فصلنامه علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۲، شماره ۱، صفحه ۶۸-۵۷، (۱۳۹۶)
شناسه دیجیتال (DOI):10.22092/IJWPR.2017.107066

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

حمیدرضا رودی [۱*] و حسیبه سعیدی [۲]

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 خمیرکاغذ و کاغذهای تهیه‌شده از آن انجام شد. آزمایش‌های لایه‌نشانی یک‌درمیان نشاسته‌های کاتیونی و آنیونی (به‌ترتیب 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 خمیرکاغذ ازجمله: درجه روانی، شاخص نگهداری آب و پتانسیل زتا اندازه‌گیری شد. سپس از این خمیرکاغذ، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع تهیه و خواص آن مورد ارزیابی قرارگرفت. 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 خمیرکاغذ افزایش یافت. نتایج ارزیابی ویژگی‌های کاغذ تهیه‌شده نشان داد که خواص پیوندپذیری بین الیاف ازجمله 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

در صنعت کاغذسازی، پالایش یک عملیات رایج مکانیکی است که تأثیر قابل‌توجهی در افزایش بیشتر مقاومت‌های کاغذ دارد. پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، باعث افزایش پیوندپذیری آنها می‌شود. امّا به علت افزایش درصد نرمه‌های الیاف و افزایش سهم آن در خمیر، قابلیت آبگیری از سوسپانسیون خمیر الیاف و درنتیجه میزان تولید را کاهش می‌دهد. برای کاهش تأثیرات منفی پالایش، مدت‌هاست که تیمارهای شیمیایی ازجمله کاربرد افزودنی‌های شیمیایی مقاومت‌دهنده مانند نشاسته کاتیونی مورد استفاده قرارگرفته 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

استفاده از تکنیک چندلایه نشانی پلی الکترولیت‌ها[1] به روش لایه به لایه[2] که روش جدیدی در حوزه نانو هست؛ مقدار بیشتری از افزودنی‌ها را بر روی سطح الیاف نشاند (Eriksson, 2005). با این عمل، مقاومت‌های الیاف سلولزی با تکنیک لایه به لایه به‌طور قابل‌توجهی 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 خمیرکاغذ در پایانه تر کاغذسازی نسبت داده شده است (Hubbe, 2006).

تکنولوژی لایه به لایه یا چندلایه‌های پلی‌الکترولیتی فرایندی است که توسط Decher معرفی شد (Decher *et al.*, 1992). به‌طوری‌که با لایه‌گذاری 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 پلی‌الکترولیت از سوسپانسیون می‌باشد (Wagberg *et al.*, 2002; Hubbe, 2006; Ryu, 2009). این تکنیک در حوزه تحقیقاتی خمیر وکاغذ، 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[3]، کاغذهای مغناطیس[4]، کاغذهای فوق آب‌گریز[5] و ساخت نانو حسگرهای کاغذی[6] 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).

خمیرکاغذ شیمیایی – مکانیکی[7] به دلیل اینکه اساساً از یک فرایند خمیرسازی شیمیایی – مکانیکی حاصل می‌شود دارای درصد نرمه زیادی هست که این نرمه‌ها به‌همراه الیاف هنگامی‌که در آب قرار می‌گیرند، به دلیل یونیزه شدن سطوح دارای بار الکتریکی (پتانسیل زتای[8]) منفی می‌شوند. از آنجایی که عامل اصلی در جذب چندلایه‌ها، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات هست (Lvov, 2006; Xing *et al.*, 2007) و یونیزه بودن 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 خمیرکاغذ CMP انجام شده است (شکل ۱). پس از تیمار الیاف CMP با این روش، ویژگی‌های خمیرکاغذ ازجمله: درجه روانی، شاخص ماندگاری آب و پتانسیل زتا و بعد با تهیه کاغذهای دست‌ساز، ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن مورد ارزیابی قرار گرفته است.

