

## تأثیر لایه‌های خودسامان نشاسته کاتیونی - کربوکسی متیل سلولز بر روی الیاف برگشتی خمیر نیمه‌شیمیایی سولفیت خنثی و خواص کاغذ تهیه‌شده

حمیدرضا رودی<sup>۱\*</sup>، حسیبه سعیدی<sup>۲</sup> و حسین کرمانیان<sup>۳</sup>

\*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، مازندران، ایران،

پست الکترونیک: h\_rudi@sbu.ac.ir

۲- کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، مازندران، ایران

۳- دانشیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیرآب، مازندران، ایران

تاریخ دریافت: مهر ۱۳۹۶ تاریخ پذیرش: بهمن ۱۳۹۶

### چکیده

بهبود ویژگی‌های مقاومتی کاغذهای تهیه‌شده از الیاف بازیافتی از اهداف مهم صنایع کاغذسازی است. تحقیقات اخیر نشان داد که ماندگاری بیشتر افزودنی‌های مقاومت‌دهنده از طریق جذب بی‌دری پلیمرهای با بار مخالف یکی از رویکردهای امیدوارکننده برای دستیابی بدین هدف است. در این پژوهش، تیمار الیاف حاصل از کاغذهای برگشتی نیمه‌شیمیایی سولفیت خنثی با دو پلیمر نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز آنیونی در شرایط pH~7، pH~10 و سوسپانسیون نمکی دارای ۰/۰۰۱ مولار کلرید سدیم انجام شد. سپس شاخص نگهداری آب (WRV) و پتانسیل زتای الیاف اندازه‌گیری شد. از نمونه‌های خمیر کاغذ تیمارنشده و تیمار شده کاغذهای استاندارد دست‌ساز با وزن پایه  $60 \pm 3$  گرم بر مترمربع تهیه شد. نتایج نشان داد که با جذب این دو پلیمر آب‌دوست، شاخص نگهداری آب الیاف به‌طور معنی‌داری افزایش یافت. تغییرات متناوب پتانسیل زتا تأییدکننده معکوس شدن بار سطح الیاف و جذب متوالی جفت پلیمر می‌باشد. میکروگراف‌های الکترونی SEM تهیه‌شده از نمونه‌های کاغذهای تیمارنشده و تیمار شده، تغییرات جدید ایجاد شده را در میزان سطح پیوند الیاف بر اثر جذب بیشتر این دو پلیمر مقاومت‌دهنده نشان داد. همچنین، توسعه قابل ملاحظه مقاومت‌های مکانیکی کاغذ (شاخص‌های کششی، ترکیدن و پاره شدن) موفقیت میزان جذب بالای بیوپلیمرهای استفاده‌شده را تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: الیاف برگشتی، نشاسته، خمیر نیمه‌شیمیایی سولفیت خنثی، لایه‌های خودسامان، خواص کاغذ.

### مقدمه

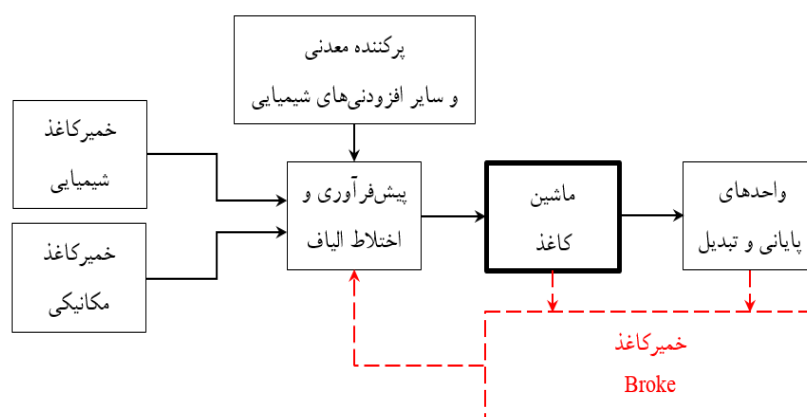
کاغذسازی، برگشت دادن الیاف آن به فرایند ساخت بدون اختلال در یکنواختی تولید و افت کیفیت خمیر و کاغذ حاصل می‌باشد (Ropponen et al., 2011). کاغذهای برگشتی را می‌توان به دو گروه کلی ۱- کاغذهای بروک تر<sup>۳</sup>؛ برگشتی از قسمت‌های ماشین شکل‌دهی ورقه کاغذ و پرس تر و ۲- کاغذ بروک خشک<sup>۴</sup>؛ برگشتی از

در کارخانه‌های مختلف خمیر و کاغذسازی بخشی از ماده اولیه سلولزی برای تهیه خمیر و کاغذ، کاغذهای برگشتی<sup>۱</sup> از خط تولید<sup>۲</sup> و یا واحدهای تبدیل می‌باشد (شکل ۱). این نوع کاغذها همیشه در فرایند ساخت و تبدیل کاغذ به وجود می‌آیند. هدف اصلی سیستم خمیر و

3- Wet broke  
4-Dry broke

1- Recovered (broke) (scrap) papers  
2- On-site mill broke

خشک‌کن، اتوزنی، پیچاننده‌ها و واحدهای عملیاتی پایانی و تبدیلی تقسیم‌بندی کرد.



شکل ۱- طرح‌واره‌ای از سیستم خمیر کاغذ برگشتی<sup>۱</sup> در ماشین کاغذ

نهایی عمدتاً کاغذهای با کیفیت دلخواه مصرف‌کنندگان از آن تولید نمی‌شود. اصلاح ساختار سطح الیاف و بهبود قابلیت پیوندیابی آنها از جمله گزارش‌های جذاب و امیدوارکننده برای فائق آمدن بر این مشکل می‌باشد. استفاده از روش‌های جذب بیشتر افزودنی‌های مقاومت‌دهنده همانند تکنیک لایه‌نشانی پلیمرهای با بار مخالف با تکنیک لایه به لایه<sup>۶</sup> به‌عنوان یک روش نوین مورد استفاده در علوم نانوفناوری امیدواری زیادی را برای اصلاح سطح الیاف و بهبود مقاومت‌های آن نشان داده است (Wagberg *et al.*, 2002; Lingstrom & Wagberg, 2008; Agarwal *et al.*, 2009). خمیرسازی، شیمی پایانه تر، پوشش‌دهی کاغذ و بازیافت کاغذ چهار بخش مهم در صنعت کاغذسازی هستند که می‌توانند از این تکنیک بهره ببرند (Youn *et al.*, 2007; Eriksson *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2006). این تکنیک در حوزه خمیر و کاغذسازی، برای افزایش مقاومت‌های الیاف بکر (Wagberg *et al.*, 2002) و الیاف بازیافتی (Rudi *et al.*, 2012) مورد استفاده قرار گرفته است. از این رو با فرض اینکه فرایند جذب پلیمری و پیوندپذیری الیاف برگشتی خمیر کاغذ نیمه‌شیمیایی سولفیت خنثی<sup>۷</sup> با چند لایه‌های

