فصلنامه علمی – پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/IJWPR.2017.114822.1433
جلد ۳۲، شماره ۴، صفحه ۵۴۰-۵۳۰ (۱۳۹۶)

آب‌گریز کردن کاغذ با استفاده از ترکیبات ارگانوسیلان و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با روش لایه به لایه

باقر اشرفی‌راد[۱]، محمد آزادفلاح[۲*]، فاطمه کلائی موخر[۱]، سهیلا ایزدیار[۳] و مهدی رحمانی‌نیا[۴]

۱- کارشناس ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۲ *- نویسنده مسئول، استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران،

پست الکترونیک: Email:adfallah@ut.ac.ir

۳- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، کرج، ایران

۴ – استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، ایران

تاریخ دریافت: مرداد ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: آبان ۱۳۹۶

چکیده

استفاده از کاغذ به‌عنوان ماده بسته‌بندی و توسعه کاربردهای فناورانه مانند ساخت سنسورها بر روی بسترهای کاغذی تا حد زیادی به کنترل خواص آب‌دوستی الیاف سلولزی و بهبود خواص دفع آب آن بستگی دارد. از این‌رو، این تحقیق با هدف توسعه سطوح آب‌گریز در الیاف سلولزی با روش لایه به لایه و با حفظ و بهبود همزمان خواص‌فیزیکی شبکه کاغذ انجام شد. لایه‌نشانی توسط نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم و پلی‌آکریلیک‌اسید به‌ترتیب به‌عنوان لایه کاتیونی و آنیونی به تعداد ۳، ۵ و ۷ لایه و با استفاده از زایکوسیل و فلوئوروآلکیل-سیلان در آخرین لایه روی الیاف خمیرکاغذ رنگبری‌نشده کرافت پهن‌برگان انجام شد. سپس با استفاده از این الیاف سلولزی اصلاح‌شده کاغذهای دست‌ساز ساخته شد. ویژگی‌های زبری و زاویه تماس به‌منظور ارزیابی اثرات آب‌گریزی لایه‌ها اندازه‌گیری شدند. نتایج نشان داد که میزان زبری (ناهمواری) با افزایش تعداد لایه‌ها افزایش یافته است. زاویه تماس آنی نیز با افزایش تعداد لایه‌های جذب‌شده افزایش یافته و در لایه هفتم به مقدار تقریبی ۱۱۰ درجه رسیده است. همچنین با افزایش لایه‌ها، زاویه تماس دینامیکی نیز با تأخیر بیشتر دچار افت شد. استفاده از فلوئوروسیلان به‌عنوان لایه هشتم در مقایسه با نانو زایکوسیل تأثیر بیشتری در کاهش انرژی سطحی نشان داد. زاویه تماس آنی کاغذ تیمار شده با نانو زایکوسیل حدود ۱۲۵ درجه اندازه‌گیری شد که بعد از گذشت تنها ۳۰ ثانیه این مقدار با یک افت چشمگیر به ۴۸ درجه رسید. باوجوداین کاغذ اصلاح شده با فلوئوروسیلان در همین مدت‌زمان زاویه‌تماس ۱۴۰ درجه را نشان داد. علاوه بر این، تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) تهیه‌شده از سطح کاغذ وجود نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم را در سطح الیاف ثابت کرد.

واژه‌های کلیدی: لایه به لایه، دی‌اکسید تیتانیوم، ارگانوسیلان، زبری، زاویه تماس، آب‌گریزی.

مقدمه

استفاده از کاغذ به‌عنوان ماده بسته‌بندی و توسعه برنامه‌های کاربردی تکنولوژیکی بر روی بسترهای کاغذی تا حد زیادی به کنترل خواص آب‌دوستی الیاف سلولزی و بهبود خواص دفع آب آن بستگی دارد. بیشتر کارخانه‌ها ترجیح می‌دهند کاغذ، مقوای کارتن و انواع لاینر را با موادی با استحکام مکانیکی خوب، انعطاف‌پذیر و هزینه کم لایه‌ای[1] کنند. برهم‌کنش مایعات

1- Laminate

با سطح کاغذ بهنگام انجام عملیات و فرایندهای گوناگون ازجمله چسب‌زنی، چاپ و یا پوشش‌دهی مهم است. سلولز جزء اصلی تشکیل دهنده کاغذ یک منبع تجدیدپذیر و تجزیه‌پذیر است، اما ماهیت آب‌دوست آن باعث می‌شود که نسبت به آب و جذب رطوبت حساس شود و این خصیصه مانع اصلی در توسعه کاربردها و دوام الیاف سلولزی است. البته نفوذ آب به داخل مواد سلولزی را می‌توان با ایجاد یک لایه خارجی به تأخیر انداخت و یا از آن جلوگیری کرد و یا از یک لایه ضدآب درونی به‌منظور کاهش برهم‌کنش با آب استفاده کرد (Verplauck *et al.*, 2007).

در سال‌های اخیر پیشرفت‌های بسیاری برای به‌دست آوردن سطوح آب گریز سلولزی در پارچه‌های پنبه‌ای و مقوا گزارش شده است. از آخرین پیشرفت‌های مربوط به شیوه‌های دستیابی به سطوح آب‌گریز می‌توان به روش لایه به لایه[1]، پیوندزنی شیمیایی[2]، فرایند سل ژل[3]، اصلاح با نانو ذرات[4]، لیزر پالسی[5] و رسوب با پلاسما[6] اشاره کرد (Song and Orlando, 2013). به‌طورکلی مولکول‌های آب‌گریز غیرقطبی هستند. این مولکول‌های آب‌گریز در درون آب به‌هم پیوسته و تشکیل میسل می‌دهند. متقابلاً آب بر روی سطوح آب‌گریز زاویه تماس بسیار بزرگی به خود می‌گیرد و به‌شکل قطره‌های کروی درمی‌آید. برای فوق آب‌گریز کردن[7] الیاف به دو رویکرد نیاز است: اول اینکه انرژی سطح الیاف پایین آورده شود تا در الیاف و یا کالای مورد نظر، قابلیت دفع آب ایجاد شود، دوم اینکه خصوصیات سطحی آنها را باید طوری تغییر داد که در سطح آن یک نوع زبری و ناهمواری به‌وجود آید. با ایجاد این زبری در مقیاس مناسب، می‌توان الیاف را فوق‌آب‌گریز کرد. البته ایده دوم عملاً با الگوبرداری از گیاهان مانند برگ لوتوس و یا حشرات مانند بال‌های پروانه‌ها و پای حشرات به‌دست‌آمده است (Barthlott and Neinhuis, 1997; Otten and Herminghaus, 2004).

