

تأثیر لایه‌های خودسامان کایتوزان - نانوسیلیکا بر روی الیاف لینتر پنبه و خواص کاغذ تهیه‌شده از آن

چکیده

با فن لایه به لایه می‌توان خصوصیات سطحی الیاف سلولزی را اصلاح نمود. یکی از منابع سلولزی مهم غیرچوبی و صنعتی در دنیا، الیاف پنبه است. الیاف لینتر پنبه نیز به‌عنوان یکی از فرآورده‌های جانبی مهم به همراه الیاف پنبه تولید می‌شوند که یکی از منابع مهم الیاف سلولزی است که در صنعت کاغذسازی جهت تولید کاغذ بادوام مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این تحقیق تأثیر جذب متناوب لایه‌های کایتوزان کاتیونی و نانوسیلیکای آنیونی بر روند اصلاح سطح الیاف لینتر پنبه مورد بررسی قرار گرفت. جذب مواد بر سطح الیاف سلولزی از طریق تیتراسیون الکترولیت تحلیل شد. آزمایش‌ها در تشکیل لایه کاتیونی در $pH \approx 3-4$ و در تشکیل لایه آنیونی در $pH \approx 9-10$ با سرعت هم‌زدن 750 دور بر دقیقه و زمان لایه‌نشانی 15 دقیقه برای تشکیل یک تا سه لایه انجام شد. کاغذهای دست‌ساز با گرماژ 60 گرم بر مترمربع با استفاده از الیاف خمیر عمل‌آوری شده به روش چندلایه با کایتوزان و نانوسیلیکا تهیه گردید و خواص ساختاری و قابلیت پیوندپذیری آن ارزیابی گردید. قابلیت پیوندپذیری الیاف با تشکیل لایه‌های پلیمری در سطح الیاف، بهبود یافته که تغییرات حاصله در سطوح الیاف با استفاده از تصویربرداری الیاف با میکروسکوپ الکترونی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که در اثر عمل‌آوری‌های انجام‌شده، چگالی ظاهری کاغذ و هم‌چنین قابلیت پیوندپذیری الیاف به‌واسطه افزایش جاذبه الکترواستاتیکی بین پلی کاتیون و آنیون موجود در سطح الیاف بهبود یافته است. چگالی ظاهری در کاغذ به‌طور معنی‌داری نسبت به خمیر عمل‌آوری نشده افزایش یافته است. به‌طوری‌که شاخص مقاومت به کشش کاغذ با لایه‌نشانی سه لایه نسبت به خمیر عمل‌آوری نشده تقریباً 16 درصد افزایش یافته است. ضریب شکل‌گیری کاغذ بعد از تشکیل چندلایه‌های پلیمری به‌آرامی کاهش یافته است.

واژگان کلیدی: روش لایه به لایه، الیاف لینتر پنبه، کایتوزان، نانوسیلیکا، شاخص کشش.

صبرینه محسنی توکلی^{*۱}
حسین رسالتی^۲
الیاس افرا^۳
رضا ایمانی^۴
هنریکی لیما تاین^۵

^۱ دانش‌آموخته دکتری، ^۳ استادیار گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران

^۲ استاد گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

^۴ استادیار گروه خمیر و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

^۵ استاد گروه مهندسی فیبر و نانوذرات، دانشگاه اولئو، فندلاند

*مسئول مکاتبات:

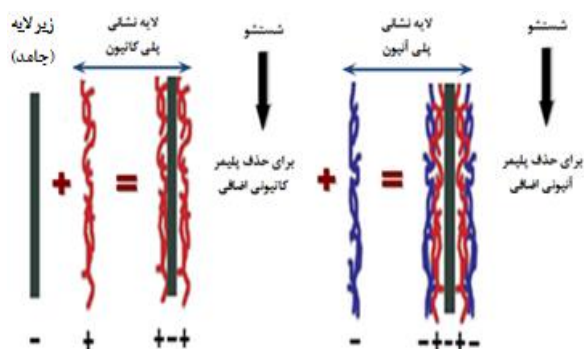
sabrina_tavakkoli2000@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۰۶/۰۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۰۳/۳۱

مقدمه

بعدی استفاده می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱- طرح کلی روش LbL با لایه گذاری یک دو لایه کاتیونی- آنیونی بر سطح ماده جامد [۳]

جذب پلیمرهای آنیونی بر اساس جاذبه الکترواستاتیکی افزایش می‌یابد و از این رو، در صورت استفاده از پلیمر مقاومت دهنده، در سیستم پلیمری دو تایی منجر به بهبود بیشتر مقاومت کاغذ نسبت به سیستم تک پلیمری می‌شود [۸]. محققین در تحقیقی دریافتند که مقاومت کششی در کاغذهای تیمار شده با جفت لایه کایتوزان و نانوسیلیکا روند افزایشی داشت [۹]. یکی از منابع سلولزی مهم غیر چوبی و صنعتی در دنیا، الیاف پنبه است که ماده فیبری مناسب جهت ساخت کاغذهای اوراق بهداشتی و بادوام به شمار می‌رود. در سال‌های اخیر با توجه به افزایش قیمت جهانی الیاف پنبه، پیرامون تغییر ترکیب نهایی این کاغذها و جایگزینی بخشی از ماده اولیه الیاف پنبه با الیاف لینتر پنبه بررسی‌هایی انجام شد. لینتر پنبه به‌عنوان یکی از فرآورده‌های مهم محصولات کشاورزی، به‌صورت جانبی همراه الیاف پنبه تولید شده و در صنایع سلولزی و شیمیایی کاربرد فراوان دارد [۱۰]. از طرفی با پالایش خمیرهای محتوی آلفا سلولز زیاد مانند خمیر رنگ‌بری شده لینتر پنبه، پیوند بین الیاف بسیار اندک توسعه می‌یابد و با ایجاد نرمه و کوتاه شدن طول الیاف، کاغذ حاصله دارای مقاومت‌های بسیار کمتری است [۱۱]. نظر به این که تاکنون کارایی روش لایه‌نشانی لایه به لایه روی خمیر لینتر رنگ‌بری شده (آلفا سلولز) بررسی نشده است،