سهم و میزان استفاده از آن با توجه به اینکه از چه بخشی از خط تولید باشد، متفاوت است. به‌کارگیری کاغذهای بروک تر بسیار مقرون به‌صرفه‌تر است؛ زیرا الیاف خشک‌نشده این نوع کاغذها به‌راحتی در مخزن کوچ<sup>۲</sup> از همدیگر جداسازی می‌شوند. به‌عبارت دیگر، هر میزان که الیاف بروک از بخش‌های پایانه خشک<sup>۳</sup> باشند، به‌علت پدیده استخوانی‌شدن<sup>۴</sup> ساختار الیاف (Wistara & Young, 1999) و کاهش جذب پلیمرهای کاتیونی (Hubbe *et al.*, 2006) پیوندیابی الیاف کمتر شده، در نتیجه امکان استفاده از آن در ترکیب نهایی خمیر کاهش می‌یابد. طبیعی است که استفاده بیشتر از این الیاف ممکن است اختلالاتی را به وجود آورد. در نتیجه احتمال پارگی‌های ناگهانی<sup>۵</sup> برای ورقه کاغذ حاصل از خمیر کاغذ جدید (منظور خمیر کاغذی است که خمیر بروک با آن مخلوط شده است) بیشتر است (Ropponen *et al.*, 2011). افت کیفیت در این نوع از الیاف سبب می‌شود که سهم استفاده از این خمیرها نسبت به خمیرهای بکر در مخلوط فرنیس نهایی کم و حداکثر ۱۰ درصد باشد. به‌عبارت دیگر، با افزایش سهم الیاف برگشتی در خمیر

- 1- Broke system
- 2- Couch pit
- 3- Dry end
- 4- Hornification
- 5- Web breaks

6- Layer-by-Layer (LbL) technique  
7- Neutral sulfite semi-chemical (NSSC)

نیم درصدی بر روی اجاق الکتریکی در حمام آب گرم به آرامی گرم شد تا به دمای حدود ۹۰ درجه سانتی‌گراد برسد و پس از آن به مدت ۳۰ دقیقه در همین دما حرارت داده شد. پس از آن، نشاسته به تدریج و در دمای اتاق خنک شده و تا مدت ۲۴ ساعت استفاده شد. برای جلوگیری از تغییر غلظت نشاسته در اثر تبخیر آب در خلال پخت، دهانه بالن محتوای محلول نشاسته تا زمان خنک شدن با فویل آلومینیومی کاملاً مسدود نگه داشته شد. در هر لایه به اندازه یک درصد نشاسته کاتیونی براساس وزن خشک الیاف استفاده شده است.

#### کربوکسی متیل سلولز

کربوکسی متیل سلولز<sup>۴</sup> از مشتقات سلولز است که محلول در آب بوده و در سطح وسیعی در صنعت خمیر و کاغذسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Watanabe et al., 2004). این ماده از واکنش‌های استخلافی گروه‌های کربوکسی متیل (-COOH, CH-) با گروه‌های هیدروکسیل (-OH) به دست می‌آید. کربوکسی متیل سلولز مورد استفاده پودر سفیدرنگ با خلوص ۸۷/۸ درصد، دارای درجه استخلافی حدود ۰/۵ درصد می‌باشد. با تهیه محلول نیم درصدی آن (نیم گرم کربوکسی متیل خشک در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر)، در هر لایه به اندازه یک درصد وزن خشک الیاف استفاده شده است.

#### روش‌ها

##### تیمار الیاف خمیر کاغذ

شرایط افزودن جفت پلیمر کاتیونی و آنیونی برای تشکیل لایه‌های خودسامان در جدول ۱ ارائه شده است. برای هر مرحله لایه‌نشانی، به میزان یک درصد نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز به صورت متوالی به ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر کاغذ NSSC اضافه شد. به علت آنیونی بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه‌نشانی با

پلیمری نشاسته کاتیونی/کربوکسی متیل سلولز آنیونی افزایش می‌یابد؛ در این تحقیق اثر چند لایه‌نشانی نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز آنیونی بر ویژگی‌های خمیر کاغذ بروک NSSC و خواص پیوندپذیری الیاف آن و در نهایت تأثیر آن بر خواص مقاومتی کاغذ حاصل بررسی شد.

#### مواد و روش‌ها

##### خمیر کاغذ

خمیر کاغذ مورد نیاز در این تحقیق از مخزن خمیر کاغذهای برگشتی<sup>۱</sup> NSSC از شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. سوسپانسیون خمیر کاغذ آبدگیری و به ورقه‌های کاغذ تبدیل شده و به آزمایشگاه انتقال داده شدند. سپس کاغذها با دست به قطعات کوچک تبدیل شده، در آب شهری خیسانده و پراکنده‌سازی الیاف آن تا درجه روانی  $10 \pm 250$  میلی‌لیتر (CSF)<sup>۲</sup> بر اساس دستورالعمل استاندارد TAPPI T200 sp-01 با استفاده از دستگاه Beater L&W Valley انجام شد. آبدگیری از این خمیر کاغذ بر روی غربال ۴۰۰ مش انجام شد. خمیر کاغذ جمع‌آوری شده پس از اندازه‌گیری میزان رطوبت در کیسه‌های پلاستیکی زیپ‌دار تا ادامه آزمایش‌ها در یخچال و در دمای حدود ۵°C نگهداری شد.

##### نشاسته کاتیونی

نشاسته کاتیونی نوع چهارم استفاده شده در این تحقیق، با منبع گیاهی تاپیوکا و با نام تجاری ۲۷ ExcelCat، از شرکت صیام<sup>۳</sup> در کشور تایلند تهیه شد. براساس دستورالعمل شرکت عرضه‌کننده محصول، این نشاسته دارای دمای ژلاتینی شدن ۸۵ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. به منظور آماده‌سازی نشاسته کاتیونی، ابتدا پودر خشک آن با آب مقطر به محلول نیم‌درصدی (محلول یکنواخت نیم گرم نشاسته خشک در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر) تبدیل و بعد این محلول

1- Broke chest

2- Canadian standard freeness

3- Siam Modified Starch LTD Co.

4- Carboxyl methyl cellulose (CMC)

همانند مرحله اول انجام شد. این فرایند برای تشکیل ۵ لایه انجام گردید.