برای کاهش انرژی سطح می‌توان از ترکیبات هیدروکربنی فلوئوردار استفاده کرد (Teisala *et al.*, 2014). برخی از نانوذرات، ازجمله آنهایی که بر پایه SiO_2، ZnO، $CaCO_3$ و TiO_2 هستند را می‌توان به سطح لایه‌های سلولزی اعمال کرد و در مقیاس میکرو و نانو، زبری و ناهمواری ایجاد کرد (Ou *et al.*, 2007).

در بین روش‌های مختلف رسوب یا لایه‌نشانی، روش LBL مورد توجه تعداد زیادی از گروه‌های تحقیقاتی قرار گرفته است. به همین دلیل در این تحقیق توسعه سطوح آب‌گریز سلولزی با روش LBL مورد توجه بوده است. قاعده اصلی در LBL تغییر بار لایه است. این امر باعث ایجاد فیلمی چندلایه می‌شود که روشی نسبتاً آسان و بالقوه اقتصادی است (Goto *et al.*, 2013).

باتوجه به توسعه پایدار محیط‌زیست، تلاش برای القاء آب‌گریزی در مواد بیولوژیک، ازجمله مواد لیگنوسلولزی، به‌طور پیوسته در حال رشد بوده و اهمیت ویژه‌ای دارد. به‌علاوه، باتوجه به مزایای مشخص مواد لیگنوسلولزی مانند در دسترس بودن، سبکی، فراوانی و تجدیدپذیر بودن آنها در مقایسه با سایر مواد، ایجاد ویژگی‌های جدید در آنها به توسعه محصولات مرتبط خواهد انجامید؛ بنابراین در این تحقیق سعی شده است تا با استفاده از ترکیبات ایجادکننده خصلت آب‌گریزی و روشی آسان و بالقوه اقتصادی الیاف سلولزی را آب‌گریز و قابل کاربرد برای انواع مصارف مرتبط تبدیل کرد. بر این اساس تعدادی لایه‌های مختلف از ترکیبات ایجادکننده زبری و کاهنده انرژی سطح روی الیاف خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده کرافت پهن‌برگان اعمال شد و ویژگی‌های زبری و زاویه تماس آنها اندازه‌گیری گردید.

مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ رنگبری‌نشده کرافت پهن‌برگان با درجه

1- LBL
2- Chemical Grafting
3- Sol-gel
4- Nanoparticles Modification
5- Pulsed Laser
6- Plasma Deposition
7- Superhydrophobization

روانی ۶۷۰ میلی‌لیتر (CSF) از شرکت چوکا تهیه شد. مواد شیمیایی مورد استفاده شامل نانوذره دی-اکسیدتیتانیوم با درصد خلوص ۹۹٪ از شرکت TECNAN اسپانیا، سوسپانسیون پلی‌آکریلیک‌اسید آنیونی با درصد خلوص ۶۳٪ از شرکت هم‌گرایان، نانوزایکوسیل با دانسیته ۱/۷ g/cm^3 از شرکت اکسیر شرق مشهد، فلوئوروآلکیل سیلان با وزن مولکولی ۴۸۱/۵۴ گرم بر مول از شرکت شیمی پاسارگاد و نمک کلرید سدیم با خلوص ۹۹٪ و اسیدسولفوریک ۹۹٪ از شرکت مرک تهیه شدند.

لایه‌نشانی

لایه‌نشانی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و پلی‌آکریلیک اسید بر اساس روش لایه به لایه (LBL) و مطابق با دستورالعمل ارائه شده توسط Lee و همکاران (۲۰۱۰) و Ogawa و همکاران (۲۰۰۷) و با اعمال اندکی تغییرات انجام شد. برای اختلاط الیاف و اجزای کاتیونی و آنیونی و تشکیل چندلایه‌های متوالی کاتیونی- آنیونی از همزن مکانیکی استفاده شد. تیمارهای اعمال شده و کد اختصاص یافته در جدول ۱ آمده ست.

جدول ۱- تیمارهای اعمال شده در فرایند لایه‌نشانی به‌منظور ساخت کاغذ آب‌گریز

تیمار	تعداد لایه	ترکیب لایه	توالی	کد تیمارها
۱	۳	دی اکسید تیتانیوم (T)، پلی‌آکریلیک اسید (A)	TAT	T2A
۲	۵	دی اکسید تیتانیوم، پلی‌آکریلیک اسید	TATAT	T3A2
۳	۷	دی اکسید تیتانیوم، پلی‌آکریلیک اسید	TATATAT	T4A3
۴	۸	دی اکسید تیتانیوم، پلی‌آکریلیک اسید، نانو زایکوسیل (Z)	TATATATZ	T4A3Z
۵	۸	دی اکسید تیتانیوم، پلی‌آکریلیک اسید، فلوئوروسیلان (F)	TATATATF	T4A3F