خواص مقاومتی کاغذ تا حد زیادی وابسته به پیوندهای بین الیاف است. از جمله روش‌های متداول جهت توسعه پیوند بین الیاف و در نتیجه افزایش سطح تماس بین آن‌ها پالایش است که اغلب تأثیر قابل توجهی در افزایش اکثر مقاومت‌های کاغذ دارد [۱]. پالایش با تغییراتی که در ساختار الیاف ایجاد می‌کند، باعث افزایش پیوندپذیری آن می‌شود اما به علت افزایش درصد نرمه‌های الیاف، قابلیت آگیری از سوسپانسیون خمیر الیاف را کاهش می‌دهد [۲]. برای کاهش تأثیرات منفی پالایش مدت‌هاست که تیمارهای شیمیایی از جمله کاربرد افزودنی‌های شیمیایی مقاومت دهنده مورد استفاده قرار می‌گیرد. هرچه مقدار بیشتری از ترکیبات افزایش دهنده مقاومت خشک کاغذ بر روی الیاف ماندگار شود، مقاومت‌های کاغذ به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد [۳]. کاغذسازان از افزودنی‌های متعددی به منظور افزایش کارایی در محصول نهایی و بهبود خواص مقاومتی و افزایش عملکرد در فرآیند ساخت محصول استفاده می‌کنند. در این رابطه یک چالش مطرح، به حداکثر رساندن راندمان عملیات کاغذسازی و افزایش مصرف افزودنی‌های زیست‌تخریب‌پذیر است. این دسته از ترکیبات بر پایه ماکرومولکول‌های زیست پلیمر بوده که اساساً از پلی‌ساکاریدها مانند نشاسته و مشتقات سلولز و کایتوزان به دست می‌آیند [۴]. از طرف دیگر، نانوذره سیلیکا جزء اولین مواد نانویی است که در ترکیب با پلی کاتیون‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است و در حال حاضر نیز جهت بهبود خواص مختلف به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۵]. از اثرات مثبت کاربرد نانوذره سیلیکا در فرآیند کاغذسازی، کمک به ماندگاری الیاف نرمه از طریق ایجاد لخته^۱ و همچنین افزایش نفوذپذیری است [۵]. در این راستا، گزارش‌ها اخیر حاکی از آن است که می‌توان مقاومت‌های الیاف سلولزی را با فن لایه به لایه (LbL)^۲ به‌طور قابل توجهی افزایش داد [۶]. مهم‌ترین تفاوت استفاده از مواد افزودنی به روش LbL با سایر مکانیسم‌ها در این است که در روش خود تجمعی^۳ LbL می‌توان به تعداد نامحدودی لایه بر روی یک بستر رسوب داد که سبب اصلاح سطح عملکرد بهتر ماده مورد نظر خواهد شد [۷]. پس از هر مرحله تیمار، مرحله شستشو^۴، برای حذف پلی الکترولیت‌های اضافی و افزایش کارایی لایه‌نشانی در مراحل

1- Flock

2- Layer-by-Layer

3- Self-assembly Layer-by-layer Technique

4- Rinsing (Washing) step

از آب یونزدایی شده^۵ استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها این تحقیق در آزمایشگاه نانوذرات و مهندسی دانشگاه اولسو فنلاند^۶ انجام شد.

روش‌ها

تعیین چگالی بار^۷

به منظور تعیین چگالی بار الیاف خمیر اولیه، میزان گروه‌های کربوکسیلیک موجود در خمیر اولیه به روش اندازه‌گیری بار کلی الیاف از طریق تیتراسیون رسانایی^۸ بر اساس استاندارد SCAN CM 65:02 اندازه‌گیری شد. آنالیزهای کمی بار الکتریکی پلی‌الکترولیت‌ها و ذرات موجود در محلول، بر اساس اصل پتانسیل جریانی^۹ با دستگاه pH Muteck^{۱۰} ساخت کشور آلمان اندازه‌گیری شد. محلول‌های استاندارد PDADMAC^{۱۱} و PESNa^{۱۲} ۰/۰۱ نرمال از شرکت آلدریچ خریداری و جهت اندازه‌گیری چگالی بار الکتریکی به روش تیتراسیون با دستگاه مذکور استفاده شد.

لایه‌نشانی لایه به لایه

برای اختلاط خمیر لینتر پنبه و پلی کاتیون و آنیون جهت تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی- آنیونی، از دستگاه همزن آزمایشگاهی Bell Multi stir استفاده شد. اولین لایه‌نشانی، با استفاده از پلی الکترولیت کاتیونی کایتوزان بعد از تنظیم غلظت سوسپانسیون (۰/۵ درصد ماده خشک بر مبنای وزن خشک خمیر) توسط آب یونزدایی شده انجام شد. ثبات بار الکتریکی مثبت کایتوزان از طریق pH کنترل می‌شود. به منظور ایجاد سوسپانسیون همگن توسط نانوذرات سیلیکا، با افزودن سود ۰/۱ مولار، pH سوسپانسیون در محدوده ۹-۱۰ تنظیم شد. غلظت نمک محیط لایه‌نشانی در تشکیل لایه مثبت یا منفی، غلظت ۰/۰۱ مولار کلرید سدیم به‌طور ثابت در نظر گرفته شده است. سوسپانسیون الیاف فوق در

در این پژوهش با استفاده از این روش، میزان جذب کایتوزان و نانوسیلیکا بر سطح الیاف لینتر پنبه رنگ‌بری شده و تأثیر آن بر خواص مقاومتی کاغذهای تهیه‌شده ارزیابی و مقایسه شده است.

مواد و روش‌ها

مواد

ماده خام سلولزی مورد مصرف در این تحقیق، خمیر آلفا سلولز الیاف لینتر پنبه کارخانه لینترپاک بهشهر بود که بر اساس استاندارد Scan-C۲۴ تا درجه‌روانی SR ۳۵ پالایش شد. هم‌چنین درصد نرمة‌های موجود در خمیر ۱۱/۵۳ درصد، با استفاده از دستگاه فایبرلب اندازه‌گیری شد. نمونه‌های خمیر لینتر بعد از پالایش، به‌صورت کیک خمیر با درصد خشکی ۲۰-۳۰ درصد تهیه و در کیسه‌های نایلونی تحت دمای ۴ درجه سانتی‌گراد در یخچال نگهداری شدند. درصد رطوبت کیک خمیر الیاف بر اساس استاندارد TAPPI T۴۱۲ اندازه‌گیری شد.

کایتوزان (CM)^۱

کایتوزان با وزن ملکولی متوسط ۳۱۰-۱۹۰ کیلو دالتون با درجه استیلاسیون ۷۸-۸۵ درصد از شرکت سیگما-آلدریچ^۲ آلمان خریداری شد. بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه‌کننده، آماده‌سازی محلول کایتوزان از طریق حل نمودن کایتوزان جامد در اسید استیک ۱ درصد تحت دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت یک ساعت با هم‌زدن مداوم محلول با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر انجام شد.

