

## تأثیر تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی- آنیونی بر روی الیاف CMP بر ویژگی‌های خمیر و کاغذ

حمیدرضا رودی<sup>۱\*</sup> و حسیبه سعیدی<sup>۲</sup>

۱- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی فناوری تولید سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

پست الکترونیک: h\_rudi@sbu.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

تاریخ دریافت: تیر ۱۳۹۵ تاریخ پذیرش: دی ۱۳۹۵

### چکیده

این پژوهش باهدف بررسی اثر تشکیل چندلایه‌های پلیمری از نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی بر روی الیاف CMP با تکنیک لایه‌نشانی لایه به لایه بر خواص خمیر کاغذ و کاغذهای تهیه‌شده از آن انجام شد. آزمایش‌های لایه‌نشانی یک‌درمیان نشاسته‌های کاتیونی و آنیونی (به ترتیب با مصرف ۱٪ و ۰/۵ درصد بر اساس وزن خشک الیاف)؛ با ۱۰ دقیقه زمان لایه‌نشانی، برای تشکیل یک تا پنج لایه متوالی نشاسته‌های یونی بر روی الیاف CMP انجام شد. ویژگی‌های خمیر کاغذ از جمله: درجه روانی، شاخص نگهداری آب و پتانسیل زتا اندازه‌گیری شد. سپس از این خمیر کاغذ، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع تهیه و خواص آن مورد ارزیابی قرار گرفت. تغییرات متوالی پتانسیل زتا تشکیل لایه‌های متوالی نشاسته‌ها بر روی الیاف CMP را تأیید می‌کند. به‌علاوه، با افزایش تعداد لایه‌های تشکیل‌شده شاخص نگهداری آب و میزان درجه روانی خمیر کاغذ افزایش یافت. نتایج ارزیابی ویژگی‌های کاغذ تهیه‌شده نشان داد که خواص پیوندپذیری بین الیاف از جمله شاخص مقاومت به کشش و شاخص مقاومت به ترکیدن افزایش قابل ملاحظه‌ای یافته است. تصاویر الکترونی تهیه‌شده بر ایجاد پیوندهای بیشتر بین الیاف به سبب جذب بیشتر نشاسته کاتیونی تأکید دارد.

واژه‌های کلیدی: تکنیک لایه به لایه، نشاسته کاتیونی، نشاسته آنیونی، ویژگی‌های مقاومتی، پتانسیل زتا، شاخص نگهداری آب.

### مقدمه

برای کاهش تأثیرات منفی پالایش، مدت‌هاست که تیمارهای شیمیایی از جمله کاربرد افزودنی‌های شیمیایی مقاومت‌دهنده مانند نشاسته کاتیونی مورد استفاده قرار گرفته است. به‌عنوان یک قانون کلی، هرچه مقدار بیشتری از ترکیبات افزاینده مقاومت خشک کاغذ بر روی الیاف ماندگار شود، مقاومت‌های کاغذ به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد (Roberts et al., 1986). از این‌رو، گزارش‌های اخیر حکایت از آن دارد که می‌توان با

در صنعت کاغذسازی، پالایش یک عملیات رایج مکانیکی است که تأثیر قابل توجهی در افزایش بیشتر مقاومت‌های کاغذ دارد. پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، باعث افزایش پیوندپذیری آنها می‌شود. اما به علت افزایش درصد نرمه‌های الیاف و افزایش سهم آن در خمیر، قابلیت آبدگی از سوسپانسیون خمیر الیاف و در نتیجه میزان تولید را کاهش می‌دهد.

خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی<sup>۷</sup> به دلیل اینکه اساساً از یک فرایند خمیرسازی شیمیایی - مکانیکی حاصل می‌شود دارای درصد نرمه زیادی هست که این نرمه‌ها به-همراه الیاف هنگامی که در آب قرار می‌گیرند، به دلیل یونیزه شدن سطوح دارای بار الکتریکی (پتانسیل زتای<sup>۸</sup>) منفی می‌شوند. از آنجایی که عامل اصلی در جذب چندلایه‌ها، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات هست (Lvov, 2006; Xing et al., 2007) سطح الیاف کمک زیادی به افزایش بازدهی تشکیل چندلایه‌ها می‌کند (Youn et al., 2007 and Ryu, 2009)، این تحقیق باهدف تأثیر استفاده از روش لایه به لایه برای تشکیل چندلایه‌هایی از نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی بر روی الیاف خمیر کاغذ CMP انجام شده است (شکل ۱). پس از تیمار الیاف CMP با این روش، ویژگی‌های خمیر کاغذ از جمله: درجه روانی، شاخص ماندگاری آب و پتانسیل زتا و بعد با تهیه کاغذهای دست‌ساز، ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

## مواد و روش‌ها

### خمیر الیاف

در این پژوهش، از خمیر CMP کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران استفاده شد. برای آماده‌سازی، ابتدا خمیر بر روی غربال مش ۴۰ و ۴۰۰ آزمایشگاهی شست‌وشو و آبگیری شد. پس از حذف واژدهای خمیر (مانده بر روی مش ۴۰) خمیر کاغذ مانده بر روی مش ۴۰۰ به کیسه‌های زیپ کیپ منتقل و در یخچال آزمایشگاهی تا ادامه آزمایش‌ها نگهداری شد.