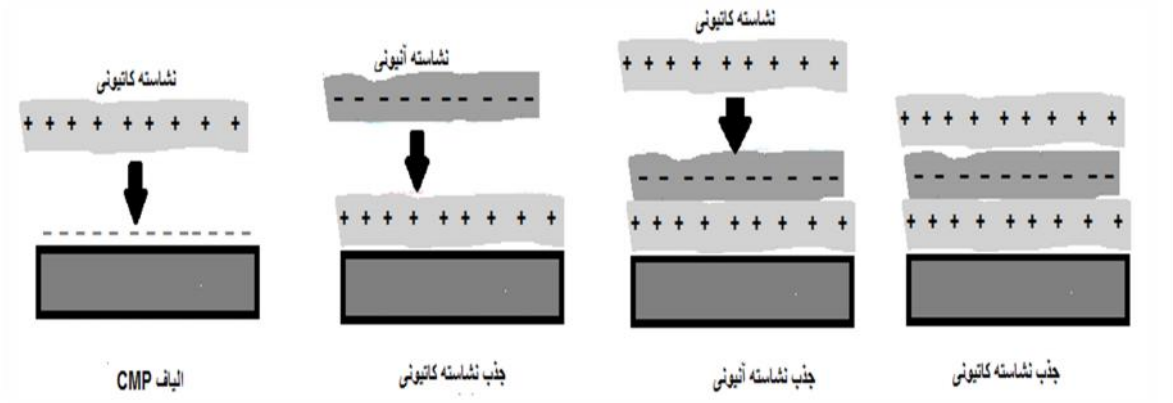
مواد و روش‌ها

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 وازدهای خمیر (مانده بر روی مش ۴۰) خمیرکاغذ مانده بر روی مش ۴۰۰ به کیسه‌های زیپ کیپ منتقل و در یخچال آزمایشگاهی تا ادامه آزمایش‌ها نگهداری شد.

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 لایه‌نشانی به روش لایه به لایه (مورداستفاده در این پژوهش)

مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی مورد استفاده در این تحقیق از نوع کوارترنری تهیه‌شده 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 آمین‌دار (آمین نوع چهارم) هست. به‌منظور آماده‌سازی 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 سانتی‌گراد برسد و پس‌ازآن به مدت ۳۰ دقیقه در همین دما حرارت داده شد. پس از پخت کامل، نشاسته در دمای اتاق به‌تدریج خنک گردید و بعد محلول آماده شده در طی همان روز برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد.

نشاسته آنیونی مورد استفاده در این تحقیق، نشاسته اصلاح‌شده با روش اکسیداسیون گروه‌های الکلی به گروه‌های کربوکسیلیک اسید با درجه استخلاف ۰/۱۴۵ درصد تهیه‌شده از گیاه تاپیوکا با نام تجاری ExcelSize IA1101 بود. براساس دستورالعمل شرکت عرضه‌کننده، نشاسته آنیونی دارای حلالیت در آب سرد می‌باشد. به‌منظور آماده‌سازی نشاسته آنیونی، ابتدا پودر خشک آن با آب مقطر به محلول یک درصدی تبدیل و بعد این محلول یک درصدی بر روی همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت همزده شد.

لایه‌نشانی 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. بدین‌منظور، برای هر مرحله لایه‌نشانی، ۵۰۰ میلی‌لیتر 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 تیمارشده با آب شهری انجام شد. به علت آنیونی‌بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه-نشانی با نشاسته کاتیونی انجام شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف بر روی الک مش ۴۰۰ آبگیری شد. در مرحله بعدی لایه‌نشانی 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

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

اندازه‌گیری ویژگی‌ها

کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۳±۶۰ گرم بر مترمربع و با قطر ۱۵/۹ سانتی‌متر طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد SCAN P-2:75 در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی (RH ≈۵۰±۲٪) و دمایی (T≈۲۳±۱°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 قرارگرفت.