برای انجام هر مرحله از لایه‌نشانی ۲۰۰۰ میلی‌لیتر از سوسپانسیون خمیرکاغذ حاوی ۲۰ گرم خمیرکاغذ خشک با PH خنثی تهیه شد. برای افزایش بار منفی اولیه سطح الیاف، خمیرکاغذ به‌مدت پنج دقیقه در محلول ۰/۰۱ مولار نمک کلرید سدیم قرار داده شد. به علت آنیونی بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه‌نشانی با نانو دی اکسید تیتانیوم مثبت انجام شد. سوسپانسیون تهیه شده را در بشر ریخته و با نانو تیتانیوم دی اکسید با غلظت ۰/۱ توسط همزن و با دور ثابت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به‌مدت ۱۵ دقیقه همزده شد. در کلیه مراحل از محلول نمک کلرید سدیم در آب مقطر در سطح ۰/۰۱ مولار استفاده شد. برای بهبود شرایط لایه‌نشانی کاتیونی pH سوسپانسیون توسط محلول اسیدسولفوریک دو مولار به ۲/۵ رسانده شد تا با افزایش بار مثبت ذرات، جذب نانو تیتانیوم دی اکسید به‌خوبی انجام شود. سپس محتویات بشر بر روی توری ۴۰۰ مش آبگیری و شست‌وشو به‌مدت پنج دقیقه با محلول ۰/۰۱ مولار کلرید سدیم انجام شد. در مرحله بعد لایه‌نشانی با پلی‌آنیون (پلی‌آکریلیک‌اسید) و در pH هفت و غلظت ۰/۰۳ مولار انجام شد. بعد از انجام این مرحله و

شست‌وشو، یک جفت لایه کاتیونی و آنیونی بر روی الیاف تشکیل شد. برای تشکیل لایه‌های بیشتر مراحل فوق دوباره تکرار شد. در ادامه ۰/۲ گرم نانوزایکوسیل و فلوئوروآلکیل-سیلان با غلظت چهار درصد به صورت مجزا بر روی آخرین لایه نشانده شد. خمیرکاغذها بعد از تیمار لایه به لایه شست‌وشو و با درصد خشکی تقریبی ۳۰ درصد در داخل پلاستیک‌های زیپ‌دار قرار داده و تا مرحله ساخت کاغذ دست‌ساز در یخچال با دمای حدود ۴ درجه سانتی‌گراد نگه‌داری شدند.

ساخت کاغذ دست‌ساز

ساخت کاغذ دست‌ساز مطابق با استاندارد TAPPI T 205 sp-02 و با اندکی تغییر انجام شد. در این تحقیق برای هر تیمار تعداد ۱۵ عدد کاغذ ساخته شد. برای تهیه کاغذ با گرماژ ۱۲۰ گرم بر مترمربع، ابتدا ۲/۴ گرم خمیرکاغذ برمبنای خشک و با درجه‌روانی ۶۷۰ میلی‌لیتر (CSF) را با مقادیر مشخص آب به درصد خشکی ۰/۵٪ رسانده و کاغذ دست‌ساز به کمک دستگاه ورقه‌ساز ساخت شرکت Frank تهیه شد. عمل پرس کردن نیز بلافاصله بعد از برداشتن کاغذ از روی توری با اعمال فشار حدود۴۰۰ KPa طی دو مرحله انجام شد. زمان مرحله اول پرس پنج دقیقه می‌باشد که پس از اتمام این مرحله کاغذهای خشک‌کن خیس با کاغذهای خشک‌کن خشک تعویض شدند و در مرحله دوم نیز به مدت دو دقیقه و با همین فشار پرس شدند. بعد از پایان مرحله پرس، کاغذها از پرس خارج و برای خشک‌کردن تحت قید (داخل رینگ‌های مخصوص) به هوای آزاد انتقال داده شدند، این کاغذها به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط خشک شدند. کلیه نمونه‌ها پیش از انجام آزمون‌ها در رطوبت نسبی ۵۰ درصد و دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد مشروط‌سازی شدند.

اندازه‌گیری زاویه تماس

اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیک قطره آب مقطر (حجم۳ µL) با استفاده از دستگاه PGX ساخت کشور سوئیس و طبق استاندارد TAPPI T 558 om-97 انجام شد.

اندازه‌گیری زبری (ناهمواری) سطح کاغذ

اندازه‌گیری زبری سطح کاغذ براساس پروفیلومتری با دستگاه Stylus مدل Mitutoyo ساخت ژاپن انجام شد.

بررسی مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی خواص سطحی کاغذهای ساخته شده به روش لایه به لایه، از میکروسکوپ الکترونی TESCAN مدلVEGA TS 5136 MM استفاده شد. نمونه‌ها قبل از بررسی توسط لایه‌ای از طلا پوشش داده شدند.