استفاده از تکنیک چندلایه نشانی پلی الکترولیت‌ها<sup>۱</sup> به روش لایه به لایه<sup>۲</sup> که روش جدیدی در حوزه نانو هست؛ مقدار بیشتری از افزودنی‌ها را بر روی سطح الیاف نشانده (Eriksson, 2005). با این عمل، مقاومت‌های الیاف سلولزی با تکنیک لایه به لایه به طور قابل توجهی افزایش یافته است (Wagberg et al., 2002). این موضوع بطور مستقیم به افزایش ماندگاری ترکیبات مقاومت خشک کاغذ بر سطح الیاف در مقایسه با روش معمول افزودن یک مرحله‌ای مواد به سوسپانسیون خمیر کاغذ در پایانه تر کاغذسازی نسبت داده شده است (Hubbe, 2006).

تکنولوژی لایه به لایه یا چندلایه‌های پلی الکترولیتی فرایندی است که توسط Decher معرفی شد (Decher et al., 1992). به طوری که با لایه گذاری متوالی مواد کاتیونی و آنیونی بر روی یک زیرلایه که دارای شارژ الکتریکی است (پتانسیل زتا در مورد الیاف سلولزی) انجام می‌شود. در واقع، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات یونی و سطح یونیزه زیرلایه عامل اصلی در جذب پلی الکترولیت از سوسپانسیون می‌باشد (Wagberg et al., 2002; Hubbe, 2009; Ryu, 2006). این تکنیک در حوزه تحقیقاتی خمیر و کاغذ، برای افزایش مقاومت‌های الیاف مورد بررسی قرار گرفته است (Wagberg et al., 2002). این روش همچنین برای تهیه کاغذهایی با کاربردهای ویژه همانند کاغذهای هوشمند<sup>۳</sup>، کاغذهای مغناطیس<sup>۴</sup>، کاغذهای فوق آب‌گریز<sup>۵</sup> و ساخت نانو حسگرهای کاغذی<sup>۶</sup> که در طی آن ذرات با تکنیک LbL بر روی سطوح الیاف سلولزی پوشش‌دهی می‌شوند، مورداستفاده قرار گرفته است (Agarwal et al., 2006; Hongta, 2008; Agarwal et al., 2009; Wistrand et al., 2007).

1- Polyelectrolyte Multilayering (PEM)

2- Layer-by-Layer (LbL)

1- Smart papers

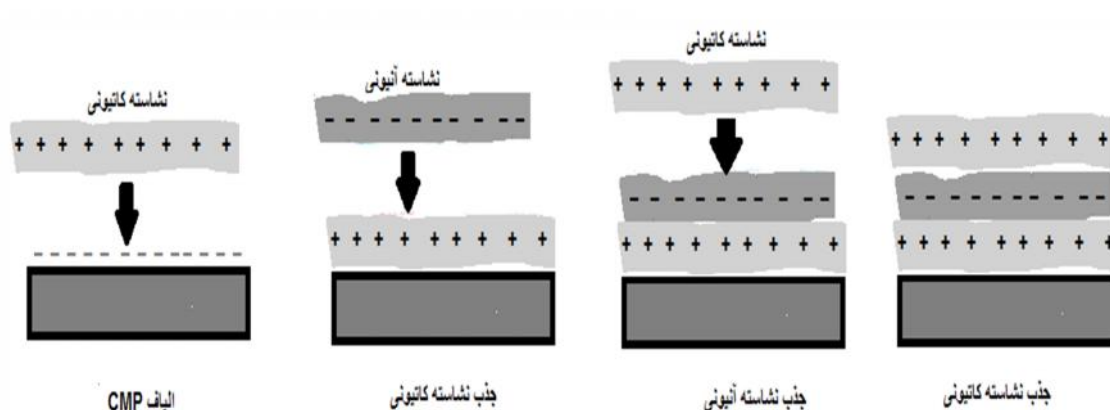
2- Magnetic papers

3- Super hydrophobic papers

4- Paper nanosensors

5- Chemi-mechanical pulp (CMP)

8- Zeta potential



شکل ۱- طرح شماتیک فرایند لایه نشانی به روش لایه به لایه (مورد استفاده در این پژوهش)

محلول یک درصدی بر روی همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت همزده شد.

#### لایه نشانی لایه به لایه

برای اختلاط خمیر الیاف و محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی و تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی آنیونی از دستگاه همزن آزمایشگاهی استفاده شد. بدین منظور، برای هر مرحله لایه نشانی، ۵۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف CMP حاوی ۲/۵ گرم خمیر خشک (درصد خشکی حدود ۰/۵) تهیه شد. سوسپانسیون تهیه شده را در یک بشر یک لیتری ریخته و توسط دستگاه همزن آزمایشگاهی با دور ثابت ۷۵۰ در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، با محلول‌های نشاسته بهم زده شد. در همه مراحل آزمایش، تهیه سوسپانسیون الیاف و شستشوی خمیر تیمار شده با آب شهری انجام شد. به علت آنیونی بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه نشانی با نشاسته کاتیونی انجام شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف بر روی الک مش ۴۰۰ آگیری شد. در مرحله بعدی لایه نشانی با نشاسته آنیونی همانند مرحله اول انجام گردید. تا این مرحله یک جفت لایه بر روی سطح الیاف تشکیل شده است. برای تشکیل لایه‌های بیشتر که در این پژوهش تا ۵ لایه انجام شد، مراحل فوق دوباره تکرار شد. پس از هر مرحله، پتانسیل زتا خمیر

#### مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی مورد استفاده در این تحقیق از نوع کوارترنری تهیه شده از گیاه تاپیوکا Tapioca و با نام تجاری ExcelCat 27، با درجه استخلاف ۲/۷ درصد بوده است. بنابراین این نشاسته کاتیونی به ازای هر ۱۰۰ واحد انیدروگلوکز، حدوداً دارای ۲/۷ واحد کاتیونی آمین دار (آمین نوع چهارم) هست. به منظور آماده سازی نشاسته کاتیونی برای استفاده در این تحقیق، ابتدا پودر خشک آن با آب مقطر به محلول یک درصدی تبدیل و بعد این محلول یک درصدی بر روی اجاق الکتریکی در حمام آب گرم برای کنترل دما به آرامی گرم شد تا به دمای ۹۰ درجه سانتی گراد برسد و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در همین دما حرارت داده شد. پس از پخت کامل، نشاسته در دمای اتاق به تدریج خنک گردید و بعد محلول آماده شده در طی همان روز برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد.