نانوسیلیکا (Nsi)

نانوذرات سیلیکا با ابعاد ۲۰ نانومتر به‌صورت محلول ۵۰ درصدی در آب، از شرکت پلاسما شیم^۳ آلمان خریداری شد. اسید استیک، نمک طعام، اسید کلریدریک و سود مورد مصرف در این تحقیق از شرکت مرک^۴ آلمان خریداری شدند. در همه مراحل آزمایش، در تهیه سوسپانسیون الیاف و شست‌وشوی خمیر عمل‌آوری شده

5- Deionized distilled water

6- Fiber and Particle Engineering Laboratory, University of Oulu in Finland

7- Charge density determination

8- Conductometric titration method

9- Streaming Current

10- Particle Charge Detector

11- Poly-Diallyl Dimethyl-Ammonium-Chloride

12- Polyethylene Sodium Sulphonates

1- Chitosan Mw(Medium weight)

2- Sigma Aldrich

3- Plasma chem

4- Merck

الکترونی (FESEM) مدل Zeiss Ultra Plus انجام شد. به‌منظور اندازه‌گیری ضریب شکل‌گیری کاغذ، تصویربرداری در این تحقیق با استفاده از فن تحلیل دیجیتالی تصویر^۲ PTS و اسکنر انجام شده است. نمونه ورقه‌های دست‌ساز با دستگاه مذکور اسکن شده و در نتیجه عبور نور از ورقه‌ها، تصاویر حاصله به‌صورت سطوح خاکستری روشن یا سایه‌دار در کامپیوتر ثبت شد. برای هر نمونه سه تصویر تهیه و مقدار متوسط انحراف معیار سطح خاکستری محاسبه شد. با تقسیم متوسط انحراف معیار سطح خاکستری هر نمونه ورقه دست‌ساز بر گراماژ آن، خارج‌قسمت باقیمانده به‌عنوان شاخص شکل‌گیری نمونه به‌صورت کمی تعیین گردید. در این سیستم بر اساس نرم‌افزار موجود عدد کوچک‌تر معیاری از شکل‌گیری بهتر است.

تحلیل آماری

از دامنه خطای استاندارد^۳ و یا دامنه خطای انحراف استاندارد^۴ نرم‌افزار اکسل برای نشان دادن معنی‌دار بودن اختلاف داده‌ها استفاده شده است.

نتایج و بحث

تغییرات خواص سطح الیاف

بررسی تغییرات جذب کایتوزان روی الیاف سلولزی
ظرفیت تبادل یونی الیاف سلولزی و نرمه‌ها در بسیاری از پدیده‌های کاغذسازی به‌ویژه خواص الکتریکی و الکتروسینتیکی مانند جذب پلی الکترولیت‌ها بسیار اهمیت دارد. از آنجاکه پلیمرهای کاتیونی و الیاف آنیونی دارای بارهای مخالف می‌باشند، نیروی جاذبه‌ای بین آن‌ها ایجاد شده و موجب انتشار و نزدیکی پلیمرها به سطوح الیاف می‌شود [۱۳]. پس از تماس پلیمر با سطوح ذرات جامد، نیروهای دیگر مانند نیروهای واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی موجب اتصال پلیمرها به سطح الیاف می‌شوند [۹]. چگالی بار الیاف خمیر اولیه، به روش اندازه‌گیری بار کلی الیاف از طریق تیتراسیون با NaOH، معادل ۰/۰۶۶۱ میلی‌اکی‌والان بر گرم، اندازه‌گیری شد.

مرحله لایه‌نشانی با کایتوزان یا نانوسیلیکا با سرعت ثابت ۷۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه به هم‌زده شد تا پوششی از کایتوزان روی سطح الیاف ایجاد گردد [۱۲]. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف با قیف بوختر و با استفاده از توری فلزی به شماره مش ۲۰۰ (قطر منفذ ۷۵ میکرون) آبیگری و به‌دلیل نقش ماندگاری نرمه‌ها در سوسپانسیون و تأثیر فراوان در خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذ، جهت جلوگیری از هدر رفت الیاف نرمه در همه موارد آب پالایه شده زیر توری فلزی، سه مرتبه از یک خمیر تشکیل شده روی توری فلزی عبور داده شد. سپس نمونه آب زیر توری فلزی جهت تعیین بار الکتریکی سطح الیاف با سه تکرار آنالیز شدند. پس از هر مرحله عمل‌آوری، مرحله شستشو برای حذف پلی الکترولیت‌های اضافی و افزایش کارایی لایه‌نشانی در مراحل بعدی، به مدت ۱۵ دقیقه انجام و محتویات خمیر موجود روی توری دوباره آب‌گیری شد. مراحل بعدی لایه‌نشانی همانند مرحله اول تا سه لایه متوالی کاتیونی - آنیونی انجام شد.

آزمون کاغذهای دست‌ساز

بعد از تهیه نمونه‌های لایه‌نشانی شده، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ۶۰ گرم بر مترمربع و با ابعاد ۱۶/۵×۱۶/۵ سانتی‌متر، طبق استاندارد ۲-ISO ۵۹۶۲ تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد ISO ۱۸۷:۱۹۹۰ در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی (RH≈۵±۲%) و دمایی (T≈۲۳±۱°C) تا زمان آزمایش نگهداری شدند. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها به‌وسیله دستگاه L&W Micrometer طبق استاندارد ISO ۵۳۴:۱۹۹۸ انجام شد. شاخص مقاومت به کشش کاغذ، توسط دستگاه L&W Tensile Strength Tester و بر اساس دستورالعمل ۲-ISO ۱۹۲۴، اندازه‌گیری شد.

آنالیزهای تصویری

آنالیزهای تصویری روی نمونه کاغذهای ساخته‌شده از هر یک از مراحل لایه‌نشانی، جهت تشریح تعامل بین الیاف در ساختار شبکه کاغذ در اثر تیمار LbL، ضمن اندودسازی با لایه کربن و طلای سفید (Pd) جهت تصویربرداری با وضوح زیاد توسط دستگاه میکروسکوپ