نشاسته کاتیونی انجام شد. پس از پایان زمان اختلاط ۱۰ دقیقه‌ای، محتویات ظرف بر روی الک مش ۴۰۰ آبیگری شد. در مرحله بعدی لایه‌نشانی با کربوکسیل متیل سلولز

جدول ۱- شرایط افزودن مواد شیمیایی برای تشکیل لایه‌های خودسامان کاتیونی/آنیونی

مقادیر	شرایط
~۰/۵ %	درصد خشکی خمیرکاغذ
۱ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف	میزان پلیمر مصرفی
۱۰±۳۵۰ میلی لیتر (CSF)	درجه روانی خمیرکاغذ
۷ و ۱۰	pH
۷۵۰ دوربر دقیقه	دور همزن هنگام افزودن نشاسته کاتیونی
۱۰ دقیقه	مدت زمان همزدن نشاسته کاتیونی
۷۵۰ دوربر دقیقه	دور همزن هنگام افزودن کربوکسی متیل سلولز
۱۰ دقیقه	مدت زمان همزدن کربوکسی متیل سلولز

#### اندازه‌گیری ویژگی‌ها

می‌کند. سازوکار اندازه‌گیری تا حدودی شبیه به الکتروفورسیس می‌باشد. سپس کاغذهای استاندارد دست‌ساز با وزن پایه  $۶۰ \pm ۳$  گرم بر مترمربع طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شدند. نمونه‌ها بر اساس استاندارد SCAN P-2:75 در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی ( $RH \approx 50 \pm 2\%$ ) و دمایی ( $T \approx 23 \pm 1^\circ C$ ) تا زمان آزمایش نگهداری شدند. اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ دست‌ساز بر اساس اطلاعات جدول ۲ انجام شد.

شاخص نگهداری آب<sup>۱</sup> و پتانسیل زتای الیاف خمیرکاغذ برای بررسی تأثیر تشکیل لایه‌های کاتیونی/آنیونی بر روی ساختار الیاف اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری قابلیت زتا، نمونه‌ای از الیاف پس از هر بار تیمار با نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز (هر بار لایه‌نشانی) به سلول نمونه منتقل و بر روی دستگاه Malvern Zetasizer قرار گرفت. این دستگاه که ساخت کشور فرانسه است، زتای ذرات را بر اساس پراکندگی الکتروفورتیک نور اندازه‌گیری

جدول ۲- اندازه‌گیری ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ، استانداردها و دستگاه‌های مربوطه

دستگاه	استاندارد	ویژگی
Hermle Z 366 Centrifuge	TAPPI UM- 256	شاخص نگهداری آب
Malvern ZetaSizer	-	قابلیت زتا
DRK 107 thickness tester	SCAN P-6	ضخامت
-	SCAN p-7	دانسیته ظاهری
GOTECH Tensile strength Tester	SCAN P67:93	شاخص کششی
DRK 109 Bursting Tester	TAPPI T-833 pm-98	شاخص ترکیدن
DRK 108E Tearing Tester	TAPPI T-414 om-04	شاخص پارگی

1- Water retention value (WRV)

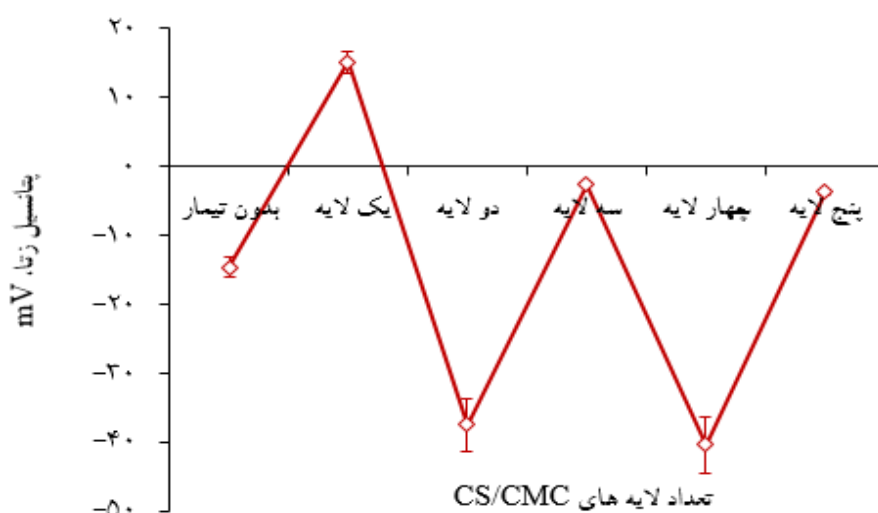
2- Cuvette (Sample cell type)

لایه اول با نشاسته کاتیونی، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت و تا زتای  $+15/1$  معکوس شده است. این تغییر پتانسیل زتا حکایت از تشکیل اولین لایه (کاتیونی) و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه‌نشانی کربوکسی متیل سلولز آنیونی و جذب ذرات پلیمر آنیونی دارد. با افزودن کربوکسی متیل سلولز پتانسیل زتا دوباره به سمت ناحیه منفی ( $-37/5$ ) تغییر کرده است که تشکیل لایه‌ای از ذرات پلیمر آنیونی بر روی سطح الیاف را تأیید می‌کند. با ادامه لایه‌نشانی جفت پلیمر، پتانسیل زتا به صورت متناوب تغییر کرده است.

همچنین با استفاده از تصاویر الکترونی تهیه‌شده به وسیله میکروسکپ الکترونی Hitachi SU 3500 از سطح کاغذ تیمارنشده و تیمار شده، تغییرات در ساختار ظاهری الیاف و شبکه کاغذ بررسی شد.

## نتایج

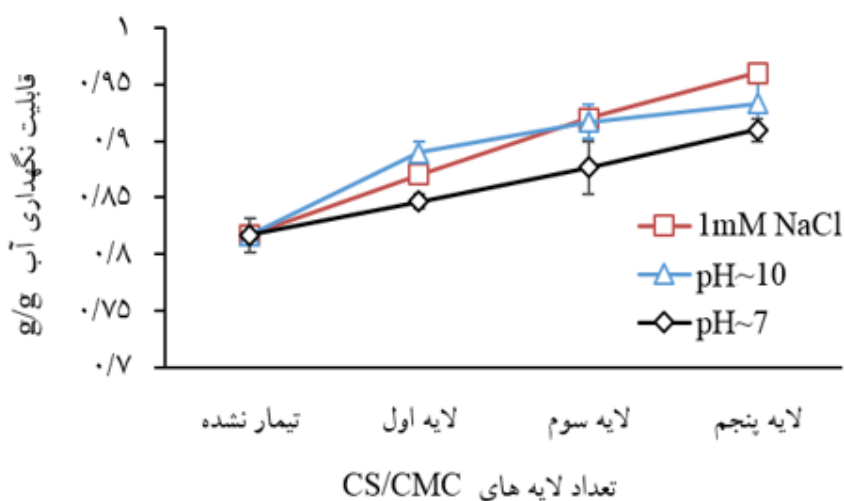
تأثیر نانو پوشش‌دهی لایه‌ای بر پتانسیل زتا همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود پتانسیل زتای الیاف تیمارنشده (خمیرکاغذ پایه) در pH خنثی، منفی و در حدود  $-14/7$  میلی‌ولت اندازه‌گیری شد. پس از لایه‌نشانی