نشاسته آنیونی مورد استفاده در این تحقیق، نشاسته اصلاح شده با روش اکسیداسیون گروه‌های الکلی به گروه‌های کربوکسیلیک اسید با درجه استخلاف ۰/۱۴۵ درصد تهیه شده از گیاه تاپیوکا با نام تجاری ExcelSize IA1101 بود. براساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده، نشاسته آنیونی دارای حلالیت در آب سرد می باشد. به منظور آماده سازی نشاسته آنیونی، ابتدا پودر خشک آن با آب مقطر به محلول یک درصدی تبدیل و بعد این

تأثیر تشکیل چندلایه‌های نشاسته ...

2:75 در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی ( $50 \pm 2\%$  RH) و دمایی ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) تا زمان آزمایش نگهداری شدند. اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ دست‌ساز طبق آیین‌نامه TAPPI و SCAN مندرج در جدول ۱ انجام شد. همچنین با استفاده از تصاویر الکترونی تهیه‌شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی Hitachi SU 3500 از سطح کاغذ تیمارنشده و تیمارشده، تغییرات در ساختار ظاهری الیاف و شبکه کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

تیمار شده به‌عنوان ابزاری برای تأیید تشکیل چندلایه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس از الیاف بازیافتی CMP تیمار نشده و تیمار شده با پلیمرهای نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی (یک تا پنج لایه تیمار شده) کاغذهای دست‌ساز تهیه شد.

#### اندازه‌گیری ویژگی‌ها

کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه  $60 \pm 3$  گرم بر مترمربع و با قطر  $15/9$  سانتی‌متر طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد SCAN P-

جدول ۱- ویژگی‌های خمیر کاغذ و کاغذ مورد ارزیابی، استانداردها و دستگاه‌های مورد استفاده

عنوان	استاندارد	دستگاه
پتانسیل زتا	-	Malvern Zetasizer
شاخص نگهداری آب <sup>۱</sup>	TAPPI UM-256	Hermle Labortechnik GmbH 2366
درجه روانی <sup>۲</sup> خمیر کاغذ	TAPPI T-227 om-99	CSF tester
ضخامت و دانسیته	SCAN P-7	DRK 107 Thickness Tester
شاخص مقاومت به کشش	SCAN P-67:93	GOTECH Tensile Strength Tester
شاخص مقاومت به ترکیدن	TAPPI T-833 pm-98	DRK 109 Bursting tester

#### نتایج

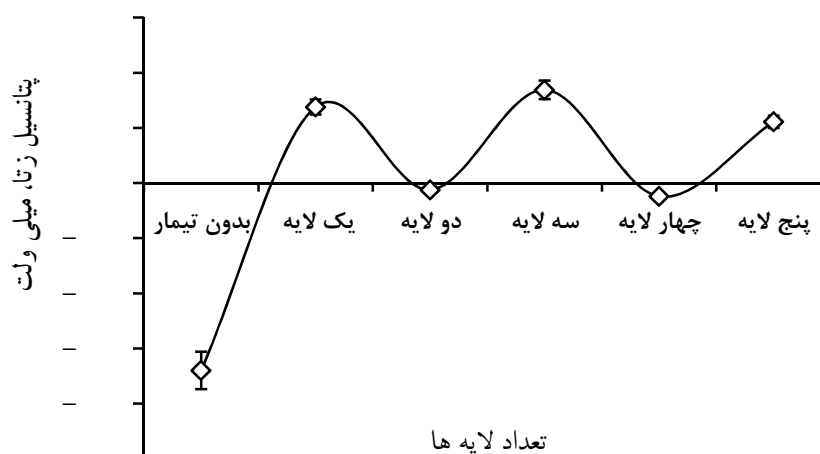
##### بررسی نتایج پتانسیل زتا

پس از هر مرحله لایه‌نشانی، پتانسیل زتای سطح الیاف اندازه‌گیری شد تا از تشکیل لایه کاتیونی یا آنیونی اطمینان حاصل شود. پتانسیل زتای الیاف CMP تیمار نشده (خمیر کاغذ پایه) حدود  $-34$  میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود پس از اولین

لایه‌نشانی با نشاسته کاتیونی، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت ( $+13/8$ ) تغییر کرده است. افزودن نشاسته آنیونی در لایه نشانی دوم سبب برگشت بار از ناحیه مثبت ( $+13/8$ ) به ( $-1/23$ ) را نشان می‌دهد.