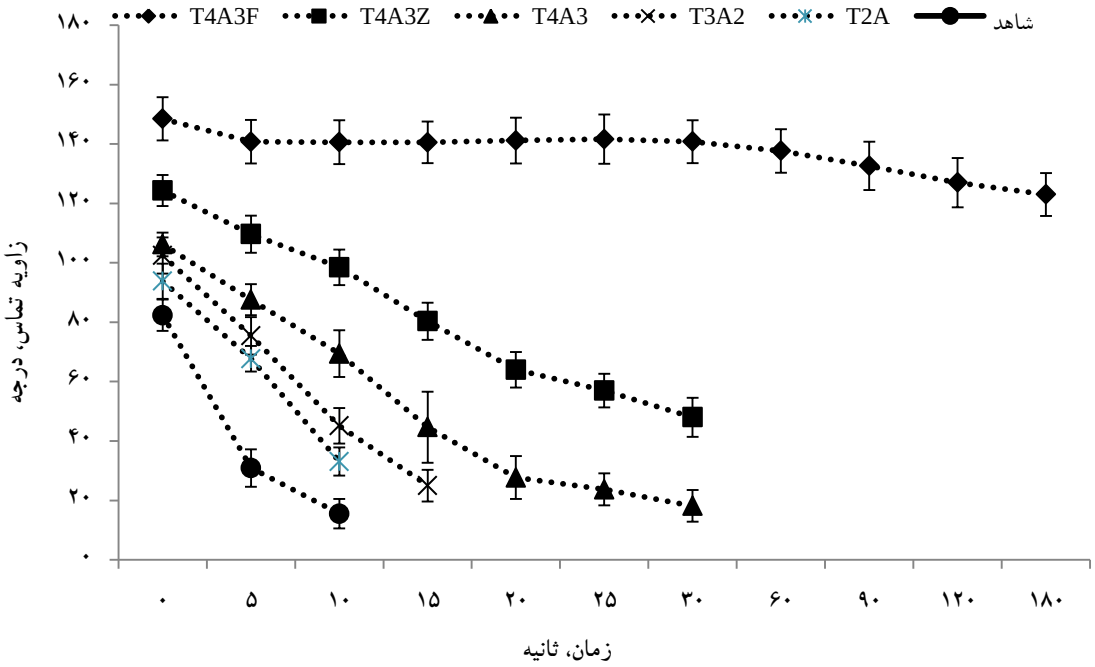
نتایج

تغییرات زاویه تماس آب کاغذهای دست‌ساز

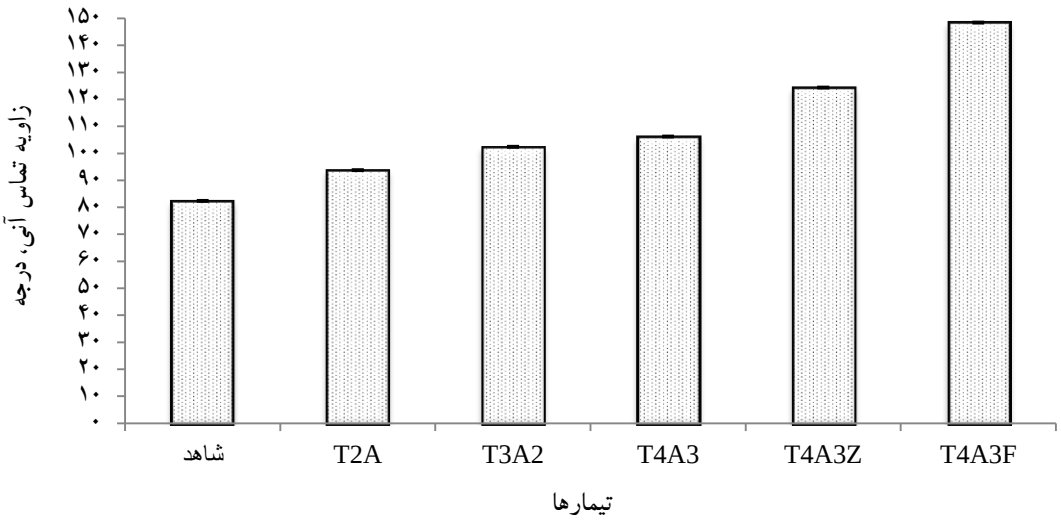
نتایج حاصل از اندازه‌گیری تغییرات زاویه تماس و زاویه تماس آنی آب روی کاغذهای دست‌ساز به‌ترتیب در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، زاویه تماس آنی در نمونه‌های شاهد حدود ۸۰ درجه است و بعد از حدود ۱۰ ثانیه زاویه تماس به پایین‌ترین حد (۱۵ درجه) خود می‌رسد. این رفتار با توجه به ماهیت آب‌دوست الیاف لیگنوسلولزی و ساختار تا حدی متخلخل کاغذ کاملاً قابل انتظار است. به‌طوری‌که با افزایش تعداد لایه‌های جذب شده، زاویه تماس آنی در لایه هفتم تقریباً به ۱۱۰ درجه رسیده است. این در حالی است که بعد از حدود ۳۰ ثانیه زاویه تماس هنوز به مقدار قابل توجه‌ای مقدار اولیه خود را حفظ کرده است. با کاهش تعداد لایه‌های جذب شده مقدار آب‌گریزی نیز کاهش پیدا کرده، به‌طوری که در لایه پنجم و سوم زاویه تماس آنی به‌ترتیب به ۱۰۵ و ۹۳

درجه رسیده است؛ اما نتیجه جالب اینکه با افزایش لایه‌ها مقدار زمان حفظ خاصیت آب‌گریزی نیز افزایش پیدا کرده است و از ۱۰ ثانیه در نمونه شاهد به بیش از ۳۰ ثانیه در نمونه تیمار شده رسیده است.



شکل ۱- زاویه‌تماس دینامیک قطره آب در کاغذهای آب‌گریز ساخته شده با روش LBL



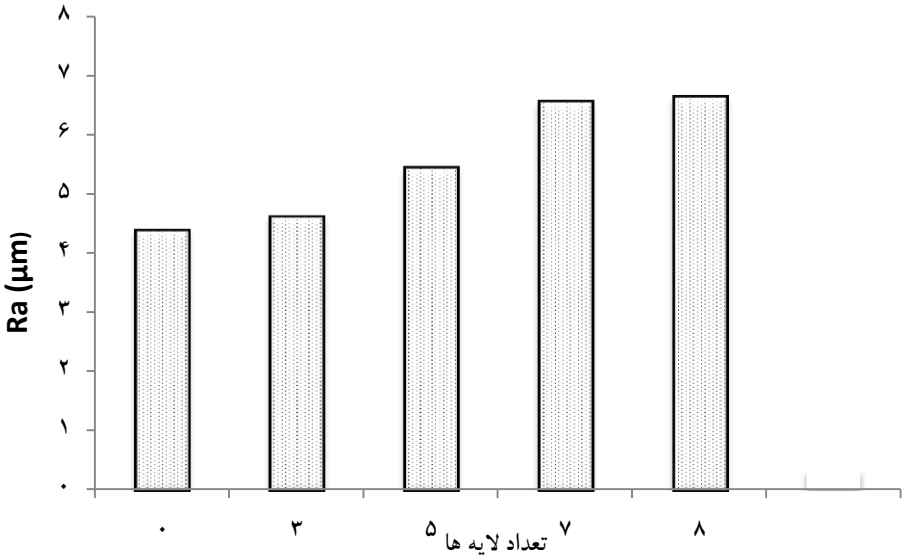
شکل ۲- زاویه تماس آنی قطره آب در کاغذهای آب‌گریز ساخته شده با روش LBL