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

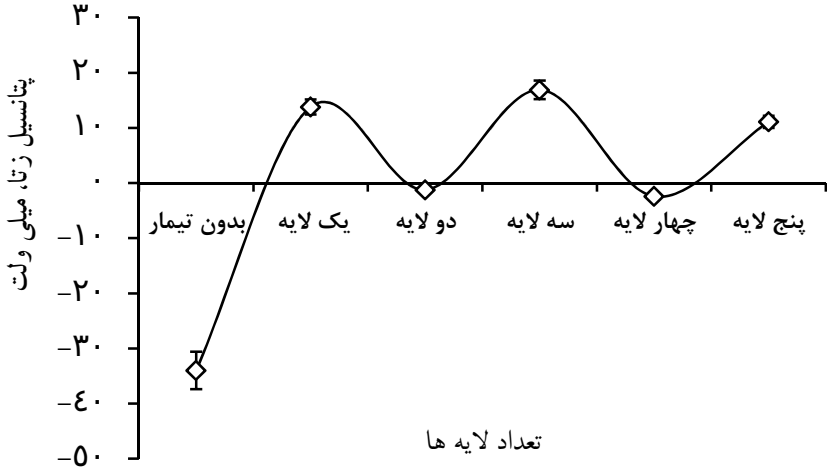
عنوان	استاندارد	دستگاه
پتانسیل زتا	–	Malvern Zetasizer
شاخص نگهداری آب[1]	TAPPI UM-256	Hermle Labortechnik GmbH 2366
درجه روانی[2] خمیرکاغذ	TAPPI T-227 om-99	CSF tester
ضخامت و دانسیته	SCAN P-7	DRK 107 Thickness Tester
شاخص مقاومت به کشش	SCAN P-67:93	GOTECH Tensile Strength Tester
شاخص مقاومت به ترکیدن	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 (خمیرکاغذ پایه) حدود ۳۴- میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود پس از اولین لایه‌نشانی با نشاسته کاتیونی، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت (۱۳/۸+) تغییر کرده است. افزودن نشاسته آنیونی در لایه نشانی دوم سبب برگشت بار از ناحیه مثبت (۱۳/۸+) به (۱/۲۳-) را نشان می‌دهد.

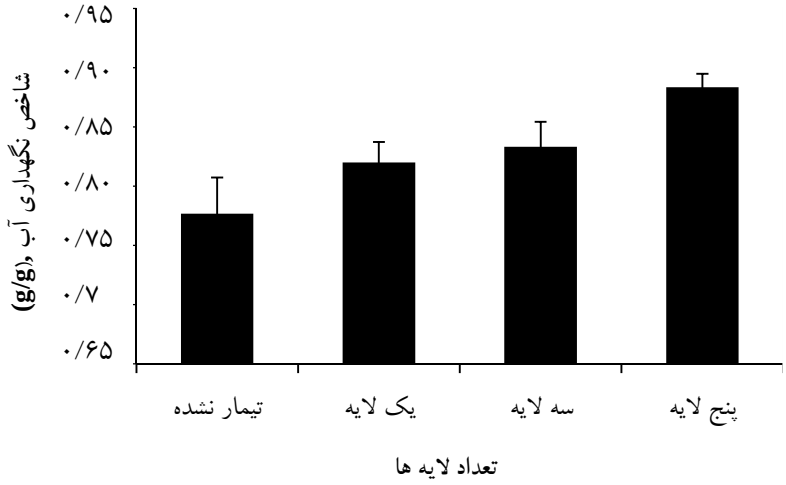
1- Water retention value (WRV)
2- Freeness