1- Field-Emission Scanning Electron Microscopy

2- Digital image analysis technique

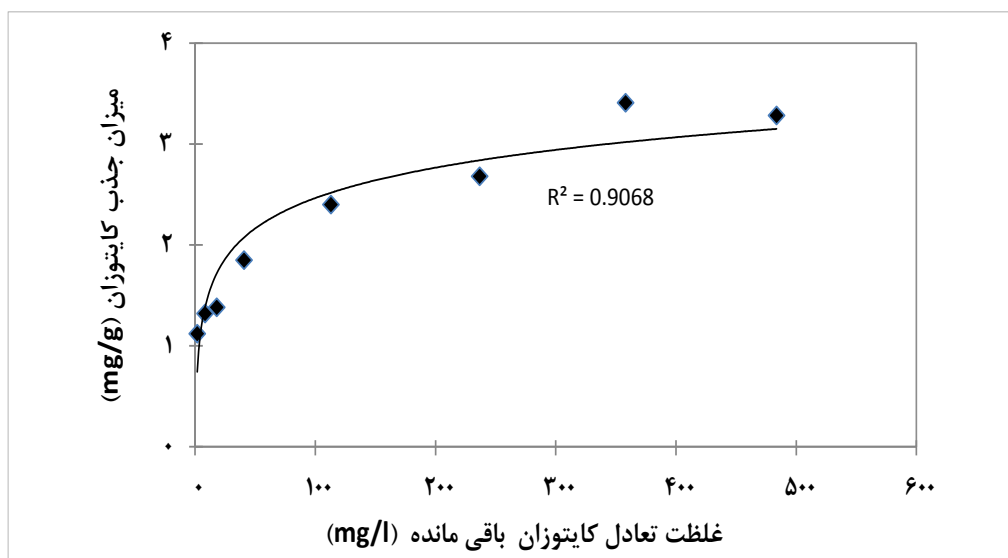
3- Standard Error Bar

4- Standard Deviation Error Bar

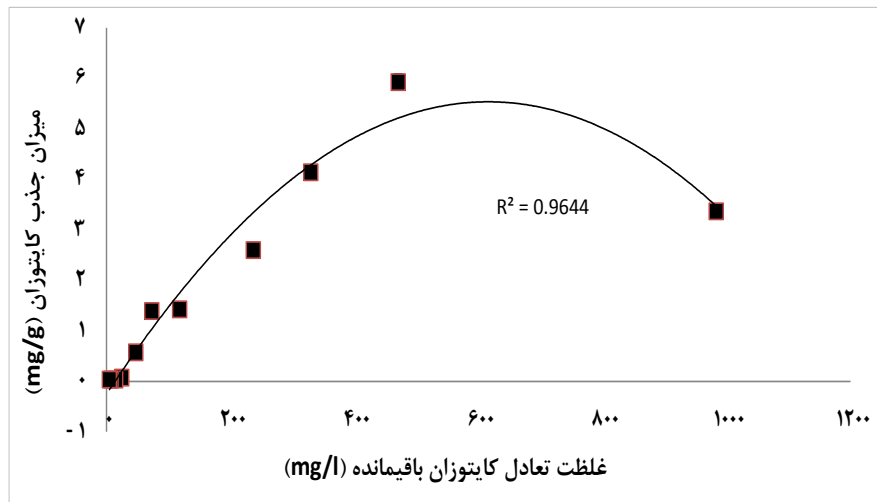
می‌تواند دلیلی بر محدودیت جذب کایتوزان بر سطح الیاف سلولزی در نتایج محققین قبلی باشد [۸]. این محدودیت جذب اساساً به دلیل نیروی دافعه گسترده بین پلیمرهای کاتیونی جذب‌شده قبلی روی سطح الیاف و پلیمرهای جدید کاتیونی موجود در سوسپانسیون ایجاد می‌شود. pH سوسپانسیون خمیر در مرحله‌ی لایه‌نشانی با کایتوزان در محدوده ۳-۴ ثابت در نظر گرفته شد. بر اساس منحنی جذب ایزوترم کایتوزان بر سطح الیاف، سطح اشباع جذب کایتوزان در حدود ۲/۶۸ میلی‌گرم بر گرم بوده است (شکل ۲). در منطقه اشباع جذب، در واقع دافعه بین مولکول‌های جذب‌شده اولیه کایتوزان و پلیمرهای موجود در سوسپانسیون ایجاد که منجر به محدودیت جذب در این ناحیه می‌شود. از این رو میزان مصرف کایتوزان، بر اساس منحنی ایزوترم، جذب کایتوزان بر سطح الیاف لاینتر معادل ۵ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف موجود در سوسپانسیون خمیر، تعیین و ثابت در نظر گرفته شده است.

با مقایسه منحنی جذب کایتوزان در لایه سوم در واقع به واسطه جاذبه الکترواستاتیک بین ذرات کاتیونی و آنیونی در غلظت مشابه لایه اول، میزان جذب کایتوزان در لایه سوم افزایش یافته است (شکل ۳). در لایه‌نشانی الیاف با نانوسیلیکا، فراوانی بار منفی موجود بیشتر در بستر جدید، منجر به جذب مقادیر بیشتر کایتوزان در لایه سوم تا حدود ۵ میلی‌گرم بر گرم شده است.

پس از مرحله لایه‌نشانی، بار الکتریکی سطح الیاف اندازه‌گیری شد تا به‌عنوان شاخصی، از تشکیل لایه کاتیونی اطمینان حاصل شود. این تغییرات حاکی از تشکیل لایه کاتیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه‌نشانی با نانوذرات سیلیکا و جذب پلی‌الکترولیت آنیونی است. بار سطحی فیبر سلولزی منفی است، از این رو افزودنی‌های کاتیونی پایانه‌تر نسبت به پلیمرهای آنیونی به میزان بیشتری بر روی الیاف سلولزی جذب می‌شوند که در واقع این جذب بیشتر ناشی از نیروی جاذبه الکترواستاتیک بین پلیمرهای کاتیونی و گروه‌های آنیونی روی سطح فیبر است [۸]. در واقع جفت الکترون آزاد موجود روی گروه آمین اولیه در کایتوزان به‌عنوان یک عامل نوکلئوفیل عمل می‌کند. کایتوزان با استفاده از گروه عاملی OH و NH_2 می‌تواند با الیاف سلولزی پیوند کئوردینانسی ایجاد نماید، البته مهم‌ترین پیوند بین کایتوزان و زنجیر سلولزی پیوند هیدروژنی است [۹]. چگالی بار کایتوزان با وزن ملکولی متوسط مورداستفاده در این تحقیق ۴/۷۵ میلی‌اکی‌والان بر گرم بوده است از طرفی با توجه به اینکه فراوانی گروه‌های آنیونی موجود در سطح الیاف رنگ‌بری شده خمیر لاینتر پنبه کمتر از خمیر سولفات چوب است، در مقایسه با نتایج محققین قبلی که از کایتوزان با چگالی بار بیشتر و خمیر سولفات چوب استفاده نموده‌اند، میزان جذب بیشتری را بر سطح الیاف لاینتر پنبه شاهد بوده‌ایم که در واقع میزان چگالی بار زیاد



شکل ۲- منحنی ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف در لایه اول در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار



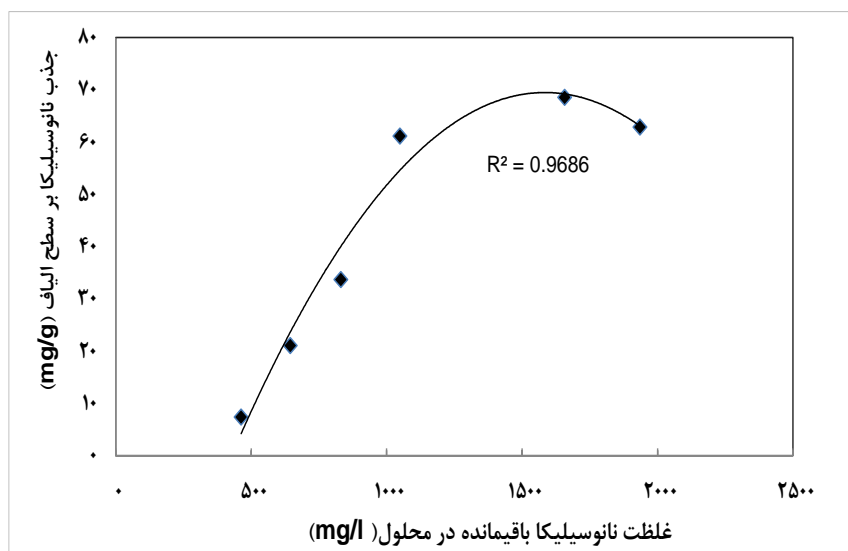
شکل ۳- منحنی ایزوترم جذب کایتوزان بر سطح الیاف در لایه سوم در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار

نمونه نانوذرات سیلیکای مورد مصرف در این تحقیق ۰/۱۶ میلی‌اکی‌والان بر گرم بوده است که بر اساس منحنی جذب ایزوترم نانوذرات سیلیکا بر سطح الیاف تیمار شده با کایتوزان، سطح اشباع جذب نانوذرات سیلیکا بر الیاف سلولزی تیمار شده با کایتوزان، در حدود ۶۵ میلی‌گرم بر گرم بوده است (شکل ۴). pH در مراحل تیمار با نانوذرات سیلیکا در محدوده ۹-۱۰ ثابت در نظر گرفته شده است. از این رو میزان مصرف نانوذرات سیلیکا، بر اساس منحنی ایزوترم، جذب نانوذرات سیلیکا بر سطح الیاف لینتر معادل ۳۰ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف موجود در سوسپانسیون خمیر تعیین و ثابت در نظر گرفته شده است.

بررسی تغییرات جذب نانوذرات سیلیکا بر روی الیاف

سلولزی

دومین مرحله لایه‌نشانی با استفاده از نانوذرات سیلیکا، انجام شد که بار الکتریکی سطح الیاف بعد از لایه‌نشانی در غلظت‌های مختلف، اندازه‌گیری شد. این تغییرات حاکی از تشکیل لایه آنیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه‌نشانی بعدی با کایتوزان و جذب مجدد پلیمر کاتیونی است. نانوسیلیکا از طریق اکسیژن گروه‌های هیدروکسیل با گروه‌های عاملی کایتوزان پیوند الکترواستاتیک ایجاد می‌کند، از طرفی احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی بین کایتوزان و نانوسیلیکا نیز می‌رود [۱۴]. چگالی بار آنیونی



شکل ۴- منحنی ایزوترم جذب نانوذرات سیلیکا بر سطح الیاف در لایه دوم در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار

ویژگی‌های ساختاری کاغذ ضخامت و چگالی ظاهری^۱

ضریب شکل‌گیری بیشتر باشد به مفهوم نامناسب بودن کیفیت شکل‌گیری کاغذ است. با توجه به نتایج حاصله کیفیت شکل‌گیری کاغذ در مراحل لایه‌نشانی کاهش یافته است [۷] به طوری که درصد افت طی لایه‌نشانی متوالی در مقایسه با خمیر شاهد در لایه اول (کاتیونی) ۶ درصد اختلاف معنی‌داری را نشان نمی‌دهد اما در لایه دوم (آنیونی) ۵۲ درصد و در لایه سوم (کاتیونی) ۴۳ درصد بوده است که اختلاف معنی‌داری با خمیر شاهد و لایه اول را نشان می‌دهد (شکل ۶).

شاخص مقاومت به کشش^۴

برای مقایسه کمی و کیفی قابلیت پیوندپذیری بین الیاف، از داده‌های مقاومت کششی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است. بر اساس تئوری پیچ [۴] مقاومت کششی کاغذ با دو فاکتور کلیدی مقاومت الیاف و مقاومت پیوند تعیین می‌گردد. از آنجایی که فرآیند تشکیل چندلایه‌های پلیمری، مقاومت الیاف را تغییر نمی‌دهد [۷]؛ مقاومت کششی کاغذ می‌تواند شاخصی از پیوندپذیری بین الیاف باشد. در واقع به واسطه جذب بیشتر پلیمر قابلیت پیوندپذیری بین الیاف و به دنبال آن مقاومت کششی کاغذ افزایش می‌یابد. مقاومت کششی از جمله خواص مهم مقاومتی کاغذ است که تحت تأثیر عواملی از قبیل مقاومت ذاتی الیاف، مقاومت پیوند بین الیاف، تعداد پیوند (سطح پیوندیافته) و توزیع الیاف (کیفیت شکل‌گیری کاغذ) است [۱۱]. دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوندیافته به‌طور فراوانی به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک قابل‌افزایش‌اند [۲]. با افزایش جذب مواد افزودنی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف می‌شود. تشکیل چندلایه‌های پلیمری موردبررسی در این تحقیق بر روی قابلیت پیوندپذیری الیاف و مقاومت کششی کاغذ تأثیر افزایشی داشته است که با نتایج محققان Maurer (۱۹۹۸) و Roudi و همکاران (۲۰۱۲) تطبیق دارد [۱۶،۷].

مقایسه ضخامت کاغذها در وزن پایه برابر می‌تواند به‌عنوان یکی از معیارهای پیش‌بینی ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی آن باشد. با فرض ثابت بودن وزن پایه، کاغذهای با ضخامت کمتر به دلیل فشردگی و اتصال بهتر بین الیاف خواص مقاومتی بهتری خواهند داشت [۷]. با تشکیل چندلایه‌های پلیمری کایتوزان / نانوسیلیکا بر روی سطح الیاف لینتر پنبه، ضخامت کاغذها تغییر کرده است (شکل ۴). به طوری که ضخامت کاغذ در نمونه شاهد (تیمار نشده) ۱۳۰/۲۶ میکرومتر اندازه‌گیری شده و با تشکیل چندلایه‌های پلیمری ضخامت کاغذ حاصل از تیمارها، به‌طور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد کاهش یافته است که حاکی از افزایش پیوندهای بین الیاف در جهت ضخامت است. چگالی ظاهری کاغذ یکی از مهم‌ترین خواص کاغذ است که تقریباً بر روی تمام خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می‌گذارد [۱۱]. به‌طور کلی با افزایش آب‌دوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آب‌دوست روی می‌دهد، چگالی کاغذ افزایش و ضخامت در گراماژ ثابت کاهش می‌یابد که ناشی از تشکیل پیوندهای قوی‌تری بین الیاف در جهت ضخامت است [۷]. در اثر عمل‌آوری‌های انجام‌شده در این تحقیق چگالی ظاهری کاغذ به‌طور معنی‌داری نسبت به نمونه شاهد، افزایش یافته است (شکل ۵). در واقع افزایش جذب مواد، منجر به افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده که به‌واسطه آن چگالی ظاهری کاغذ نیز افزایش یافته است [۹].

