.
  - Eriksson, M., Torgnydotter, A. and Wagberg, L., 2006. Surface modification of wood fibers using the polyelectrolyte multilayer technique: effects on fiber joint and paper strength properties. Industrial & Engineering Chemistry Research, 45: 5279-5286.
  - Fernando, D., Muhic, D., Engstrand, P. and Daniel, G., 2011. Fundamental understanding of pulp property development under different thermomechanical pulp refining conditions as observed by a new Simons' staining method and SEM observation of the ultrastructure of fiber surfaces. Holzforschung, 65(6): 777-786.
  - Gong, H., Garcia-Turiel, J., Vasilev, K. and Vinogradova, O., 2005. Interaction and Adhesion. Properties of Polyelectrolyte Multilayers. Langmuir, 21: 7545.
  - Hubbe, M.A., Venditti, R.A. and Rojas, J.O., 2007. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. BioResources, 2(4): 739-788.
  - Hubbe, M., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. Bioresource, 1: 281-318.

## Analysis of the physical properties of the papers made from mixture of LbL-treated and refined pulp by response surface method

H. Rudi<sup>1\*</sup> and M. Nazerian<sup>2</sup>

1\*- Corresponding author, Assistant Prof., Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, E-mail: h\_rudi@sbu.ac.ir

2- Associate Prof., Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Received: March., 2015

Accepted: July, 2016

### Abstract

In this study, the effect of using different percentages of Layer-by-Layer (LbL) treated pulp mixed with refined OCC recycled pulp on paper physical properties was investigated. The LbL treatments were conducted to build 7 consecutive cationic and anionic starch layers. OCC pulp was refined for 10, 15 and 20 minutes. The LbL pulp was mixed with either refined OCC pulp at three levels of 10, 20 and 30 percent. Hand sheets with basis weight of 60 g/m<sup>2</sup> were prepared using different mixtures and the physical properties including: thickness, density, roughness and formation were examined. The results of LbL treatment using AFM micrographs indicated that the surface of fibers was covered with starch polymer particles. Also, SEM micrographs confirmed that surface of the fibers covered with starch is rough. Analysis of interactive effect of independent variables revealed that addition of LbL-treated pulp to the refined recycled pulp had only significant effect on paper thickness and surface roughness, while variation of refining time had significant influence on all physical properties. Considering the results of ANOVA test, the interactive effect of the content of LbL-treated pulp and different refining times on the paper physical properties using response surface method, it can be expressed that adding 10 % of LbL-treated pulp to the OCC pulp and applying the refining time of about 18.66 minutes can be considered as the optimum condition.

**Key words:** Recycled Fibers, beating, polyelectrolyte multi-layers, cationic and anionic starch, bending resistance.