شکل ۲- تغییرات پتانسیل زتای سطح الیاف با تشکیل لایه‌های متوالی نشاسته کاتیونی و کربوکسیل متیل سلولز

تعداد لایه‌های کاتیونی، میزان WRV الیاف توسعه بیشتری نشان می‌دهد. مقدار نگهداری آب در حالت تیمارنشده در pH خنثی حدود  $0/816 \pm 0/01$  گرم بر گرم اندازه‌گیری شد؛ و با تیمار بیشتر الیاف، مقدار WRV الیاف در لایه پنجم به  $0/91 \pm 0/01$  گرم بر گرم اندازه‌گیری شد. مقدار WRV در شرایط  $pH \sim 10$  در لایه پنجم به  $0/93 \pm 0/01$  گرم بر گرم و در شرایط نمکی  $0/001$  مولار NaCl به شاخص نگهداری آب حدود  $0/96 \pm 0/01$  گرم بر گرم رسیده است.

تأثیر نانو پوشش‌دهی لایه‌ای بر شاخص نگهداری آب مقدار نگهداری آب شاخص مهمی برای اندازه‌گیری میزان واکنش‌دهی الیاف در فرایند خمیرسازی است و در صنعت بازیافت نیز از اهمیت خاصی برخوردار است؛ زیرا مقدار ماندگاری آب ظرفیت تورم درونی الیاف و نگهداشت مولکول‌های آب را در ساختار دیواره الیاف نشان می‌دهد (Mosbye et al., 2001). همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود در pH خنثی WRV الیاف در لایه اول نسبت به حالت پایه (الیاف تیمارنشده) افزایش یافته است و با افزایش

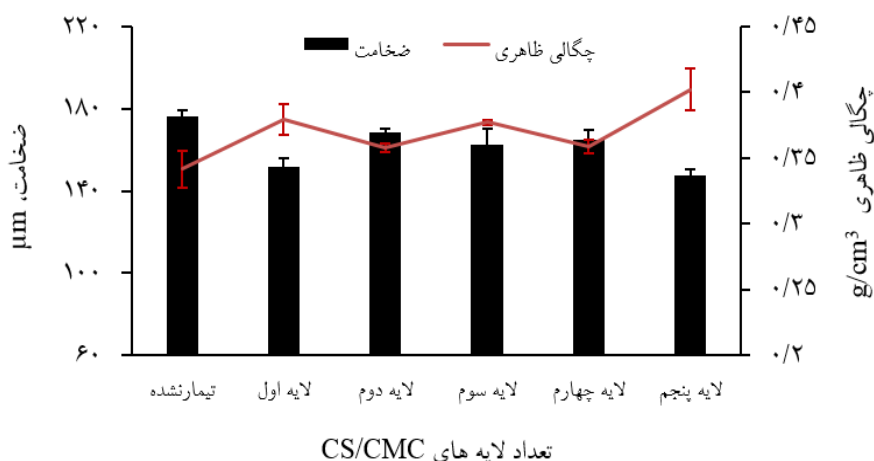


شکل ۳- تغییرات قابلیت نگهداری آب در الیاف تیمار شده با لایه‌نشانی متوالی نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز آنیونی

کاهش یافته است. در نتیجه کاهش ضخامت در گراماز ثابت، دانسیته ظاهری افزایش یافته است. ضخامت کاغذ در کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی NSSC تیمار نشده از مقدار ۱۷۶ میکرون به ضخامت حدود ۱۴۷ میکرون در کاغذ تیمار شده با پنج لایه کاهش معنی دار داشته است. به علاوه، دانسیته ظاهری از حدود ۰/۳۴۰ گرم بر سانتی متر مکعب در نمونه کاغذ شاهد به حدود ۰/۳۸۵ گرم بر سانتی متر مکعب در کاغذ تیمار شده افزایش یافته است.

تأثیر نانو پوشش دهی لایه‌ای بر ضخامت و چگالی (دانسیته) ظاهری کاغذ

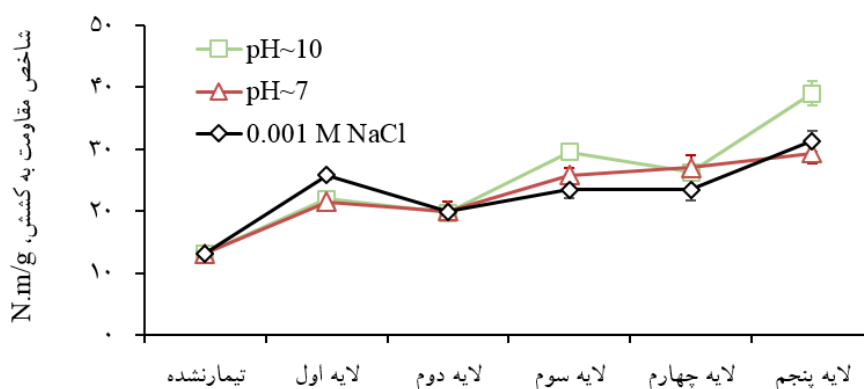
شکل ۴ تغییرات ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذهای ساخته شده از نمونه شاهد (تیمار نشده) و نمونه‌های تیمار شده با نانو پوشش دهی لایه‌ای را در شرایط pH~10 نشان می‌دهد. ضمن اینکه در نمودار تغییرات این دو ویژگی در شرایط دیگر نیز روند مشابهی ملاحظه شده است. به طور کلی با افزایش تعداد لایه‌های CS/CMC تشکیل شده و در نهایت با تشکیل پنج لایه، ضخامت



شکل ۴- تغییرات چگالی ظاهری و ضخامت کاغذ با لایه‌نشانی متوالی نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز آنیونی (pH~10)

در نمونه‌های کاغذ تیمار شده ملاحظه شده است. به طوری که در حالت  $\text{pH} \sim 7$  بیشترین میزان شاخص کششی در لایه پنجم حدود  $29/35 \text{ N.m/g}$  می‌باشد که نسبت به حالت پایه یعنی شاخص کششی تقریباً  $13/12 \text{ N.m/g}$  حدود ۱۲۴ درصد افزایش داشته است. بیشترین مقدار این مقاومت در شرایط  $\text{pH} \sim 10$  و در لایه پنجم حداکثر  $39/01 \text{ N.m/g}$  اندازه‌گیری شد.