همان‌طور که در شکل‌های ۱ و ۲ ملاحظه می‌شود لایه‌نشانی و استفاده از یک لایه فلوئوروسیلان به‌علت تأثیر مثبت در کاهش انرژی‌سطحی باعث افزایش زاویه تماس نمونه‌ها تا ۱۴۸/۵ درجه شده است. استفاده از

ترکیب فلوئوروسیلان در آخرین لایه (تیمار T4A3F) زاویه‌تماس آنی را در مقایسه با نمونه شاهد به میزان ۸۰ درصد بهبود داده و به ۱۴۸/۴۶ درجه رساند و طی ۱۸۰ ثانیه زاویه‌تماس آب در محدوده ۱۲۵ درجه ماندگار شد، یعنی آب‌گریزی خوبی حاصل شده است. اضافه کردن فلوئوروسیلان تأثیر بیشتری نسبت به اضافه کردن نانو زایکوسیل داشته است، به‌طوری که زاویه‌تماس آنی کاغذ تیمار شده با نانو زایکوسیل حدود ۱۲۵ درجه است که بعد از گذشت تنها ۳۰ ثانیه این مقدار افت چشمگیری نشان داده و به ۴۸ درجه رسیده است. درحالی‌که کاغذ دارای ترکیب فلوئوروسیلان در همین مدت‌زمان دارای زاویه‌تماس ۱۴۰ درجه بوده است.

زبری

نتایج حاصل از اندازه‌گیری میزان تغییرات زبری کاغذهای دست‌ساز در شکل‌های ۳ (میانگین زبری، R_a) و ۴ (میانگین پنج قله مرتفع و پنج دره عمیق، R_z) نشان داده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهند با اضافه شدن تعداد لایه‌ها میزان زبری افزایش قابل‌ملاحظه‌ای داشته است.



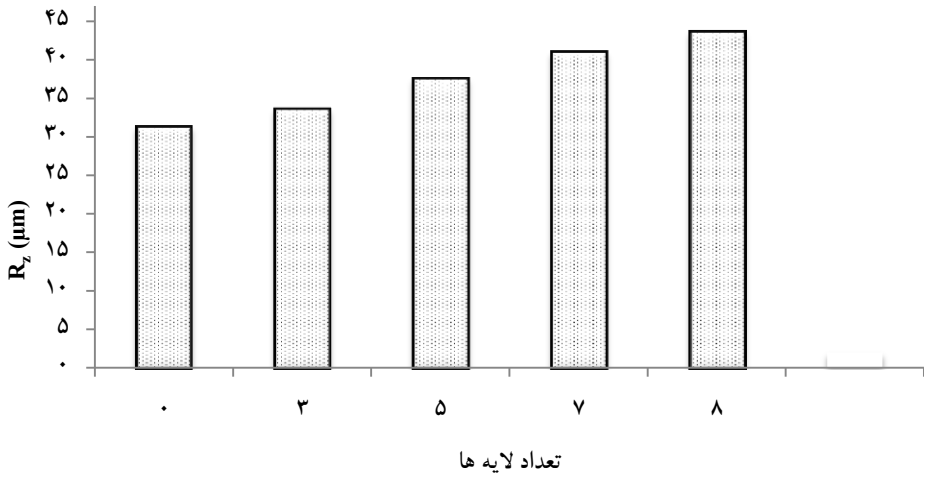
شکل ۳- تغییرات میانگین زبری (R_a) کاغذ با تشکیل لایه‌های متوالی

اساس افزایش زبری در کاغذهای تیمار شده را می‌توان به تشکیل انبوهی از ذرات در سطح ورق با افزایش جذب نانو تیتانیوم دی اکسید توسط پلی آکریلیک اسید عنوان کرد. همین‌طور حضور نانو ذرات تیتانیوم خود به‌تنهایی می‌تواند عاملی برای زبری سطح الیاف باشد.

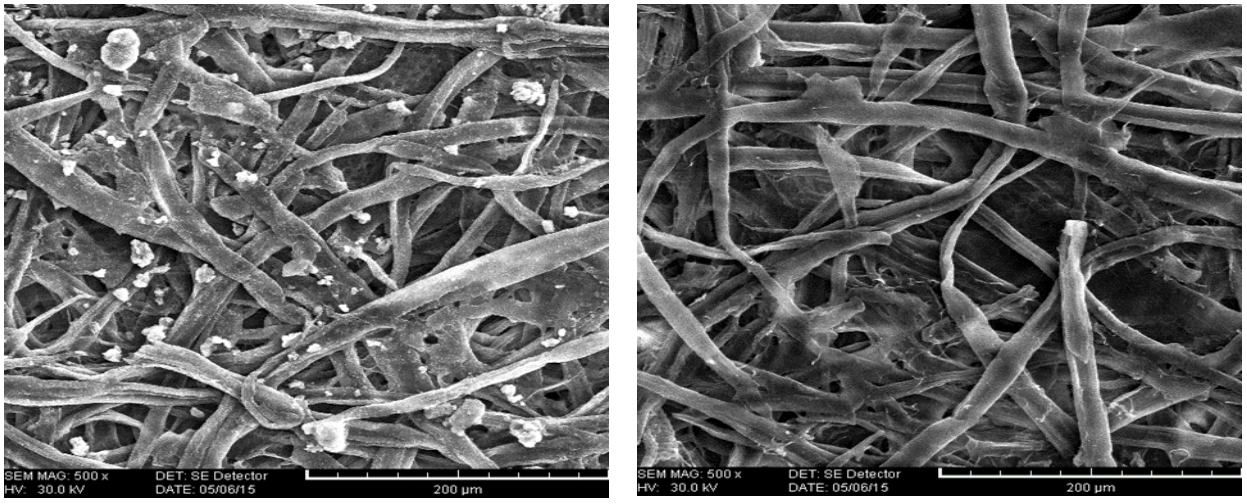
شکل شماره ۳ نشان می‌دهد که میزان میانگین زبری سطح کاغذ از ۴/۳۹ میکرومتر در نمونه شاهد به ۶/۶۴ میکرومتر در تیمار ۸ لایه رسیده است. نکته مهم این است که در لایه زوج یعنی همان لایه شماره هشت نسبت به لایه فرد افزایش قابل‌ملاحظه‌ای در زبری ایجاد نشده است. این امر را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که توسعه زبری به‌دلیل وجود نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در لایه‌های فرد است. نمودار به‌خوبی نشان می‌دهد با افزایش تعداد لایه‌های فرد میزان زبری افزایش قابل‌ملاحظه‌ای داشته است.