1- Water retention value (WRV)

2- Freeness

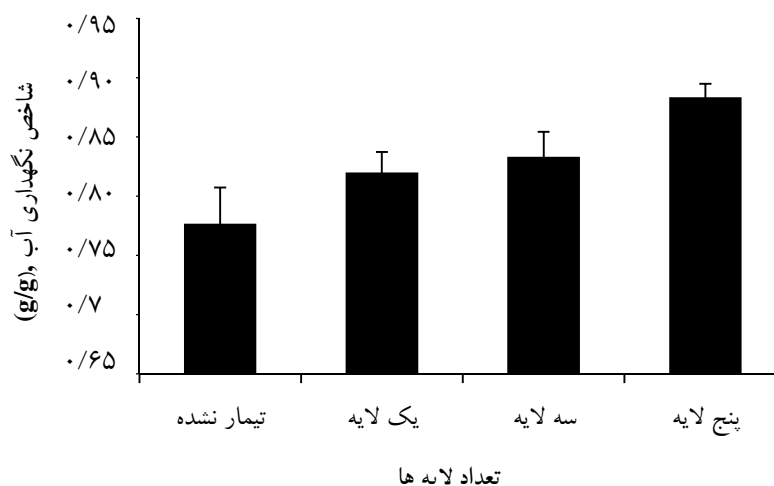


شکل ۲- تغییرات پتانسیل زتا با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی

باعث افزایش بیشتر مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Wistara & Young, 1999). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در خمیر تیمار شده با لایه اول نسبت به خمیر تیمار نشده شاخص WRV افزایش یافته است؛ و با افزایش تعداد لایه-های کاتیونی میزان ماندگاری آب به تدریج افزایش یافته است. شاخص نگهداری آب در حالت تیمار نشده  $0.77 \pm 0.01$  گرم اندازه‌گیری شد. با تیمار الیاف، مقدار WRV الیاف در لایه پنجم به  $0.88 \pm 0.03$  افزایش یافته است.

#### شاخص نگهداری آب

مقدار ماندگاری آب شاخص مهمی برای اندازه‌گیری میزان واکنش‌دهی الیاف در فرایند خمیرسازی است و در صنعت کاغذسازی از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرا مقدار ماندگاری آب ظرفیت تورم درونی الیاف را نشان می‌دهد. مقدار بیشتر آن نشان‌دهنده ظرفیت تورم بیشتر الیاف است. الیاف دارای واکنش‌دهی بیشتر، انعطاف‌پذیری بالاتری دارند. از این‌رو میزان قابلیت شکل‌گیری و لهیدگی آنها افزایش می‌یابد و در نهایت سطح پیوند الیاف بیشتر شده و

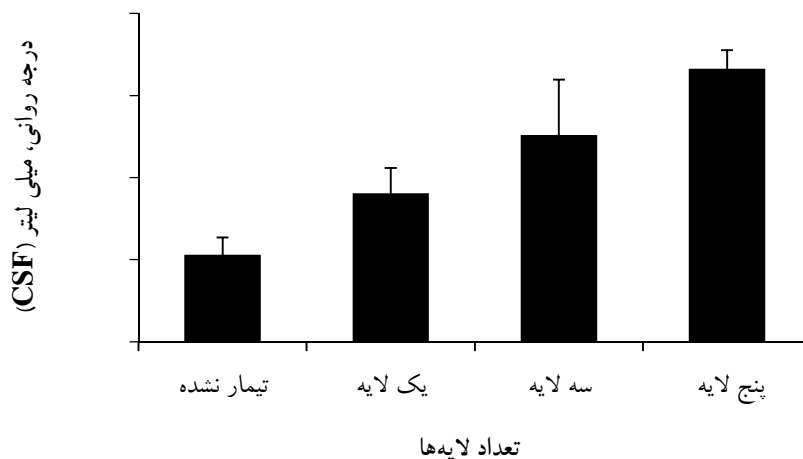


شکل ۳- تغییرات شاخص نگهداری آب با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی

می‌شوند. با افزایش تعداد لایه‌ها این ویژگی روندی افزایشی دارد. بیشترین قابلیت آبدگیری از خمیر CMP، زمانی است که خمیر کاغذ ۵ لایه تیمار شده است. به طوری که قابلیت آبدگیری خمیر کاغذ از حدود ۳۵۳ میلی‌لیتر (CSF) در خمیر کاغذ تیمار نشده به حدود ۴۶۶ میلی‌لیتر (CSF) افزایش یافته است.

#### درجه روانی خمیر کاغذ

یکی از شاخص‌های مهم در پایانه تر کاغذسازی قابلیت آبدگیری از خمیر کاغذ است؛ بنابراین اثر ماده افزودنی پایانه تر بر این ویژگی مهم و قابل بررسی است. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد سیستم لایه به لایه در مقایسه با خمیر کاغذ تیمار نشده (فاقد ماده افزودنی) باعث افزایش آبدگیری



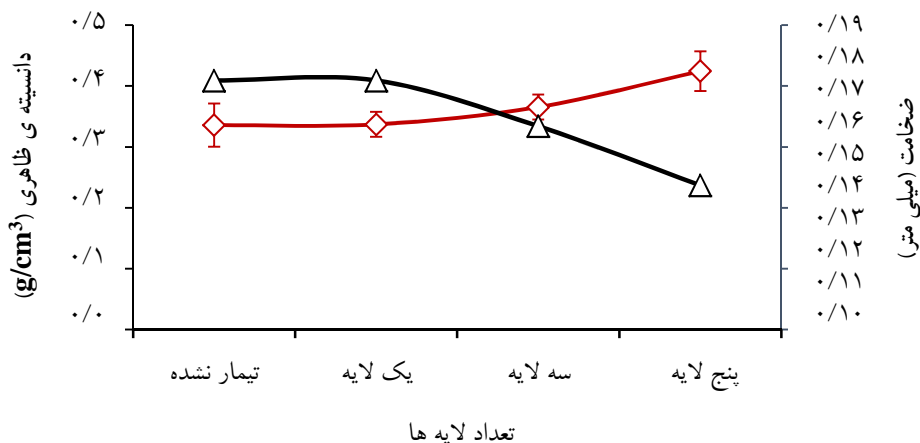
شکل ۴- تغییرات درجه روانی خمیر کاغذ با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی

افزایش یافته است. به طور کلی با افزایش آب‌دوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آب‌دوست (همانند نشاسته کاتیونی) روی می‌دهد، ضخامت کاغذ کاهش و دانسیته آن در گراماژ ثابت افزایش می‌یابد (Hubbe, 2006).