تأثیر نانو پوشش دهی لایه‌ای بر شاخص مقاومت کششی مقادیر شاخص مقاومت کششی کاغذهای تولید شده از برگشت به تولید کاغذ NSSC نمونه تیمار نشده و تیمار شده تا پنج لایه CS/CMC در شکل ۵ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود به طور کلی در هر شرایط مورد بررسی در این تحقیق ( $\text{pH} \sim 7$ ،  $\text{pH} \sim 10$  و سوسپانسیون با هدایت الکتریکی  $0/001$  مولار کلرید سدیم)، با افزایش تعداد لایه‌های CS/CMC بهبود مقاومت کششی چشمگیری



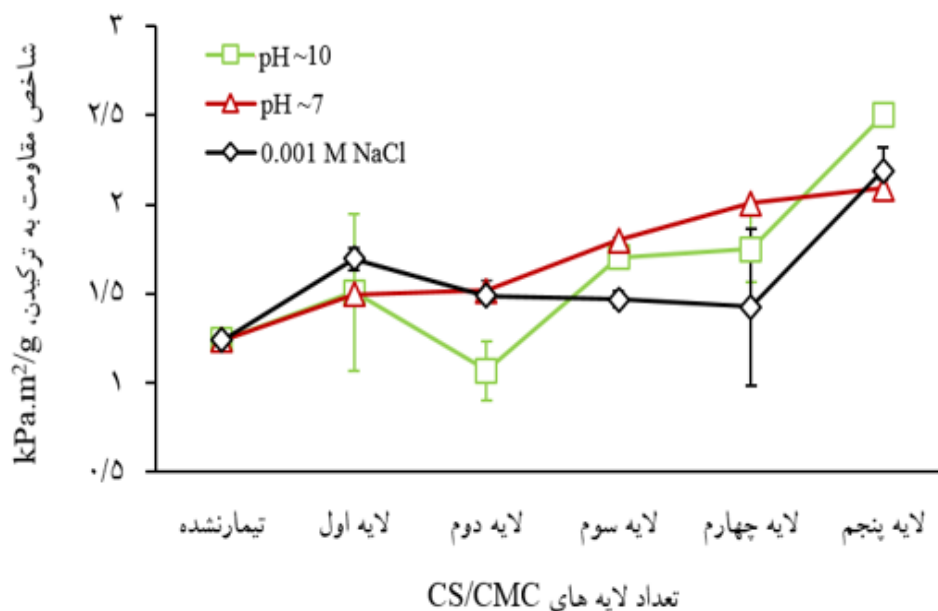
شکل ۵- تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ با لایه‌نشانی متوالی نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز آنیونی

به صورت افزایشی-کاهشی بوده است. در نهایت در بالاترین مقدار، شاخص ترکیدن در نمونه کاغذ شاهد از حدود  $1/34 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$  به  $2/50 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$  (در شرایط  $\text{pH} \sim 10$ )، رشد حدود ۷۳ درصدی داشته است.

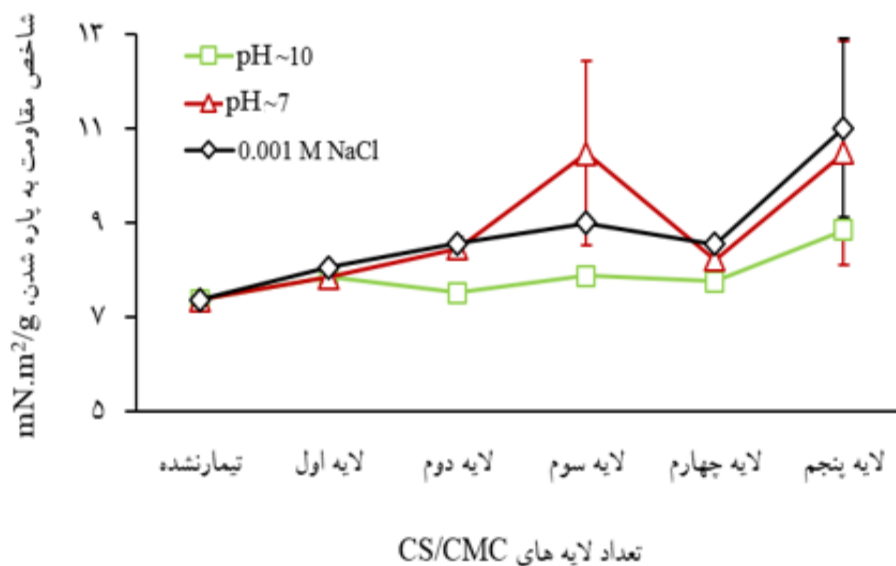
تأثیر نانو پوشش دهی لایه‌ای بر شاخص مقاومت به پاره شدن همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود با افزودن متوالی محلول جفت پلیمر نشاسته کاتیونی و CMC به سوسپانسیون الیاف برگشتی NSSC، شاخص مقاومت به پاره شدن افزایش یافته است و این تغییر تا حدود زیادی متأثر از شرایط جذب پلیمرها بوده است. شاخص مقاومت به پاره شدن در نمونه کاغذ تیمار نشده  $7/37 \text{ mN.m}^2/\text{g}$  اندازه‌گیری شده است، در شرایطی که

تأثیر نانو پوشش دهی لایه‌ای بر شاخص ترکیدن به طور کلی از آزمون ترکیدن فرآورده‌های کاغذی به عنوان شاخص کلی و ساده از میزان مقاومت و سفتی آن استفاده می‌شود. مقاومت به کشش و ترکیدن رابطه تنگاتنگی با یکدیگر دارند. در هر دوی این آزمون‌ها می‌توان میزان و قدرت اتصال بین الیاف را با یکدیگر به خوبی ارزیابی کرد (McKee, 1971). همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود تشکیل لایه‌های نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز، شاخص ترکیدن کاغذهای برگشتی NSSC را به شدت افزایش داده است. این افزایش در شرایط تیمار  $\text{pH} \sim 7$  حالت خطی بوده است؛ اما توسعه این مقاومت در کاغذهای تیمار شده در شرایط  $\text{pH} \sim 10$  و محیط نمکی دارای  $0/001$  مولار کلرید سدیم

سوسپانسیون خمیر کاغذ نمکی بوده است (۰/۰۰۱ مولار کلرید سدیم) و تشکیل لایه‌های CS/CMC شاخص پارگی کاغذ را تا مقدار ۱۱/۰۱  $\text{mN.m}^2/\text{g}$  افزایش داده است.