میانگین پنج قله مرتفع و پنج دره عمیق در سطح کاغذ به‌عنوان معیاری از زبری در شکل ۴ نشان داده شده است. ازآنجاکه کاغذهای دست‌ساز به علت از دست دادن نرمه‌ها چه در مرحله شستشوی فرایند لایه‌نشانی و یا ساخت و عدم استفاده از پرکننده دارای سطوح ناهمگن‌تری هستند اعداد به‌دست‌آمده به‌طور کلی دارای مقادیر بزرگ‌تری هستند. بعلاوه

چون نانوذرات استفاده شده بیشتر بر روی الیاف رسوب کرده‌اند تا در خلل و فرج بین الیاف باعث افزایش زبری سطح کاغذ شده‌اند. (به تصاویر شکل ۵ رجوع شود).



شکل ۴- تغییرات میانگین پنج قله مرتفع و پنج دره عمیق (R_z) با تشکیل لایه‌های متوالی



ب الف

شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) سطح کاغذ اصلاح نشده و (ب) سطح کاغذ اصلاح شده (تیمار T_4A_3) با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر

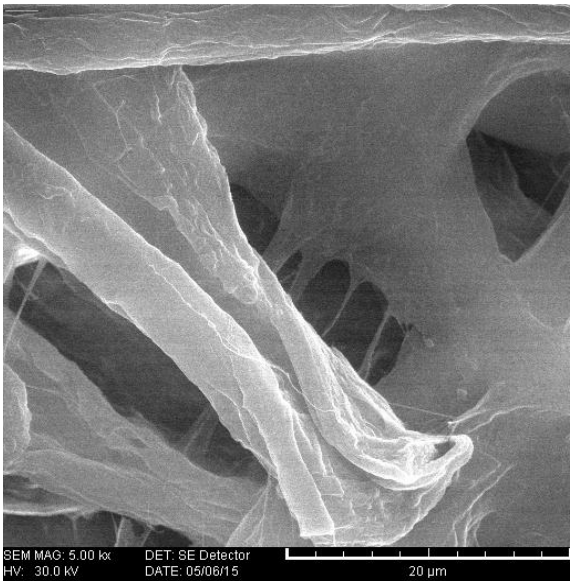
بررسی مورفولوژی سطح کاغذ توسط میکروسکوپ الکترونی

به‌منظور مطالعه تأثیر فرایند لایه به لایه بر روی ساختار سطح کاغذ و پوشش الیاف پهن‌برگ کرافت و نیز بررسی تأثیر آن بر روی قابلیت پیوندپذیری بین الیاف، ریزنگارهای الکترونی تهیه شده از سطح کاغذهای تیمارنشده و تیمارشده با فرایند لایه به لایه مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۵ و ۶

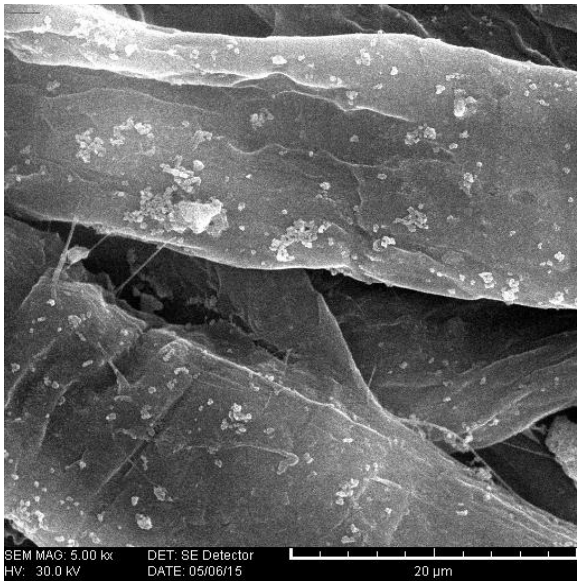
تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح کاغذهای تیمارشده با نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، پلی آکریلیک اسید و فلوئوروآلکیل‌سیلان را در مقایسه با کاغذهای تیمار نشده در دو بزرگ‌نمایی ۵۰۰ و ۵۰۰۰ برابر نشان می‌دهد.

همان‌طوری که می‌دانیم زبری یکی از مهمترین فاکتورهای دستیابی به آب‌گریزی است. شکل‌های ۵ و ۶ ناهمواری و زبری بیشتر سطح الیاف را در اثر جذب نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و پلی آکریلیک اسید در الیاف تیمارشده نشان می‌دهد که به‌وضوح با الیاف تیمار نشده قابل تمیز است. شکل ۵-الف تصویری از نمونه شاهد و بدون لایه‌نشانی را نشان می‌دهد و شکل ۵-ب تصویر تهیه شده از نمونه آزمایشی با هفت لایه-نشانی (T4A3) می‌باشد.