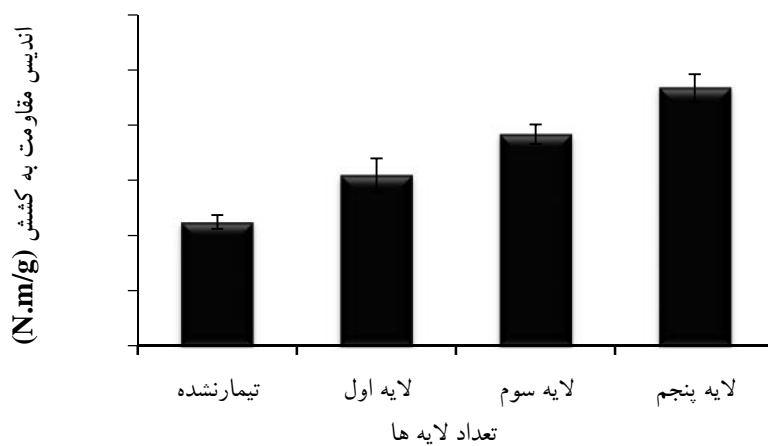
شاخص مقاومت به کشش و شاخص مقاومت به ترکیدن همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود شاخص مقاومت به کشش در نمونه‌های تیمار نشده  $1/23$   $\text{N.m/g}$   $\pm 22/44$  اندازه‌گیری شد و با ۵ لایه جذب شده، شاخص مقاومت کششی با افزایش قابل ملاحظه‌ای  $2/52$   $\text{N.m/g}$   $\pm 46/73$  اندازه‌گیری شده است. به علاوه شاخص مقاومت به ترکیدن برای دو خمیر فوق به ترتیب  $\text{kPa.m}^2/\text{g}$   $1/31 \pm 0/25$  و  $2/37 \pm 0/22$  اندازه‌گیری شده است (شکل ۷).

#### ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذ

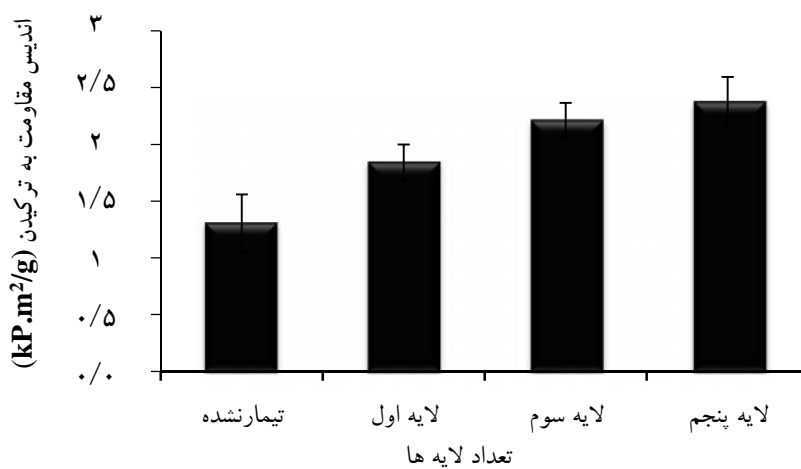
همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود با تشکیل چندلایه‌های پلیمری نشاسته کاتیونی-آنیونی بر روی سطح الیاف CMP، ضخامت کاغذها کاهش یافته است؛ زیرا دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته بین الیاف به طور قابل ملاحظه‌ای به وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، مانند نشاسته کاتیونی قابل افزایش هستند (Maurer, 2009). در نتیجه کاغذ متراکم‌تر شده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. دانسیته ظاهری کاغذ به صورت نسبت وزن پایه به ضخامت آن محاسبه می‌شود. در یک ضخامت یکسان، با افزایش وزن پایه، دانسیته ظاهری افزایش می‌یابد (افزایش ماندگاری اجزاء خمیر کاغذ) و یا در وزن پایه ثابت، ضخامت نمونه‌ها کم می‌شود (استفاده از افزودنی‌های مقاومت‌دهنده). همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود در فرایند جذب چندلایه‌ای، دانسیته کاغذ با لایه‌نشانی نشاسته کاتیونی



شکل ۵- تغییرات ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذ با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی



شکل ۶- تغییرات اندیس مقاومت به کشش با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی



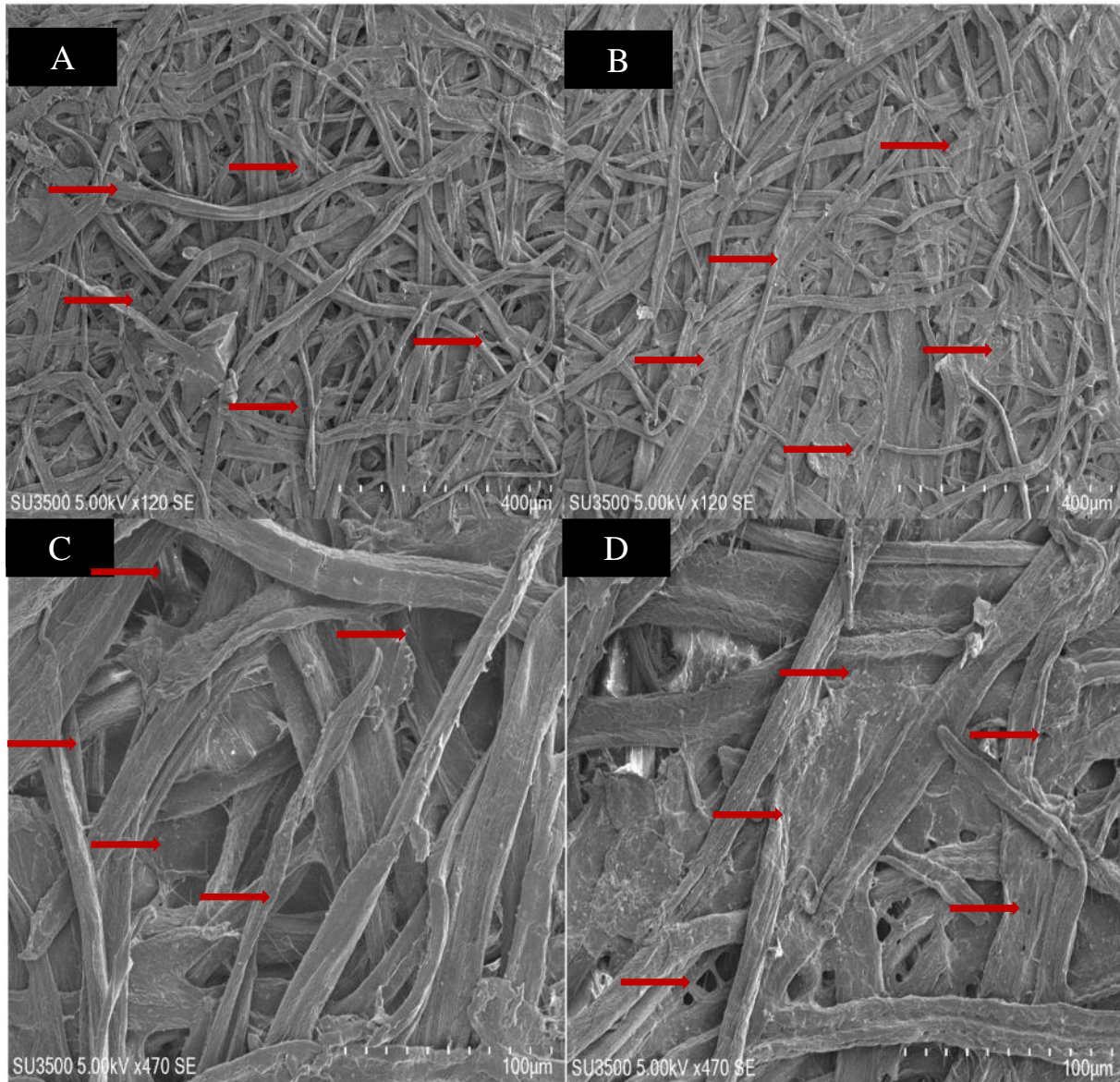
شکل ۷- تغییرات اندیس مقاومت به ترکیدن با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی

تأثیر تشکیل چندلایه‌های نشاسته ...

پیوندپذیری بین الیاف در شبکه کاغذ، ریزنگارهای الکترونی از سطح کاغذهای تهیه شده از الیاف تیمار نشده (خمیر کاغذ پایه) و الیاف تیمار شده تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

تصاویر SEM

برای بررسی تأثیر روش لایه‌نشانی و تشکیل چندلایه‌ها از پلیمرهای نشاسته کاتیونی و آنیونی بر روی ساختار سطح الیاف CMP و نیز بررسی تأثیر آن بر روی قابلیت



شکل ۸- ریزنگارهای SEM با بزرگنمایی ۱۲۰ و ۴۷۰، تهیه شده از الیاف CMP تیمار نشده (A و C)، الیاف CMP تیمار شده با چندلایه پلیمری نشاسته (B و D)

تفاوت‌های واضحی نسبت به همدیگر دارند. تصویر A الیاف تیمار نشده خمیر کاغذ CMP را نشان می‌دهد. در حالی که تصویر B نشان‌دهنده الیاف تیمار شده با پنج لایه نشانی

همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌گردد، ساختار سطح الیاف تیمار شده و الیاف تیمار شده با روش لایه به لایه و همچنین شبکه کاغذ تهیه شده از این دو خمیر کاغذ



الکتريکی سطح را پيش شرط لازم برای تشکیل لایه‌ها عنوان کردند (Bertrand et al., 1999).

در مورد علت افزایش شاخص نگهداری آب با تیمار لایه‌نشانی می‌توان گفت که افزایش غلظت یون‌های مخالف (ذرات کاتیونی نشاسته) در خارج از دیواره سلول موجب کشیدن آب اضافی به سمت داخل دیواره و افزایش تورم و در نتیجه افزایش قابلیت پیوند می‌شود (Katz et al., 1981). با افزایش جذب نشاسته کاتیونی یون‌های آزاد سطح و داخل دیواره سلولی الیاف افزایش می‌یابد. این یون‌های آزاد در دیواره سلولی می‌تواند علت ورود و تثبیت آب مضاعف به درون دیواره الیاف به وسیله فشار اسمزی باشند (Brancato, 2008; Law et al, 1996). بدیهی است که این امر آب دوستی و میزان آب نگهداری شده توسط الیاف را بیشتر کرده است.