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

شاخص نگهداری آب

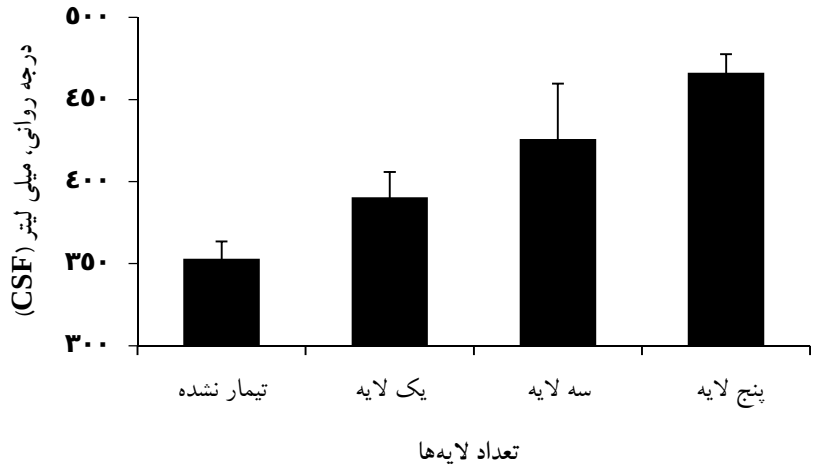
مقدار ماندگاری آب شاخص مهمی برای اندازه‌گیری میزان واکشیدگی الیاف در فرایند خمیرسازی است و در صنعت کاغذسازی از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرا مقدار ماندگاری آب ظرفیت تورم درونی الیاف را نشان می‌دهد. مقدار بیشتر آن نشان‌دهنده ظرفیت تورم بیشتر الیاف است. الیاف دارای واکشیدگی بیشتر، انعطاف‌پذیری بالاتری دارند. از این‌رو میزان قابلیت شکل‌گیری و لهیدگی آنها افزایش می‌یابد و درنهایت سطح پیوند الیاف بیشتر شده و باعث افزایش بیشتر مقاومت‌های کاغذ می‌شود (Wistara & Young, 1999). همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود در خمیر تیمارشده با لایه اول نسبت به خمیر تیمارنشده شاخص WRV افزایش یافته است؛ و با افزایش تعداد لایه‌های کاتیونی میزان ماندگاری آب به‌تدریج افزایش یافته است. شاخص نگهداری آب در حالت تیمار نشده ۰/۷۷±۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. با تیمار الیاف، مقدار WRV الیاف در لایه پنجم به ۰/۸۸±۰/۰۳ افزایش یافته است.



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

درجه روانی خمیرکاغذ

یکی از شاخص‌های مهم در پایانه تر کاغذسازی قابلیت آبگیری از خمیرکاغذ است؛ بنابراین اثر ماده افزودنی پایانه تر بر این ویژگی مهم و قابل‌بررسی است. همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد سیستم لایه به لایه در مقایسه با خمیرکاغذ تیمارنشده (فاقد ماده افزودنی) باعث افزایش آبگیری می‌شوند. با افزایش تعداد لایه‌ها این ویژگی روندی افزایشی دارد. بیشترین قابلیت آبگیری از خمیر CMP، زمانی است که خمیرکاغذ ۵ لایه تیمارشده است. به‌طوری که قابلیت آبگیری خمیرکاغذ از حدود ۳۵۳ میلی‌لیتر (CSF) در خمیرکاغذ تیمار نشده به حدود ۴۶۶ میلی‌لیتر (CSF) افزایش یافته است.



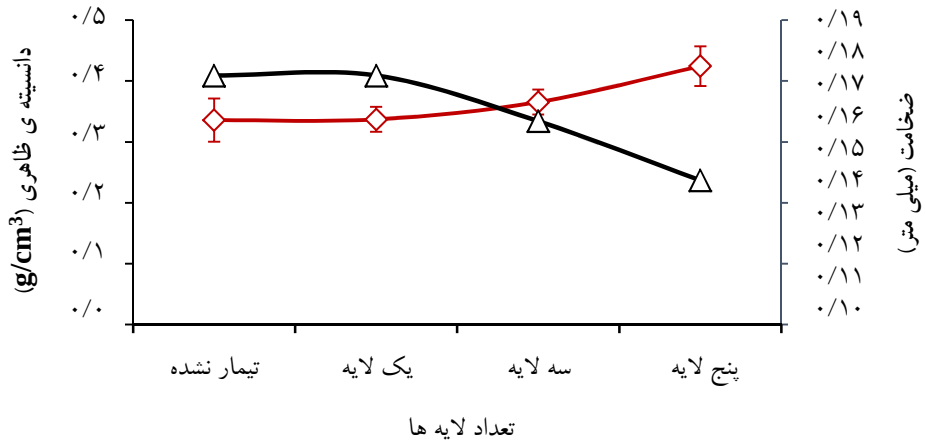
شکل ۴- تغییرات درجه روانی خمیرکاغذ با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی

ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذ

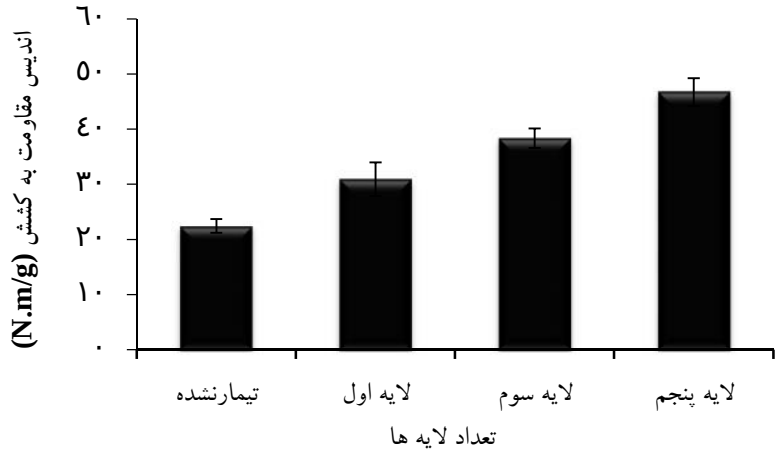
همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود با تشکیل چندلایه‌های پلیمری نشاسته کاتیونی-آنیونی بر روی سطح الیاف CMP، ضخامت کاغذها کاهش‌یافته است؛ زیرا دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوندیافته بین الیاف به‌طور قابل ملاحظه‌ای به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، مانند نشاسته کاتیونی قابل‌افزایش هستند (Maurer, 2009). درنتیجه کاغذ متراکم‌تر شده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. 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 می‌شود (استفاده از افزودنی‌های مقاومت‌دهنده). همان‌طور که در شکل ۵ ملاحظه می‌شود در فرایند جذب چندلایه‌ای، دانسیته کاغذ با لایه‌نشانی نشاسته کاتیونی افزایش یافته است. به‌طورکلی 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

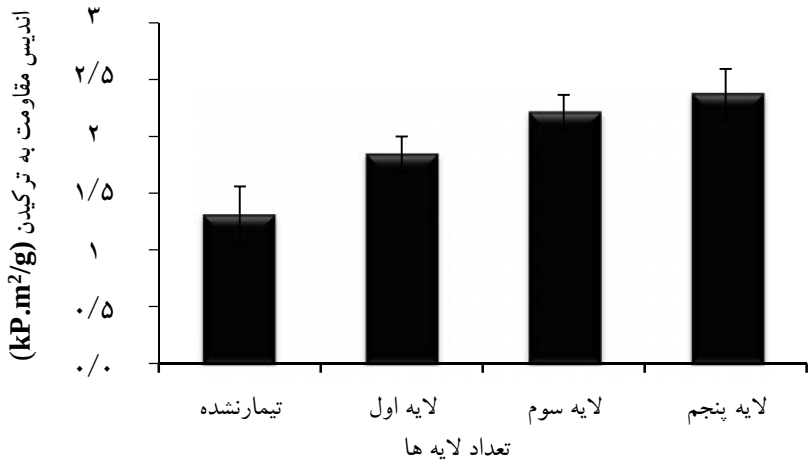
همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود شاخص مقاومت به کشش در نمونه‌های تیمارنشده ۱/۲۳ ۲۲/۴۴±N.m/g اندازه‌گیری شد و با ۵ لایه جذب‌شده، شاخص مقاومت کششی با افزایش قابل ملاحظه‌ای ۲/۵۲ ۴۶/۷۳±N.m/g اندازه‌گیری شده است. به‌علاوه شاخص مقاومت به ترکیدن برای دو خمیر فوق به‌ترتیب $kPa.m^2/g$ ۱/۳۱±۰/۲۵ و $kPa.m^2/g$ ۲/۳۷±۰/۲۲ اندازه‌گیری شده است (شکل ۷).