زبری و ناهمواری در اثر جذب نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به دو صورت در کاغذ تیمار شده قابل رؤیت است. در ابتدا زبری به‌صورت فلاک بر روی سطح کاغذ می‌نشیند، آنگاه مانند توده‌های نانوذرات اندازه بزرگ‌تری به خود گرفته و سبب آب‌گریزی سطح الیاف می‌شوند (شکل ۵). همچنین ذرات منفرد نانو بر روی یک لیف مجزا می‌نشیند و سطح لیف را به‌صورت مستقل زبر و سبب آب‌گریزی الیاف و در نتیجه کل کاغذ می‌گردد (شکل ۶). در شکل ۶ به‌خوبی مشخص است که چگونه یک فیبر به صورت مجزا نسبت به الیاف تیمار نشده زبر شده است.



الف



ب

شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی (الف) سطح کاغذ اصلاح نشده و (ب) سطح کاغذ اصلاح شده (تیمار T_4A_3) با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰ برابر

بحث

زاویه‌تماس تابعی از ناهمگنی سطحی ماده است که به‌علت تغییرات انرژی سطح و زبری سطح و به‌تبع آن به دام افتادن هوا در خلل و فرج مقدار آن تغییر می‌کند (Modaressi and Garnier, 2002; Moutinho *et al.*, 2007). معمولاً به سطوحی با قابلیت ایجاد زاویه تماس بزرگ‌تر از ۹۰ درجه، سطوح آب‌گریز و زاویه تماس بزرگ‌تر از ۱۵۰ درجه سطوح فوق‌آب‌گریز گفته می‌شود (Yuan and Lee, 2013). با این تعریف می‌توان گفت کلیه تیمارهای انجام شده در ایجاد خاصیت آب‌گریز موفق عمل کرده‌اند و دراین‌بین حتی کاغذهای دارای ترکیب فلوئوروسیلان تا مرز فوق آب‌گریزی رسیده‌اند. اخیراً Khosravani و همکاران (۲۰۱۶) از

زایکوسیل برای آب‌گریز کردن کاغذ حاصل از OCC[1] استفاده کردند. آنان نتیجه گرفتند که اعمال زایکوسیل در سطح کاغذ در مقایسه با کاربرد درونی آن موفقیت‌آمیزتر بوده، به‌طوری‌که با افزایش زاویه تماس آب و تأخیر بیشتر در کاهش زاویه تماس موجب آب‌گریزی بیشتر شده است. در تحقیقی مشابه، نشان داده شده است که افزودن نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده با تری‌متوکسی سایلیل متاکریلات سبب آب‌گریزی شده و مقدار زاویه‌تماس آب بر روی کاغذ تیمار شده از ۱۲۶/۵ تا ۱۵۲/۲ درجه متغیر گزارش شده است (Huang *et al.*, 2011). با توجه به ترکیبات مورد استفاده برای لایه‌نشانی می‌توان گفت که لایه‌های مختلف روی الیاف سلولزی با ایجاد زبری و کاهش انرژی سطح سبب آب‌گریزی در کاغذهای دست‌ساز نهایی شده‌اند.

ازآنجاکه سطح کاغذ کاملاً صاف نیست، زبری تأثیر مهمی بر زاویه تماس دارد. به‌عنوان مثال اگر زاویه تماس بزرگ‌تر از ۹۰ درجه باشد، افزایش در زبری موجب افزایش زاویه تماس خواهد شد (Lindström, 2009). همانطوری‌که در بخش نتایج ذکر شد، به‌منظور مطالعه نقش توپوگرافی سطح بر نتایج زاویه تماس و به‌تبع آن میزان آب‌گریزی، دو پارامتر سه‌بعدی زبری اندازه‌گیری شده است.

با افزایش تعداد لایه‌ها میزان تشکیل انبوهی نانوذرات نیز افزایش داشته و قله‌هایی با ارتفاع بیشتر و دره‌هایی با عمق بیشتر تشکیل شده است و همان‌طور که در اندازه‌گیری زاویه تماس مشاهده شد محبوس شدن هوا بین قله‌ها و دره‌ها، به افزایش زاویه‌تماس در لایه‌های بالاتر کمک کرده است. درواقع توسعه زبری با به دام انداختن هوا موجب آب‌گریزتر شدن سطح کاغذ شده و خود را به صورت افزایش در زاویه تماس هم نشان می‌دهد (Modaressi and Garnier, 2002).

یافته‌های حاصل از مطالعه‌ای مشابه با استفاده از روش لایه به لایه و تیمار الیاف سلولزی با پلی‌الکترولیت‌های با بار مخالف نشان داد که با این روش سطوح با زبری و خواص ترشوندگی مطلوب ایجاد می‌شود (Wagberg *et al.*, 2002).

نتایج اندازه‌گیری زبری با تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) تهیه شده از سطح الیاف لایه‌نشانی‌شده نیز به خوبی قابل تأیید است. به طور خلاصه نتیجه‌گیری زیر را می‌توان از یافته‌های این تحقیق استنباط کرد.

فرایند لایه به لایه فرایندی ساده و قابل‌اجرا در آزمایشگاه‌های معمولی، بدون دردسر و پیچیدگی خاصی، با نیازهای محدود و فناوری ساده است که امیدواری برای اصلاح الیاف خمیرکاغذ کرافت پهن‌برگ پالایش نشده را ایجاد می‌کند. نتایج این تحقیق نشان‌دهنده عملکرد مثبت فرایند لایه به لایه با پلیمر آنیونی پلی آکریلیک اسید و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در تأثیر بر ویژگی آب‌گریزی می‌باشد. اندازه‌گیری زاویه‌تماس به‌خوبی نشان داد که آب‌گریزی با افزایش تعداد لایه‌ها افزایش یافته است. همچنین نتایج نشان داد که لایه‌نشانی یک‌درمیان نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و پلی آکریلیک اسید، بدون تخریب ساختار الیاف زمینه افزایش جذب الکترواستاتیکی و در ادامه آب‌گریزی را بر روی الیاف پهن‌برگ فراهم می‌کند. همچنین با کم کردن انرژی سطحی با ترکیب فلوئوروسیلان اثر فوق آب‌گریزی مشاهده شد، به‌طوری‌که به‌دلیل کاهش انرژی‌سطحی و افزایش زاویه تماس، آب دفع شده و به‌شکل دانه‌هایی در سطح کاغذ جریان یافت. باتوجه به مطالب یادشده می‌توان بیان کرد که فرایند لایه به لایه همراه با استفاده از ترکیبات سیلانی به‌کاررفته در این تحقیق، می‌تواند روشی مناسب برای بهبود ویژگی آب‌گریزی به‌ویژه در کاغذهای بسته‌بندی باشد.