ضریب شکل‌گیری^۲ کاغذ

یکنواختی حاصل از توزیع الیاف و دیگر اجزای جامد موجود در کاغذ بیانگر نحوه شکل‌گیری کاغذ است [۷]. در عمل اصطلاح شکل‌گیری، به‌ظاهر ورقه هنگام مشاهده در برابر نور گسیل‌شده اطلاق می‌شود [۱۱]. این ویژگی در اثر افزایش توده‌ای^۳ شدن الیاف کاهش می‌یابد. شکل‌گیری کاغذ بر ویژگی‌هایی نظیر ضخامت، ماتی، قابلیت پوشش‌دهی و چاپ‌پذیری و نیز مقاومت‌های کاغذ تأثیر دارد [۱۵]. ارزیابی شکل‌گیری نسبی و اغلب از طریق تحت نور عبور داده‌شده ارزیابی می‌شود. هر چه مقدار

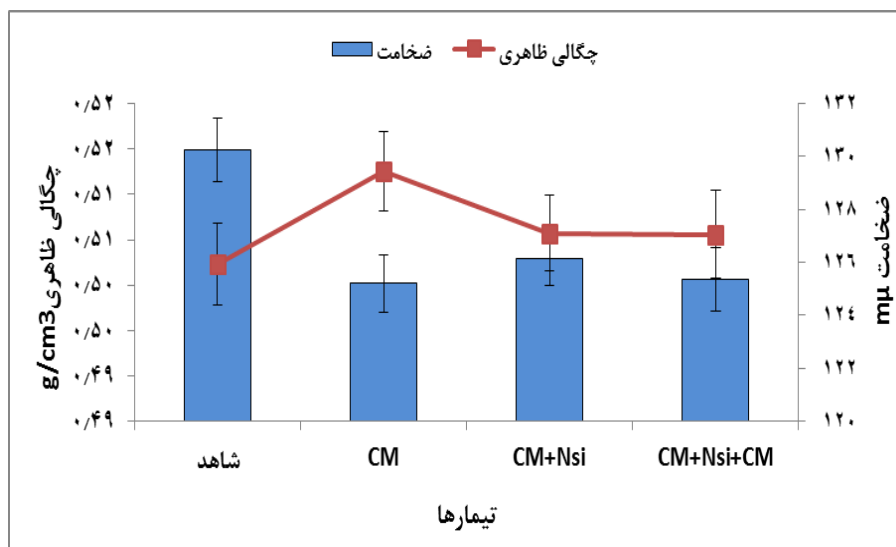
1- Apparent density

2- Formation index

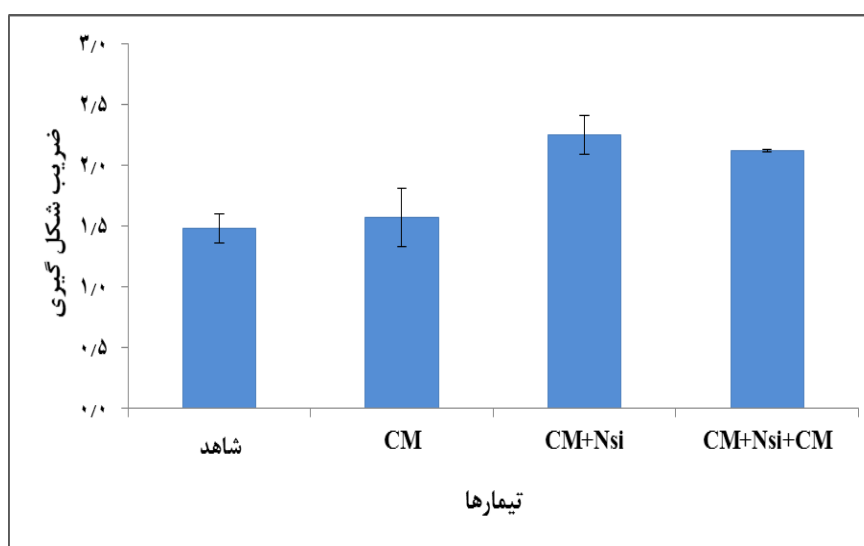
3- Flocculation

4- Tensile Index

5- Page



شکل ۵- تغییرات چگالی ظاهری کاغذ و ضخامت با لایه‌نشانی متوالی در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار



شکل ۶- تغییرات ضریب شکل گیری کاغذ با لایه‌نشانی متوالی در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار

به‌طور واضحی روند افزایشی داشته است [۱۷]. به‌طوری‌که در تیمار لایه دوم با کایتوزان-نانو ذرات سیلیکا بیشترین مقادیر افزایش شاخص مقاومت به کشش نسبت به شاخص مقاومت به کشش در نمونه خمیر شاهد گزارش شده است.

شاخص مقاومت به کشش در خمیر شاهد ۱۳/۲۸

به علت ساختار فیزیکی و شیمیایی ناهمگن سطح الیاف سلولزی جذب در لایه اول به‌صورت جزیره‌ای^۱ است ازاین‌رو تنها ۲ درصد افزایش در مقاومت به کشش در لایه‌نشانی اولیه با کایتوزان دیده می‌شود (شکل ۷).

اما با لایه‌نشانی‌های بعدی به علت پل‌زدن بین جزیره‌ها و پدیده خودترمیم‌کنندگی^۲ سیستم LbL، عاملیت^۳ سطح الیاف افزایش و مقاومت به کشش