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



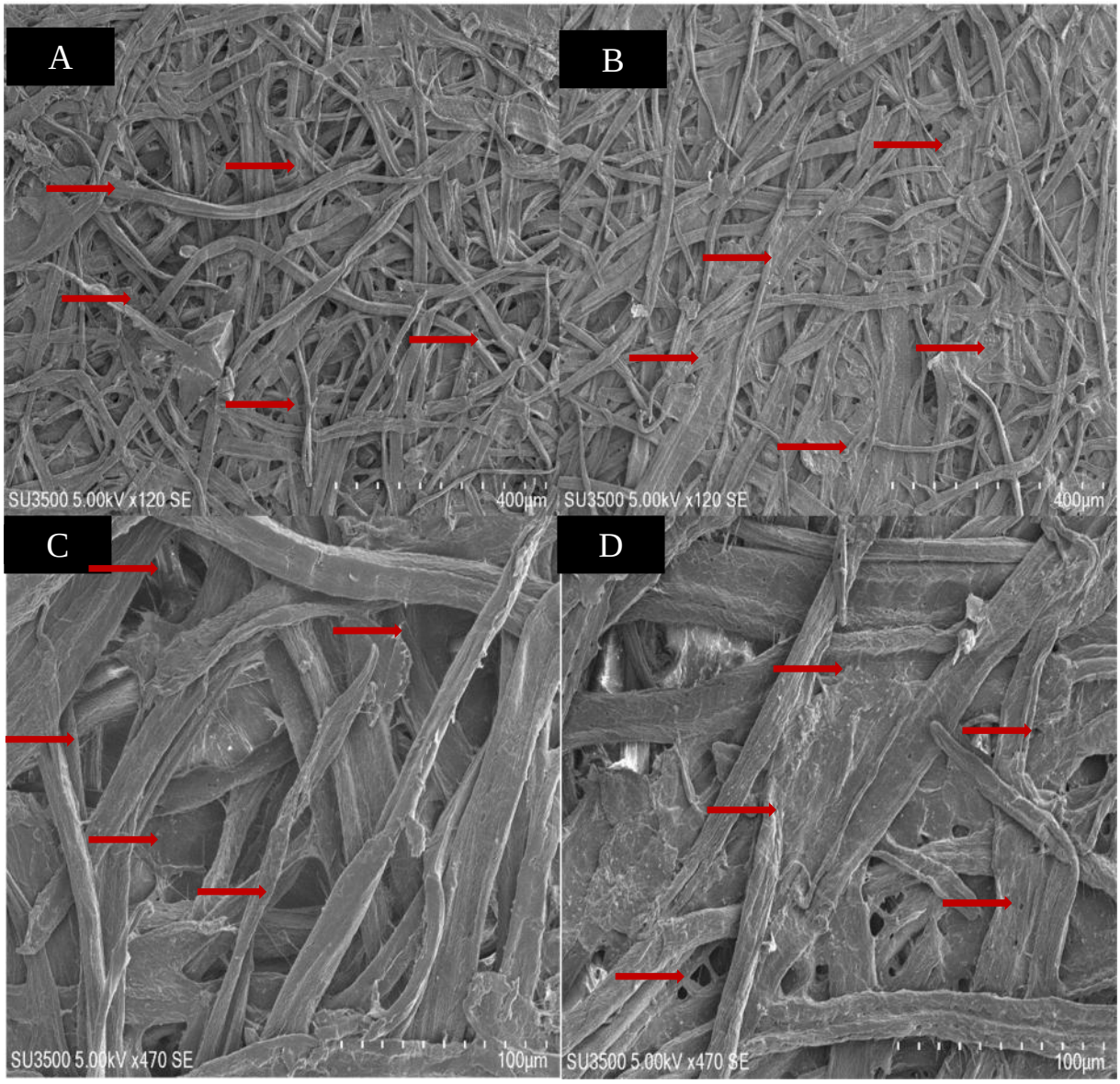
شکل ۶- تغییرات اندیس مقاومت به کشش با تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی



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

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 پیوندپذیری بین الیاف در شبکه کاغذ، ریزنگارهای الکترونی از سطح کاغذهای تهیه‌شده از الیاف تیمارنشده (خمیرکاغذ پایه) و الیاف تیمارشده تهیه و مورد تجزیه‌وتحلیل قرار گرفت.