منابع مورد استفاده

-Barthlott, W., and Neinhuis, C., 1997. Hydrophobic surface allows self-cleaning: sacred lotus - asknature. purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. Planta, 202(1): 1-8.

-Goto, T.E., Sakai, A., Iost, R.M., Silva, W.C., Crespilho, F.N., Péresa, L.O., and Caseli, L, 2013. Langmuir-blodgett films based on poly(p-phenylene vinylene) and protein-stabilised palladium nanoparticles:

1- Old Corrugated Container

implications in luminescent and conducting properties. Thin Solid Films, 540: 202–207.

-Huang, L.H., Chen, K.F., Lin, C.X., Yang, R.D., and Gerhardt, R.A, 2011. Fabrication and characterization of superhydrophobic high opacity paper with titanium dioxide nanoparticles. J Mater Sci. Journal of Materials Science, 46(8): 2600-2605.

-Khosravani A., Asadollahzadeh M.T. Rahmaninia M., Baramifar N., and Azadfallah M., 2016. The effect of external and internal application of organosilicon compound on hydrophobicity of recycled OCC paper. BioResources, 11(4):8257- 8268.

-Lee, S., Youn, H.J., Sim, K.J., and Lee, H.L., 2010. Hydrophobisation of pulp fiber with multilayering of saponified rosin and PAH.International Conference on Nanotechnology for the forest Products Industry.Dept.of Forest Sciences, Seoul National University. 1-43.

-Lindström, T., 2009. Sizing, In: Paper Chemistry and Technology (Edited by Monica Ek, Göran Gellerstedt, Gunnar Henriksson), Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 10785 Berlin, pp. 276-318.

-Modaressi, H., and Garnier, G., 2002. Mechanism of Wetting and Absorption of Water Droplets on Sized Paper: Effects of Chemical and Physical Heterogeneity. Langmuir, 2002, *18* (3): 642–649.

-Moutinho, I., Figueiredo, M., and Ferreira, P., 2007. Evaluating the surface energy of laboratory-made paper sheets by contact angle measurements.TAPPI Journal, 6(6):26-32.

-Ogawa, T., Ding, B., Sone, Y., and Shiratori, S, 2007. Super-hydrophobic surfaces of layer-by-layer structured film-coated electrospun nanofibrous membranes. Nanotechnology, 18(16): 1-8.

-Otten, A., and Herminghaus, S., 2004. How plants keep dry: A physicist's point of view. Langmuir, 20(6): 2405-2408.

-Ou, R., Zhang, J., Deng, Y., and Ragauskas, A.J, 2007. Polymer clay self-assembly complexes on paper. Journal of Applied Polymer Science, 105(4): 1987-1992.

-Song, J., and Rojas, O.J., 2013. Approaching super-hydrophobicity from cellulosic materials: A Review. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 28(2): 1-23.

-Teisala, H., Tuominen, M., and Kuusipalo, J., 2014. Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications. Journal of Advanced Material Interfaces, 1(1): 1-20.

-Verplanck, N., Coffinier, Y., Thomy, V., and Boukherroub, R, 2007. Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. Invited Nano Review for Nanoscale Research Letters, 2(12): 577-596.

-Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P, 2002. Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I. Modification of paper strength. Journal of Pulp and Paper Science, 28(7): 222-228.

-Yuan, Y., and Lee, T.R., 2013. Contact angle and wetting properties, In: Surface Science Techniques (Volume 51), Bracco G. and Holst B. (eds.), Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 3-34.

Hydrophobization of paper using organosilane and titanium dioxide nanoparticles applying layer by layer method

B. Ashrafi Rad[1], M. Azadfallah[2*], F. Kolaei Moakhar[1], S. Izadyar[3] and M. Rahmaninia[4]

1- Ph.D. Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran
2*- Corresponding author, Assistant Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran, Email: adfallah@ut.ac.i
3-Assistant Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran
4- Assistant Prof., Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Mazandaran, Iran

Received: July, 2017 Accepted: Oct., 2017

Abstract

Utilization of paper as packaging material and developing technologies such as sensors on paper-based substrate are drastically dependent to control of cellulosic fiber hydrophilicity and enhancement of its hydrophobic properties. Thus, this work carried out with the aim of developing hydrophobic surface on cellulosic fiber applying layer by layer (LBL) method while keeping and enhancing the properties of paper network. The deposition was implemented by titanium dioxide nanoparticles and polyacrylic acid as cationic and anionic layer respectively on the fibers of unbleached hardwood kraft pulp and using Zycosil and fluoroalkyl silane on the last layer. The hand-sheets were then made using this modified fiber. The contact angle and roughness were measured to evaluate the effect of layers on hydrophobicity. The results indicated that roughness increased with the number of layers. The instant contact angle was also increased with the number of layers and reached approximately to 110 degrees at 7^{th} layer. The dynamic contact angles dropped with increasing the number of layers. The fluorosilane deposition as 8^{th} layer in mixture with Zycosil showed more effective on surface energy reduction. The instant contact angle of Zycosil treated paper was measured as125 degrees which dropped significantly to 48 degrees after 30 seconds. However, fluorosilane modified paper exhibited contact angle of 140 degrees at the same time. In addition, the presence of titanium dioxide nanoparticles on the surface of fiber was demonstrated by scanning electron microscopy (SEM) of paper surface.

Keywords: Layer by layer (LBL), titanium dioxide, organosilane, roughness, contact angle, hydrophobicity