شکل ۶- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ با لایه‌نشانی متوالی نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز آنیونی

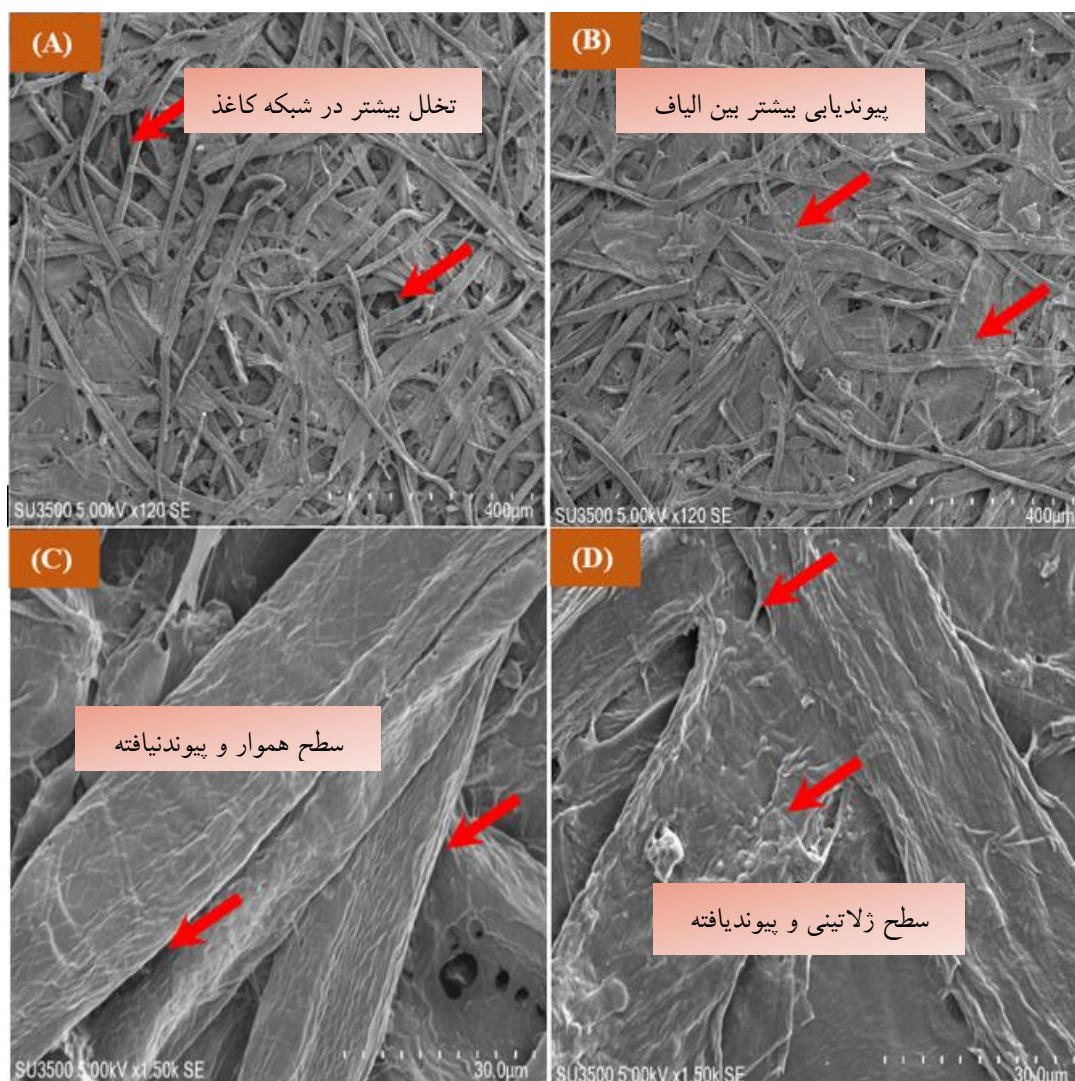


شکل ۷- تغییرات شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذ با لایه‌نشانی متوالی نشاسته کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز آنیونی



تیمار شده، چسبناک شدن سطوح مجاور هم الیاف در اثر جذب بیشتر نشاسته کاتیونی بیانگر این است که این الیاف با الیاف و شبکه کاغذ تیمار نشده ساختاری کاملاً متفاوت دارند. نمونه‌های کاغذ تیمار شده به علت پیوندیابی بیشتر و بافت متراکم‌تر، خلل و فرج کمتری داشته که منجر به کاغذهایی با مقاومت‌های بالاتری شده است.

بنابراین می‌توان انتظار داشت که با تشکیل لایه‌های CS/CMC، ساختار سطح الیاف و بافت شبکه کاغذ در دو حالت تیمار نشده و تیمار شده با همدیگر تفاوت‌هایی داشته باشند. همان‌طور که در شکل ۸ ارائه شده است تصاویر تهیه شده از سطح الیاف برگشتی تیمار نشده و تیمار شده و نیز ساختار شبکه کاغذ حکایت از وجود تفاوت‌های بارز بین آنها دارد. ژلاتینی و ناهمواری‌های بیشتر سطح الیاف



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی ۱۲۰ و ۱۵۰۰ در نمونه‌های کاغذ ( $60 \pm 3 \text{ g/m}^2$ ) تهیه شده از: الیاف برگشتی خمیر کاغذ NSSC تیمار نشده (A & C)، الیاف برگشتی خمیر کاغذ NSSC تیمار شده با لایه‌نشانی متوالی نشاسته‌های کاتیونی-کربوکسی متیل سلولز (B & D)