شکل ۸– ریزنگارهای **SEM** با بزرگنمایی ۱۲۰ و ۴۷۰، تهیه‌شده از الیاف **CMP** تیمارنشده (**A** و **C**)، الیاف **CMP** تیمارشده با چندلایه پلیمری نشاسته (**B** و **D**)

همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌گردد، ساختار سطح الیاف تیمارنشده و الیاف تیمارشده با روش لایه به لایه و همچنین شبکه کاغذ تهیه‌شده از این دو خمیرکاغذ تفاوت‌های واضحی نسبت به همدیگر دارند. تصویر A الیاف تیمارنشده خمیرکاغذ CMP را نشان می‌دهد. درحالی‌که تصویر B نشان‌دهنده الیاف تیمارشده با پنج لایه لایه نشانی

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 صورتی‌که در تصویر B (الیاف تیمارشده)، ساختار متراکم‌تری از شبکه الیاف ملاحظه می‌گردد. به‌علاوه، همان‌طور که در تصویر C ملاحظه می‌شود الیاف تیمارنشده خمیرکاغذ CMP دارای سطوحی تقریباً صاف هست و درصورت تیمار لایه به لایه، با افزایش جذب نشاسته کاتیونی، سطح الیاف ژلاتینی‌ترشده 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. امّا 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 به‌همین ترتیب تا افزودن لایه پنجم با تشکیل هر لایه، معکوس‌شدن بار سطح الیاف و تغییر جهت نمودار پتانسیل زتا ملاحظه می‌شود. هنگامی‌که ذرات کاتیونی یا آنیونی یک پلیمر جذب سطح می‌شود در صورتی مقدار جذب آن به حد نقطه خنثی‌سازی یا اشباع بار سطح برسد، سبب معکوس‌شدن بار الکتریکی سطح می‌شود (Van De Steeg, 1992). تحقیقاتی بر این نکته تأکید دارند که علامت بار الکتریکی آخرین لایه جذب‌شده بر روی الیاف سلولزی را می‌توان به‌عنوان ابزاری برای تأیید تشکیل چندلایه‌ها بکار برد (Lvov *et al.*, 2006; Agarwal *et al.*, 2009)؛ و حتی معکوس‌شدن بار الکتریکی سطح را پیش‌شرط 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 درنتیجه 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 به‌وسیله فشار اسمزی باشند (Brancato, 2008; Law *et al*, 1996). بدیهی است که این امر آب‌دوستی 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 می‌توانند 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 بدین‌جهت سبب افزایش درجه روانی خمیرکاغذ و بهبود قابلیت آبگیری 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 ژلاتینی‌تر شده و پیوندپذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده، درنتیجه کاغذ ضخامت کمتر و دانسیته بیشتری خواهد داشت. نتایج مقاومتی نیز بر این نکته تأکید دارد که پیوندپذیری بین الیاف به‌طور 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.

ازآنجایی‌که 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. درنتیجه 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[1]، 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. ازاین‌رو گزارش شده است با استفاده از تکنیک لایه به لایه، امکان جذب پلیمر به‌مراتب 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 معکوس‌شدن متوالی پتانسیل زتای الیاف می‌شود. 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 آبگیری خمیرکاغذ افرایش 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 مورداستفاده

-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: Consecutivelyalternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolyte on charged surface, Thin solid film, 210: 831–835.

1- Collision Theory

-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 Bimolecular 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-labelled14 cationic and native starches on dry strength and formation. Tappi Journal, 69(10): 88-93.
-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, Seul 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.

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

H. Rudi[1*] and H. Saedi[2]

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^2 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.