از طرفی، افزودن ترکیبات حاوی پلی الکترولیت‌های کاتیونی، با فلاک (دلمه) کردن اجزای سوسپانسیون خمیرکاغذ می‌تواند باعث بهبود خروج آب از ورقه الیاف شوند (Hubbe, 2005). در واقع به نظر می‌رسد پلیمرهای کاتیونی می‌توانند با جذب سطحی بر الیاف و کاهش دافعه و وقوع فرایند پل زنی زمینه اتصال آنها و تشکیل فلاک را بهبود دهند و بدین جهت سبب افزایش درجه روانی خمیرکاغذ و بهبود قابلیت آبرگیری از آن شده است (Chi et al., 2007).

در بیان تغییرات خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذ باید بیان کرد، با افزایش جذب نشاسته کاتیونی در لایه‌های متوالی، سطح الیاف ژلاتینی تر شده و پیوندپذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده، در نتیجه کاغذ ضخامت کمتر و دانسیته بیشتری خواهد داشت. نتایج مقاومتی نیز بر این نکته تأکید دارد که پیوندپذیری بین الیاف به طور قابل ملاحظه‌ای توسعه یافته است. براساس نظریه Page (Page, 1969)، مقاومت کششی کاغذ با دو فاکتور کلیدی شامل مقاومت الیاف و مقاومت پیوند تعیین می‌شود.

متوالی نشاسته‌های کاتیونی / آنیونی هست که تفاوت آنها کاملاً واضح هست. تصویر A شبکه متخلخل از الیاف CMP را نشان می‌دهد که بیانگر پیوندهای کمتر بین الیاف هست. در صورتی که در تصویر B (الیاف تیمارشده)، ساختار متراکم‌تری از شبکه الیاف ملاحظه می‌گردد. به علاوه، همان‌طور که در تصویر C ملاحظه می‌شود الیاف تیمارنشده خمیرکاغذ CMP دارای سطوحی تقریباً صاف هست و در صورت تیمار لایه به لایه، با افزایش جذب نشاسته کاتیونی، سطح الیاف ژلاتینی تر شده و انعطاف‌پذیری آن افزایش می‌یابد (تصویر D). این امر باعث افزایش قابلیت پیوندپذیری بین الیاف می‌شود (Wang & Martin, 2002). جذب مولکول‌های یک پلیمر بر روی یک سطح جامد می‌تواند متأثر از واکنش‌های الکترواستاتیکی و یا واکنش‌های غیرالکترواستاتیکی همانند پیوند هیدروژنی و نیروهای واندروالس انجام شود. اما افزایش مؤثرتر جذب با واکنش‌های الکترواستاتیکی امکان‌پذیر است (Fleer et al., 1993) که عامل اصلی افزایش جذب در روش لایه به لایه هست.

## بحث

تغییرات پتانسیل زتا در لایه اول حکایت از تشکیل لایه کاتیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه‌نشانی نشاسته آنیونی و جذب پلیمر آنیونی دارد. تغییر بار (پتانسیل زتا) در لایه‌نشانی دوم (لایه آنیونی) نیز آمادگی سطح الیاف را برای افزودن لایه بعدی (لایه کاتیونی) نشان می‌دهد؛ و به همین ترتیب تا افزودن لایه پنجم با تشکیل هر لایه، معکوس شدن بار سطح الیاف و تغییر جهت نمودار پتانسیل زتا ملاحظه می‌شود. هنگامی که ذرات کاتیونی یا آنیونی یک پلیمر جذب سطح می‌شود در صورتی مقدار جذب آن به حد نقطه خنثی-سازی یا اشباع بار سطح برسد، سبب معکوس شدن بار الکتريکی سطح می‌شود (Van De Steeg, 1992). تحقیقاتی بر این نکته تأکید دارند که علامت بار الکتريکی آخرین لایه جذب شده بر روی الیاف سلولزی را می‌توان به عنوان ابزاری برای تأیید تشکیل چندلایه‌ها بکار برد (Lvov et al.,

شود. این امر حکایت از موفقیت ایجاد لایه‌های متوالی بر روی سطح الیاف دارد.

۲- تشکیل چندلایه‌های پلیمری بر روی الیاف باعث بهبود آب‌دوستی ساختار الیاف‌شده و شاخص WRV افزایش می‌یابد. همچنین به علت تشکیل فلاک‌های اجزای خمیرکاغذ، قابلیت آبدگیری خمیرکاغذ افزایش یافته است.

۳- به‌کارگیری این روش برای تشکیل چندلایه‌های پلیمری به علت جذب سطحی بیشتر نشاسته کاتیونی، به‌شدت پیوند بین الیاف را توسعه داده است. 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 هست.

#### منابع مورد استفاده

- Agarwal, M., Lvov, Y. and Varahramyan, K., 2006. Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating. *Nanotechnology*, 17: 5319-5325.
- Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B., Kotov, N., Varahramyan, K. and Lvov, Y., 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. *Nanotechnology*, 20(21): 215602-215610.
- Bertrand, P., Jonas, A., Laschewsky, A. and Legras, R., 1999. Ultrathin polymer coatings by complexation of polyelectrolytes at interfaces: suitable materials, structure and properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 1999: 21: 319.
- Brancato, A.A. 2008. Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties, Doctor of philosophy thesis, Georgia institute of technology, School of chemical and bimolecular engineering, Georgia, USA.
- Chi, H., Li, H., Liu, W. and Zhan, H., 2007. The retention and drainage aid behavior of quaternary chitosan in papermaking system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297: 147-153.
- 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*, 210: 831-835.