1- Island like adsorption

2- Self-healing

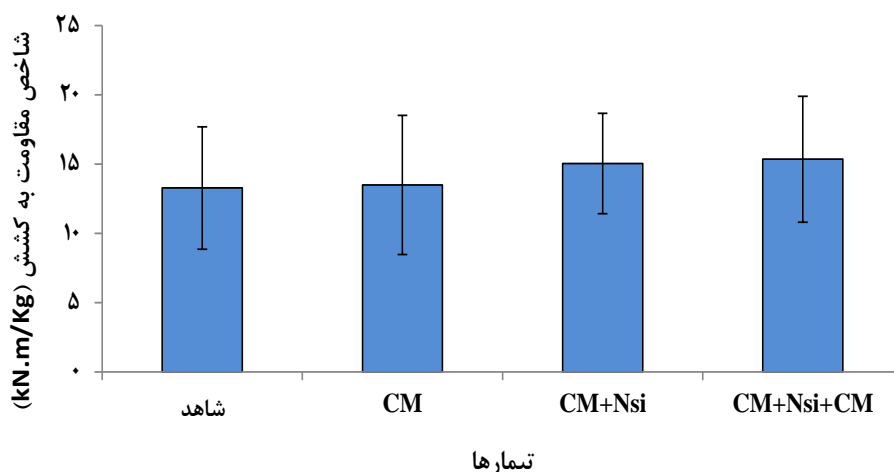
3- Functionality

در نتیجه این امر باعث افزایش تعامل و پیوندپذیری بین الیاف شده است. وجود لایه‌های کایتوزان و نانوذرات سیلیکا روی سطح الیاف تیمار شده، بیانگر آن است که عملیات تیمار بر روی الیاف به خوبی انجام شده است و اتصالات فیبری به واسطه جذب یک‌درمیان پلی‌کاتیون و آنیون تقویت می‌شود. در حین شکل‌گیری کاغذ و خشک شدن، پیوند هیدروژنی بین الیاف سلولزی مقاومت کاغذ را تأمین می‌نماید ولی با عملیات لایه‌نشانی خواص سطحی الیاف تغییر و تا حدی از احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی در سطح تماس بین الیاف مجاور کاسته می‌شود [۹]؛ بنابراین، در این مرحله جهت شکل‌گیری کاغذ، جاذبه الکترواستاتیک بین الیاف لایه‌نشانی شده با مواد افزودنی موجب تقویت مقاومت کاغذ می‌گردد [۱۳]. از این رو افزایش در شاخص مقاومت کشش کاغذهای دست‌ساز الیاف تیمار شده با کایتوزان و نانوذرات سیلیکا وجود دارد که در واقع نانوذرات سیلیکا با داشتن سطح ویژه زیاد، از طریق افزایش پیوندهای بیشتر بین الیاف، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را نسبت به تیمار کایتوزان افزایش می‌دهند.

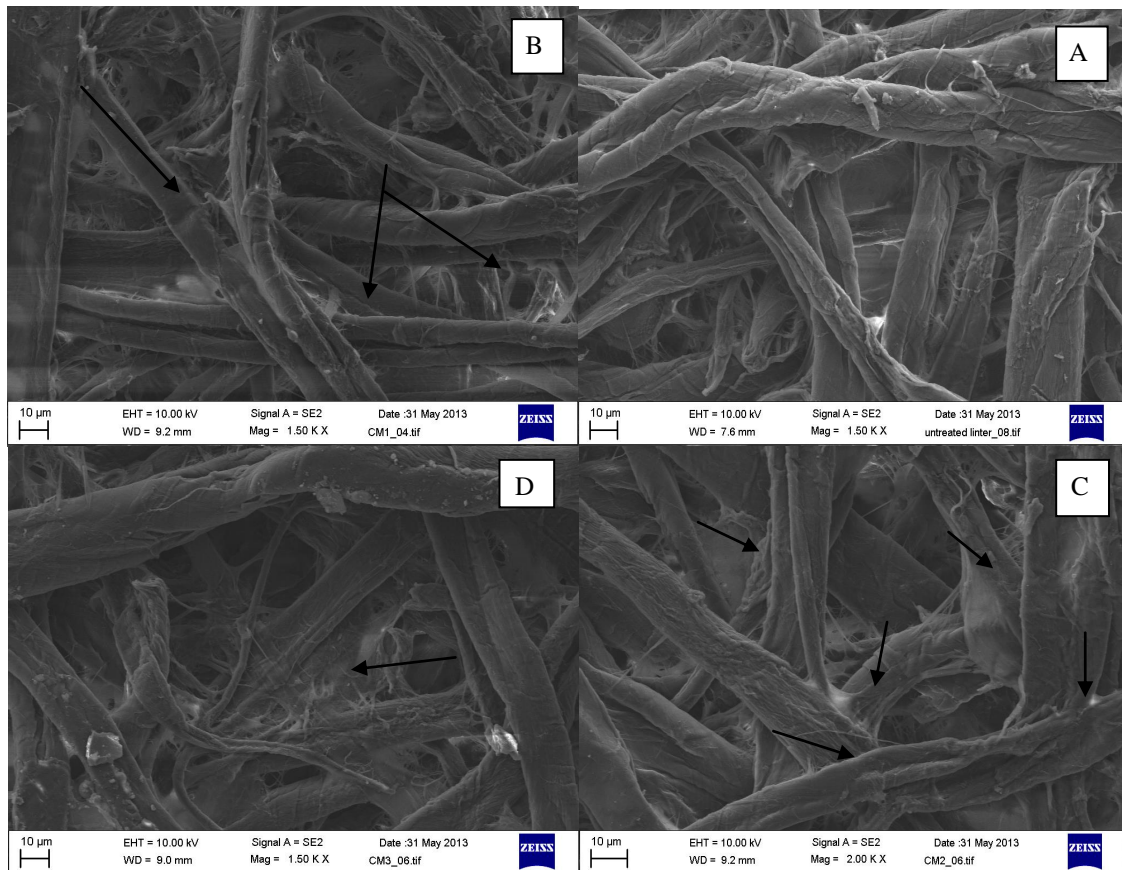
کیلو نیوتن‌متر بر کیلوگرم اندازه‌گیری شد و با افزایش تعداد لایه‌های کایتوزان جذب شده و نانوذرات سیلیکا، این ویژگی در لایه دوم تیمار کایتوزان - نانوذرات سیلیکا تقریباً به ۱۵/۰۴ کیلو نیوتن‌متر بر کیلوگرم رسیده است که نشان می‌دهد مقاومت کششی کاغذ به اندازه ۱۳ درصد، افزایش داشته است این افزایش در لایه سوم نیز به اندازه ۱۶ درصد بوده است (شکل ۷).

بررسی ساختار سطحی الیاف با تصاویر الکترونی

تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی FESEM، می‌تواند به عنوان شاخصی کیفی از ایجاد لایه روی سطح الیاف و چگونگی تعامل بین الیاف به کار گرفته شود. همان طوری در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، الیاف تیمار نشده دارای ساختاری کاملاً متفاوت نسبت به الیاف تیمار شده می‌باشند. لایه‌نشانی LbL کایتوزان و نانوسیلیکا نشان می‌دهد که ناهمواری‌هایی در سطح الیاف تیمار شده دیده می‌شود که در الیاف لینتر تیمار نشده این موضوع فراوان نیست. این تفاوت در ساختار سطح را می‌تواند مستقیماً به آغشته شدن سطح الیاف به ذرات پلیمری مقاومت دهنده کایتوزان نسبت داد که



شکل ۷- تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ با لایه‌نشانی متوالی در غلظت نمک ۰/۰۱ مولار



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی الیاف با بزرگنمایی مختلف با لایه‌نشانی متوالی

الیاف تیمار نشده (A)، الیاف تیمار شده با کایتوزان (B)، کایتوزان-نانوذرات سیلیکا (C)، کایتوزان-نانوذرات سیلیکا-کایتوزان (D)