## بحث

موجب معکوس شدن فشار اسمزی می‌شود. بدیهی است اختلاف فشار ایجاد شده باعث کشیدن آب بیشتر به داخل دیواره و افزایش تورم الیاف و در نتیجه افزایش قابلیت پیوند می‌شود (Ferhia *et al.*, 2014). گزارش شده است که یکی از روش‌های متداول برای تعیین قابلیت تورم الیاف سلولزی، استفاده از شاخص نگهداری آب می‌باشد، در نتیجه الیاف با WRV بیشتر، انعطاف‌پذیری بیشتری خواهند داشت (Mosbye *et al.*, 2001). تورم دیواره سلولی تا زمانی که نیروی مکشی آب باقیمانده در دیواره سلول، اختلاف فشار اسمزی را به تعادل برساند، ادامه پیدا می‌کند. چون عامل محرک در فرایند لایه به لایه برای اصلاح خواص الیاف سلولزی، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی / آنیونی پلیمر و سطح یونیزه الیاف می‌باشد (Xing *et al.*, 2007). بنابراین افزایش یونیزه شدن گروه‌های عاملی سطح و دیواره الیاف در شرایط قلیایی و پیکربندی مؤثرتر و کمتر توسعه‌یافته مولکول‌های نشاسته (Vermohlen *et al.*, 2000) از یکسو و اندازه مؤثر مولکول‌ها از طریق جمع‌شدگی زنجیره پلیمری<sup>۳</sup> (Wang & Hubbe, 2002) در شرایط نمکی از سوی دیگر، شرایط را برای جذب بهبود می‌دهد (Wang & Martin, 2002; Hubbe, 2002; Ryu *et al.*, 2007). از این‌رو میزان WRV در این شرایط بیشتر اندازه‌گیری شده است. به‌طورکلی، با تشکیل لایه‌های CS/CMC و جذب بالاتر نشاسته کاتیونی شاخص WRV الیاف افزایش یافته و این امر موجب توسعه قابلیت تورم دیواره الیاف و انعطاف‌پذیری آن شده است. این امر باعث شکل‌پذیری بهتر آنها شده و سطح تماس را در الیاف افزایش می‌دهد، در نتیجه تشکیل تعداد بیشتر پیوندهای بین لیفی، مقاومت‌های کاغذ افزایش می‌یابد (Wagberg *et al.*, 2002; Eriksson *et al.*, 2005).

چگالی ظاهری کاغذ از جمله خواص فیزیکی پایه‌ای کاغذ است که سایر خواص فیزیکی و مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. چگالی ظاهری کاغذ به‌صورت نسبت وزن

اصولاً یکی از اهداف تکنیک نانو پوشش‌دهی لایه‌ای، اصلاح ویژگی الکتروشیمیایی سطح الیاف است (Ryu *et al.*, 2003; Decher & Schlenoff, 2007)؛ زیرا بار سطح الیاف (به‌طور غیرمستقیم) تأثیر زیادی بر روی مقاومت نهایی کاغذ دارد (Blomstedt, 2007). اندازه‌گیری پتانسیل زتا علاوه بر اینکه برای شناسایی بار سطح الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ در سیستم لایه‌نشانی، می‌تواند به‌عنوان یک ابزار مهم برای حصول اطمینان از تشکیل لایه کاتیونی یا آنیونی به‌کار رود. هنگامی که ذرات کاتیونی یا آنیونی یک پلیمر جذب سطح می‌شود در صورتی مقدار جذب آن به حد نقطه خنثی‌سازی یا اشباع بار سطح برسد، سبب معکوس شدن بار الکتریکی سطح می‌شود (Stegg *et al.*, 1992). تحقیقات اولیه در مورد سازوکار تشکیل چندلایه‌ها، معکوس شدن بار الکتریکی سطح را شرط لازم برای تشکیل لایه‌ها عنوان نمودند. برخی دیگر معکوس شدن بار در هر مرحله را اساس تشکیل چندلایه‌ها می‌دانند (Xing *et al.*, 2007). در این تحقیق با اندازه‌گیری پتانسیل زتا و ارزیابی تغییرات بار الکتریکی سطح الیاف در اثر لایه نشانی‌های متوالی، جذب و تشکیل لایه‌های متوالی نشاسته کاتیونی و کربوکسی‌متیل سلولز به اثبات رسیده است. به‌علاوه، پژوهش‌ها نشان می‌دهند که جذب لایه اول به‌صورت جزیره‌ای<sup>۱</sup> می‌باشد و با لایه نشانی‌های بعدی به‌علت پل زدن بین جزیره‌ها و پدیده خود اصلاحی<sup>۲</sup> فرایند لایه‌نشانی، جذب ذرات پلیمری افزایش می‌یابد (Decher, 1997). از این‌رو عنوان شده است که با استفاده از روش لایه‌نشانی، امکان جذب پلیمر (مانند نشاسته کاتیونی) به‌مراتب بیشتر از افزودن یک مرحله‌ای آن وجود دارد (Wagberg *et al.*, 2002; Eriksson *et al.*, 2005).

با افزایش جذب نشاسته کاتیونی در سیستم لایه‌نشانی، یون‌های آزاد سطح و به‌مقدار کمتر در داخل دیواره سلولی الیاف افزایش می‌یابد. این یون‌های آزاد در دیواره سلولی

1- Island like adsorption  
2- Self-healing

3- Coil up

برگشتی NSSC با اندازه‌گیری پتانسیل زتا به اثبات رسید. تغییرات شاخص WRV به‌ویژه در شرایط قلیایی و نمکی جذب بیشتر ذرات پلیمری را تأیید کرد. در این شرایط گروه‌های مختلف در ساختار الیاف بیشتر یونیزه شده و مقدار جذب پلیمرها افزایش می‌یابد. تصاویر SEM آغشتگی سطح الیاف و تراکم بیشتر شبکه فیبری الیاف را نشان داد. به‌طور کلی، ارزیابی نتایج ویژگی‌های مکانیکی کاغذهای تهیه‌شده از الیاف تیمارشده با روش نانو پوشش‌دهی لایه‌ای با جفت پلیمر نشاسته کاتیونی و CMC حکایت از آن دارد که می‌توان کاغذهایی با خواص مقاومتی بالا از الیاف برگشتی NSSC ساخت و یا درصد سهم به‌کارگیری از آن را در ترکیب نهایی خمیرکاغذ کارخانه افزایش داد.

#### منابع مورد استفاده

- Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B.S., 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): 215602-215602.
- Blomstedt, M., 2007. Modification of cellulosic fibers by carboxymethyl cellulose effects on fiber and sheet properties. Dissertation for the degree of Doctor of Science. Helsinki University of Technology Department of Forest Products Technology. Espoo, 2: 7-17.
- Decher, G. and Schlenoff, J., 2002. *Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
- Decher, G., 1997. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277: 1232-1237.
- Eriksson, M., Notley, M.S. 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., Pettersson, G. and Wagberg, L., 2005. Application of polymeric multilayers of starch onto wood fibers to enhance strength properties of paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 20(3): 270-276.
- Ferhiah, F., Dasb, S., Moussaoui, Y., Elalouia, E. and

پایه به ضخامت آن محاسبه می‌شود. در یک ضخامت یکسان، با افزایش وزن پایه، چگالی ظاهری افزایش می‌یابد (افزایش ماندگاری اجزاء خمیرکاغذ) و یا در وزن پایه ثابت، ضخامت نمونه‌ها کم می‌شود (استفاده از افزودنی‌های مقاومت‌دهنده) و یا اینکه افزایش وزن پایه و کاهش ضخامت هر دو رخ دهد. به‌طور کلی با افزایش آبدوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی الکترولیت‌های آبدوست (همچون نشاسته کاتیونی) روی می‌دهد، ضخامت کاغذ کاهش و چگالی ظاهری آن در گراماژ ثابت افزایش می‌یابد (Hubbe, 2007).