از آنجایی که فرایند تشکیل چندلایه‌های پلیمری، مقاومت ذاتی الیاف را تغییر نمی‌دهد (Ryu, 2009)؛ بنابراین مقاومت کششی کاغذ می‌تواند شاخصی از پیوندپذیری بین الیاف باشد. همچنین دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، مانند نشاسته کاتیونی قابل افزایش هستند (Maurer, 2009). نشاسته کاتیونی نقاط جدید اتصال بر روی سطح الیاف ایجاد می‌کند که قوی‌تر از سایر پیوندهای بین الیاف هست. در نتیجه نشاسته کاتیونی با دو مکانیسم افزایش سطح پیوند و افزایش قدرت پیوند بین الیاف باعث افزایش مقاومت‌ها می‌شود (Maurer, 2009). بر اساس مدل تئوری برخورد<sup>۱</sup>، جذب نشاسته به تعداد و بازدهی برخوردهای بین الیاف و ذرات نشاسته وابسته است (Zakrajsek et al., 2009)؛ و در سیستم لایه به لایه با افزایش زمان واکنش، احتمال برخوردها افزایش و امکان جذب تا نقطه اشباع (خنثی‌سازی) فراهم است. از این رو گزارش شده است با استفاده از تکنیک لایه به لایه، امکان جذب پلیمر به مراتب بیشتر از افزودن یک مرحله‌ای آن وجود دارد (Eriksson et al., 2005). البته مورفولوژی متفاوت سطح الیاف و بافت متراکم‌تر شبکه الیاف تیمارشده در تصاویر SEM تهیه‌شده نیز بر صحت مباحث فوق دلالت دارند.

#### نتیجه‌گیری

این تحقیق به‌منظور بررسی تأثیر تشکیل چندلایه‌های پلیمری از نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی بر روی الیاف خمیرکاغذ CMP با لایه‌نشانی لایه به لایه بر ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذهای حاصل از آن انجام شد. نتایج کلی نشان داد:

- ۱- لایه‌نشانی پی‌درپی پلیمرهای کاتیونی و آنیونی نشاسته باعث معکوس شدن متوالی پتانسیل زتای الیاف می‌-

- Ryu, J., 2009. Properties of handsheet made of multilayered fibers with polyelectrolytes at different pH and conductivity. PhD thesis, Department of forest sciences, College of Agriculture and life sciences, Seoul national university, Korea.
- Van de Steeg, H.G.M., 1992. Cationic starches on cellulose surfaces: A study of polyelectrolyte adsorption. Ph.D. Thesis, University of Wageningen, USA.
- Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., 2002. Engineering of Fiber Surface Properties by Polyelectrolyte Multilayer Concept. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28: 222-229.
- 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: 347-353
- Wistara, N. and Young, R.A., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper, Part: Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, 6(4): 291-324.
- 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: 4075-4091.
- 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.
- Youn, H., Chin, S., Ryu, J. and Kwon, H., 2007. Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of KTAPPI*, 40(3): 53-60.
- Zakrajsek, N., Knez, S., Ravnjak, D. and Golob, J., 2009. Analysis of Modified Starch Adsorption Kinetics on Cellulose Fibres via the Modified Langmuir Adsorption Theory. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 23 (4): 461-470.
- 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.
- Fleer, G.J., Cohen Stuart, M.A., Scheutjens, J.M.H.M., Cosgrove, T. and Vincent, B., 1993. *Polymers at interfaces*. Chapman and Hall, London, UK, 502P.
- Hongta, Y., 2008. Fundamentals, Preparation and characterization of super hydrophobic wood fiber products, Ph.D. thesis of Paper Science and Engineering, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Georgia, USA.
- Hubbe, M.A. 2005. *Micro and Nanoparticles in Papermaking*, J. M. Rodriguez (ed.), TAPPI Press, Atlanta, GA, USA, 197p.
- Hubbe, M., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. *BioResource*, 1(2): 281-318.
- Katz, S., Liebergott, N. AND Scallan, A.M., 1981. A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps. *Tappi journal*, 64(7): 97-100.
- Law, K.N., Lvalade, J. and Quan, J., 1996. Effect of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield pulps, *Tappi Journal*, 79(3): 167-174.
- Lvov, Y.M., Grozdits, G.A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z., 2006. Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper. *Nordic pulp and paper Research Journal*, 21: 552-557.
- Maurer, H., 2009. *Starch: Chemistry and Technology*. Third Edition. Chapter18: Starch in the paper industry. Elsevier Inc. New York, USA, 48p.
- Page, D.H., 1969. Theory for the tensile strength of paper. *Tappi journal*, 52(4): 674-681.
- 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.

## The effect of cationic – anionic starch multilayers formation on CMP fibers on pulp and paper properties

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

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

2- M.Sc. student, Department of Biorefinery Engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Received: July, 2016

Accepted: Jan., 2017

### Abstract

The aim of the present study was to investigate the effect of precipitation of polymeric multilayers of cationic and anionic starch on CMP fibers using layer-by-layer technique on its pulp and paper properties. Consecutive cationic and anionic starch layering experiments (respectively 1% and 0.5% dose of each starch based on oven-dry fibers) with precipitation time of about 10 minutes were conducted to assemble one to five successive ionic starch layers on CMP fibers. Pulp properties including: freeness, water retention value and zeta potential were examined. Then, handsheets with basis weight of about 60 g/m<sup>2</sup> were prepared and their properties were measured and analyzed. Succeeding variation of zeta potential designated formation of successive layers of starch on the CMP fibers. Furthermore, pulp freeness and water retention value has been improved by increasing the number of formed layers. The results of paper properties analysis showed that bonding-ability of fibers including tensile index and burst index have been considerably improved. The SEM micrographs indicated the formation of more bonds between fibers due to the higher absorption of cationic starch.

**Keywords:** Layer-by-layer technique, cationic starch, anionic starch, strength properties, zeta potential, water retention value.