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی فن LbL، فرآیندی قابل اجرا در درجه حرارت معمولی، بدون فعل‌وانفعالات پیچیده و دقیق شیمیایی و با فناوری ساده‌ای اصلاح خواص مقاومتی الیاف لینتر پنبه و کاغذ حاصل از آن را نشان داده است. با افزایش جذب الکترواستاتیکی یک ماده بر روی الیاف، می‌توان خصوصیات آن را بهبود بخشید و یا حتی خصوصیات جدیدی در آن ایجاد کرد. نتایج این تحقیق نشان داد که با لایه‌نشانی لایه به لایه با کایتوزان و نانوذرات سیلیکا بر روی الیاف لینتر پنبه شاخص‌های پیوندپذیری بین الیاف افزایش یافته است. در لایه‌نشانی به‌صورت LbL به نظر می‌رسد که در تعداد لایه‌های کمتر، هنوز زیرلایه اثر زیادی بر خواص لایه‌ها دارد. درحالی‌که در تعداد لایه‌های بیشتر، خواص لایه‌ها متأثر از محیط اطراف (سوسپانسیون الیاف) است که حاوی محلول پلی‌الکترولیت‌های با بار مخالف است. وجود تعادل بار

الکتریکی ذرات یون‌های مثبت-منفی در سطح مشترک آخرین لایه و محیط پیرامون، عامل مهمی در تعادل و پایداری جذب ذرات کاتیونی یا آنیونی است. استفاده از این فن به‌واسطه نتایج مطلوب می‌تواند ایده مناسبی برای تهیه اوراق بادوام در عرصه صنعتی باشد و در ضمن بررسی خواص آنتی‌باکتریالی کاغذ تیمار شده با کایتوزان در این تحقیق، نیز در زمینه تولید اوراق بهداشتی می‌تواند به‌عنوان پیشنهادی کاربردی در تولید صنعتی مدنظر قرار گیرد.

سپاسگزاری

بدینوسیله بر خود لازم می‌دانم از استاد گرامی یوگو نی نی ماکی بابت راهنمایی‌ها و حمایت‌های بی‌دریغشان در حین انجام آزمایش‌ها و همچنین یانی استرلوند و یارنو کارونن مسئولین آزمایشگاه مهندسی فیبر و ذرات دانشگاه اولتو فنلاند قدردانی و تشکر نمایم.

مراجع

- [1] Yunqiao, P., Dongcheng, Z. and Ragauskas, A.J., 2007. Developments in engineering fibers, Pira International Ltd, 80 p.
- [2] Lingstro, m, A. 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, 233-242.
- [3] Agarwal, M., Xing Q., Shim, B.S., Kotov, N., Varahramyan, K. and Lvov, Y. M., 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. *Nanotechnology*, 215602, 1-8 (20).
- [4] Nicu, R., Bolou, E. and Desbrieres, J., 2011. Chitosan as cationic polyelectrolyte in wet-end Papermaking Systems. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1-2):105-111
- [5] Wagberg, L., Winter, L., 1999. Application of wet end paper chemistry, Chapter1, papermaking Chemicals and their Functions, Springer, Netherland, 1-12 p.
- [6] Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., 2002. Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept, part 1: Modification of paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28: 222-228.
- [7] Rudi, H., Ebrahimi, Gh., Hamzeh, Y., Behrooz ,R. and Nazhad, M. M., 2012. The Effect of Degree of Substitution of cationic starch on Multi-layer Formation of Ionic Starches in Recycle Fibers. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 25(1):11-18. (In Persian).
- [8] Fatehi,P., Qian, L., Kititerakun, R., Rirksomboon,T. and Xiao, H., 2009. Complex formation of modified chitosan and carboxymethyl cellulose and its effect on paper properties. *TAPPI Journal*, 8(6):29-35.
- [9] Imani, R., Talaiepour, M., Dutta, J., GhobadineZhad, M., Hemmasi, A., Nazhad, M., 2011. Production of antibacterial filter paper from wood cellulose. *BioResouces*, 6(1):891-900.
- [10] Mahdavi, S. 2003. Linter of cotton as an important source of alpha cellulose in world. In: *The first congress on cellulose processing & utilizations*. Oct.1-2, Tehran, Iran, P 149-156. (In Persian).
- [11] William, E. Scott., *Properties of paper: An introduction*. 1995. (Translated by Afra, E., Persian, Aij press, Tehran, 2006, 360P. (In Persian).
- [12] 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.
- [13] Hamzeh, Y. and Akbar, R., 2008. *Principals of papermaking chemistry*, Tehran University publications, Tehran, 424P. (In Persian).
- [14] 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), 2006: 552-557.
- [15] Rahmaninia, M., Mirshokraei, S. A., Ebrahimi, G. and Nazhad, M. M., 2009. Improving drainage and strength of OCC pulp using cationic starch-nanosilica system, PhD Thesis, University of Tehran, February.90p. (In Persian).
- [16] Maurer, H. 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry. *Starch/Stärke*, 50: 396-402.
- [17] Decher, G., 1997. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277 (5330): 6-15.

Effect of chitosan-nanosilica self-assembly layers chitosan- on cotton linter fibers and the paper properties

Abstract

Surface properties of cellulosic fibers can be modified by Layer-by-Layer (LbL) technique. Cotton fibers are one of important non-wood and industrial cellulosic resources in the world. Cotton linters is produced as a by-product accompany with cotton fibers which is used as a significant cellulosic sources in paper industry for producing durable paper. In this research, the influence of alternate adsorption of cationic chitosan and anionic Nanosilica on modification of fiber surface of cotton linter was investigated. The adsorption of materials on cellulosic fibers was analyzed via electrolyte titration. Experiments were conducted at $\text{pH}\approx 3-4$ for formation of cationic layer and $\text{pH}\approx 9-10$ for formation of anionic layer applying stirring rate of about 750rpm, for 15 minute deposition time to construct 1 to 3 layers. Hand sheets of about $6\cdot \text{g}/\text{m}^2$ basis weight were made from modified pulp fibers prepared by multilayering of chitosan and nanosilica, then their structural properties and bonding ability were evaluated. Bonding ability of fibers was improved by polyelectrolyte multilayering (PEM) on the surface of cotton linter fibers which was visualized by Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The results showed that apparent density and also bonding ability was improved in the treated fibers because of the increased electrostatic attraction between polycation and anion sites existed on the fiber surface. Apparent density of paper was improved remarkably compared to the untreated fibers. Tensile index of the sheet was increased about 16% with consecutive adsorption onto the cotton linter fibers compared to untreated fibers. Formation index of paper was slightly deteriorated after polyelectrolytes multilayering.

Keywords: layer-by-layer technique, cotton linter fibers, chitosan, nanosilica, tensile index.

S. Mohseni Tavakkoli¹
H. Resalati²
E. Afra³
R. Imani⁴
H. Liimatainen⁵

¹ Ph.D., ³ Assistant Prof., Department of Pulp and Paper Industries, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

² Professor, Department of Pulp and Paper Industries, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

⁴ Ph.D of Wood and Paper Technology, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

⁵ Assistant Professor, Fiber and Particle Engineering Laboratory, University of Oulu, Finland

Corresponding author:
sabrina_tavakkoli2000@yahoo.com

Received: 2013.08.25

Accepted: 2014.06.21