در نهایت اینکه در تیمارهای شیمیایی همانند سیستم لایه‌نشانی-بعکس تیمارهای مکانیکی مانند پالایش-دو پارامتر طول الیاف و مقاومت ذاتی آن تغییری قابل ملاحظه‌ای ایجاد نمی‌کنند و توسعه پیوند بین الیاف بیشتر به‌علت اصلاح شیمیایی سطح الیاف می‌باشد (Ryu *et al.*, 2007). در نتیجه باعث افزایش شاخص‌های مقاومتی کشش، ترکیدن و پاره شدن کاغذ می‌شود. نکته مهم دیگر اینکه هرچه شرایط برای اصلاح شیمیایی مؤثرتر باشد بازدهی بهبود مقاومت‌ها بیشتر خواهد بود. از این رو در شرایط قلیایی (pH~۱۰)، به‌علت توسعه فعالیت گروه‌های عاملی از طریق یونیزه‌شدن و در نتیجه اصلاح بیشتر سطح الیاف در سیستم لایه‌نشانی، میزان جذب ذرات پلیمری مقاومت‌دهنده افزایش یافته و مقاومت‌های کششی و ترکیدن بیشتری در کاغذ نهایی قابل‌دستیابی خواهد بود.

#### نتیجه‌گیری

در این تحقیق یک روش جدید برای اصلاح سطح الیاف برگشتی نیمه‌شیمیایی سولفیت خنثی مورد استفاده قرار گرفت. بدین ترتیب که الیاف به‌صورت متوالی با محلول‌های نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز تیمار شده تا لایه‌های پلیمری بر روی سطح الیاف تشکیل شوند. گزارش‌ها حکایت از آن دارد که با این روش میزان جذب ذرات پلیمرها افزایش می‌یابد. بررسی امکان تشکیل لایه‌های نشاسته کاتیونی و کربوکسی متیل سلولز روی سطح الیاف

- Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of KTAPPI*, 40: 59-65.
- Steeg, H.G.M., Cohen Stuart, M.A., de Keizer, A. and Bijsterbosch, B.H. 1992. Polyelectrolyte adsorption: A subtle balance of forces. *Langmuir*, 8(10): 2538-2546.
- Vermohlen, K., Lewandowski, H., Narres., H.D. and Schwuger M.J. 2000. Adsorption of Polyelectrolytes onto oxides- the influence of ionic strength, molar mass, and  $Ca^{2+}$  ions. 2000. *Colloids surf. A- Physicochem. Eng. Aspects*, 163(1): 45-53.
- 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: 222-228.
- 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(10): 347-353.
- Watanabe, M., Gondo, T. and Kitao, A.O., 2004. Advanced wet-end system with carboxymethyl cellulose. *TAPPI Journal*, 3(5): 15-19.
- Wistara, N. and Young, R.A., 1999. Properties and treatment of pulps from recycled paper. Part I. Physical and chemical properties of pulps. *Cellulose*, 6: 291-324.
- Xing, Q., Sandeep, R.E. and Lvov, Y.M., 2007. Cellulose Fiber-Enzyme Composites Fabricated through Layer-by-Layer Nanoassembly. *Biomacromolecules*, 8: 1987-1991.
- Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J. and Kwon, H.S., 2007. Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. *Journal of KTAPPI*, 40(3): 15-22.
- Yanez, J., 2014. Paper from *Stipagrostis pungens*. *Industrial Crops and Products*, 59:109–114.
- Hubbe, M.A., 2007. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents– A review. *BioResources*, 1(2): 281-318.
- Hubbe, M.A., Rojas, O.J. and Venditti, R.A., 2006. Control of tacky deposits on paper machines – A review. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 21(2): 154-171.
- Lingstrom, R. and Wagberg, L., 2008. Polyelectrolyte multilayers on wood fibers: Influence of molecular weight on layer properties and mechanical properties of papers from treated fibers. *Journal of colloid and interface science*, 328(2): 233-242.
- Lu, Z., Eadula, S., Zheng, Z., Xu, K., Grozdits, G. and Lvov, Y., 2007. Layer-by-Layer nanoparticle. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(5): 552-557.
- McKee, R.C., 1971. Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. *Paper trade journal*, 155: 34-40.
- Mosbye, J., Moe, S. and Laine, J., 2001. The charge of fines originating from different parts of the fiber wall, *Proceedings of 11th Intern. Symp. Wood Pulp. Chem*, 2: 169-172.
- Ropponen, A., Ritala, R. and Pistikopoulos, E.N., 2011. Optimization issues of the broke management system in papermaking. *Computers and Chemical Engineering*, 35: 2510-2520.
- Rudi, H., Hamzeh, Y., Ebrahimi, G., Behrooz, R. and Nazhad, M.M., 2012. Influence of pH and conductivity on properties of paper made of polyelectrolyte multilayered recycled fibers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 51(34): 11054–11058.
- Ryu, J.H., Lee, S., Chin, S.M. and Youn, H.J., 2007.

## Effect of cationic starch- CMC self-assembly layers on recovered fibers of neutral sulfite semi-chemical pulp and resultant paper properties

H. Rudi<sup>1\*</sup>, H. Saeedi<sup>2</sup> and H. Kermanian<sup>3</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., graduated, Department of Biorefinery Engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

3-Associate Prof., Department of Biorefinery Engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Received: Oct., 2017

Accepted: Jan., 2018

### Abstract

Improvement of the strength properties of papers made from recycled fibers is one of the important aims in papermaking industries. Current research revealed that higher retention of strength inducing additives through alternative absorption of polymers having opposite charge is one of the promising approaches to obtain such purpose. In this study, treatment of fibers prepared from neutral sulfite semi-chemical papers with cationic starch and anionic CMC was conducted in pH~7, pH~10 and 0.001 M NaCl suspension. Then, water retention value (WRV) and zeta potential of fiber suspension was measured. Standard hand sheets with  $60\pm 3$  g/m<sup>2</sup> basis weight were made from untreated and treated pulps. The results have shown that WRV was significantly increased by absorbing of these two water-absorbing polymers. Consecutive changes of zeta potential confirmed charge reversion of fibers surface and sequential absorption of couple polymers. Scanning electron micrographs prepared from the samples of untreated and treated papers presented new changes in the degree of fibers bond area due to the larger absorption of these two reinforcement polymers. Moreover, considerable development in paper mechanical characteristics (tensile, burst and tear indices) proved the success of high absorption of applied bio-polymers.

**Keywords:** Broke fibers, starch, neutral sulfite semi-chemical pulp, self-assembly layers, paper properties.