

تأثیر عوامل لایه‌نشانی خودسامان نشاسته کاتیونی بر پتانسیل زتا خمیر کاغذ

چکیده

فرآیند لایه‌نشانی برای اصلاح خواص سطح مواد جامد از جمله الیاف سلولزی، با هدف افزایش جذب افزودنی‌ها بر روی سطح الیاف سلولزی مورد استفاده قرار گرفته است. عامل اصلی در این فرآیند، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات باردار و سطح یونیزه ماده است. لذا این تحقیق با هدف بررسی تأثیر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی، pH و هدایت الکتریکی محیط لایه‌نشانی بر پتانسیل زتای الیاف بازیافتی انجام شده است. بدین منظور، برای هشت مرحله لایه‌نشانی، سوسپانسیون خمیر کاغذ الیاف کارتن کهنه قهوه‌ای به صورت یک‌درمیان با محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی اختلاط شد. پس از هر مرحله، پتانسیل زتا الیاف اندازه‌گیری شد. نتایج به دست آمده نشان داد با لایه‌نشانی نشاسته با درجه استخلاف کمتر، مقدار پتانسیل زتا با لایه‌نشانی کمتر، بیشتر است. در لایه‌نشانی در pH محدود تقریبی ۷/۵-۱۰، نیز مقادیر زتا بیشتری اندازه‌گیری شد. همچنین در شرایط هدایت الکتریکی کم، پتانسیل زتا احتمالاً به دلیل پیکربندی مؤثرتر ذرات نشاسته پیرامون سطح الیاف، افزایش یافته است.

واژگان کلیدی: لایه‌نشانی خودسامان، خمیر کاغذ الیاف کارتن کهنه قهوه‌ای، پتانسیل زتا، تکنیک لایه به لایه.

حمیدرضا رودی

دانشیار، گروه پالایش زیستی، دانشکده فناوری‌های نوین و مهندسی هوافضا، دانشگاه شهید بهشتی، ایران

مسئول مکاتبات:

h_rudi@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۳۰

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۰۳

مقدمه

در سال‌های اخیر استفاده از فناوری خودسامان لایه به لایه برای لایه‌نشانی مواد بر روی سطح الیاف سلولزی و نیز در بخش‌های مختلف صنایع خمیر و کاغذ آزمایش شده است. بازیافت الیاف سلولزی یکی از بخش‌های مهم صنعت خمیر و کاغذ است که می‌توان به‌کارگیری این روش را در این بخش آزمایش کرد [۱ و ۲]. این روش که به روش لایه‌نشانی چندلایه پلی‌الکترولیت^۱ نیز معروف است، در سال ۱۹۹۲ توسط Decher معرفی شد و به سرعت گسترش یافت. این روش را می‌توان در یک محیط آبی و در درجه حرارت معمولی انجام داد. مواد مختلفی از جمله

انواع پلی‌مرهای خطی، شاخه‌دار، انواع پروتئین‌ها و مولکول‌های زیستی و نانوذرات مواد معدنی و آلی و غیره را می‌توان با استفاده از این روش بر روی سطح مواد رسوب‌گذاری نمود. بر این اساس، این روش کاربردهای گسترده‌ای در تحقیقات در حوزه‌های علوم مختلف پیدا کرده است [۳ و ۴]. در صنعت کاغذسازی، کاربرد PEM به‌وسیله Wagberg و همکارانش در سال ۲۰۰۲ معرفی شد. تشکیل PEM بر روی خمیر تیمارشده با این روش سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی شده است. ضمن این‌که امکان ساخت کاغذهای ویژه از جمله کاغذ هادی الکتریسته با استفاده از آن نیز گزارش شده است [۵]. با کمک این فناوری این امکان وجود دارد تا مقدار جذب پلی‌الکترولیت‌های جذب‌شده بر روی الیاف را افزایش داد

1 Polyelectrolyte Multilayer (PEM) Assembly

نشاسته کاتیونی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ

در این تحقیق از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه^۳ به‌عنوان نمونه الیاف سلولزی استفاده شده است. برای آماده‌سازی خمیر کاغذ، پس از جداسازی قسمت‌های زائد با دست، مقواها در اندازه‌های تقریبی $۲/۵ \times ۲/۵$ سانتیمتر برش داده شد. در ادامه، مطابق با استاندارد SCAN-C 25:76، پس از خیساندن حداقل به مدت ۴ ساعت در آب شهری (با میانگین هدایت الکتریکی تقریبی $۲۲۵ \mu\text{S/cm}$) و جداسازی با دستگاه کوبنده آزمایشگاهی مدل والی^۴ ساخت شرکت Weverk، به‌منظور شستشو و حذف آشغال‌های موجود در خمیر با غربال مسطح آزمایشگاهی ساخت شرکت Voith Sulzer با شیارهای Slot به‌اندازه $۰/۰۰۰۸$ اینچ ($۰/۲$ میلی‌متر) غربال شدند. سپس دوغاب الیاف از غربال‌های دستگاه کلاسه‌بندی الیاف مدل Bauer McNett عبور داده شدند. الیاف بدون نرمه OCC با درجه روانی تقریباً ۶۵۵ میلی‌لیتر (CSF) جمع شده بر روی غربال با اندازه ۲۰۰ مش برای ادامه آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. ابعاد الیاف تهیه‌شده با استفاده از دستگاه KAJAANI FS-200 اندازه‌گیری شد.

مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی و آنیونی

برای شروع کار لایه‌نشانی، از نشاست کاتیونی از نوع چهارم، تهیه‌شده از گیاه تاپیوکا و با نام تجاری ExcelCat 27 استفاده شده است. به‌کارگیری این نوع نشاسته در بخش پایانه‌تر رایج است و دارای درجه استخلاف متوسط ($DS \sim ۰/۰۲۷$) و با دامنه درجه استخلاف $۰/۰۲۹ - ۰/۰۲۵$ (mol/mol) می‌باشد. بنابراین این نشاسته کاتیونی به ازای هر ۱۰۰ واحد انیدروگلوکز، حدوداً دارای $۲/۷$ واحد کاتیونی آمین دار (آمین نوع چهارم) می‌باشد. از نشاسته کاتیونی با درجات استخلاف متفاوت به‌منظور بررسی تأثیر آن بر میزان پتانسیل زتا الیاف استفاده شد. (جدول ۱)

و هم‌زمان مقدار جذب نشده آن را در فاز آبی که قابلیت عبور را در ماشین کاغذ تحت تأثیر قرار می‌دهد، کاهش داد و به حداقل مقدار ممکن رساند.

عامل محرک در فرآیند لایه به لایه، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات باردار کاتیونی/ آنیونی ماده و سطح یونیزه جسم است [۳]. در این روش برای لایه‌نشانی لایه‌های متوالی، جسم جامد باردار با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرند و طی آن ذرات یونی توسط سطح باردار جسم جامد با جاذبه الکترواستاتیکی جذب‌شده و باعث تشکیل یک‌لایه بر روی سطح آن می‌شود. فرآیند لایه‌نشانی می‌تواند در توالی‌های بیشتری انجام شود که باعث ایجاد PEM و به‌عبارت‌دیگر جذب بیشتر ماده شود و در نهایت با توجه به ماهیت مواد جذب‌شده، سطح ماده اصلاح و یا خصوصیات جدیدی در سطح جسم جامد ایجاد می‌شود [۶ و ۷]. ضخامت لایه‌های تشکیل‌شده و این‌که آخرین لایه جذب‌شده آنیونی باشد یا کاتیونی، باعث می‌شود که خواص ماده موردنظر به جسم جامد منتقل شود و در نتیجه باعث اصلاح خصوصیات سطحی می‌شود. تئوری واحدی برای تشکیل لایه‌های خودسامان وجود ندارد. اما بر اساس مدل منطقه-ای جذب، ثابت‌شده است که ماهیت خارجی‌ترین لایه‌های جذب‌شده بیانگر خواص الکتروشیمیایی و بار الکتریکی لایه‌های خودسامان است. در الیاف سلولزی خمیر کاغذ، خاصیت الکتروشیمیایی یا پتانسیل زتا سطح الیاف ویژگی مهمی بشمار می‌آید. از این‌رو، یکی از اهداف پالایش، توسعه این ویژگی در الیاف به‌ویژه در الیاف بازیافتی بسیار مهم می‌باشد [۸]. زیرا با افزایش یا بدون مواد افزودنی بهبوددهنده مقاومت، سطح تماس و پیوند بین آن‌ها توسعه‌یافته و در نتیجه مقاومت‌ها افزایش می‌یابد [۹]. لذا با توجه به اهمیت اصلاح ساختار الکتروشیمیایی سطح الیاف بازیافتی، در این تحقیق الیاف بازیافتی تهیه‌شده از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه با روش لایه‌نشانی خودسامان با استفاده از جفت پلیمر نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی تیمار شده و تغییرات پتانسیل زتا سطح الیاف را با توجه به متغیرهای pH، هدایت الکتریکی و^۲ درجه استخلاف

³ Old corrugated container (OCC)

⁴ Valley Type Laboratory Beater

¹ Charged substrate

² Degree of substitution (DS)

نشاسته آنیونی نشاسته اصلاح شده با روش اکسیداسیون گروه‌های الکلی به گروه‌های کربوکسیلیک اسید با چگالی بار $940 \mu\text{eq/g}$ - تهیه شده از گیاه تاپیوکا با نام تجاری بار ۹۴۰ -

نشاسته‌ها از شرکت Siam Modified Starch در کشور تایلند تهیه شده‌اند.

نشاسته آنیونی نشاسته اصلاح شده با روش اکسیداسیون گروه‌های الکلی به گروه‌های کربوکسیلیک اسید با چگالی بار $940 \mu\text{eq/g}$ - تهیه شده از گیاه تاپیوکا با نام تجاری

جدول ۱- مشخصات نشاسته‌های مورد استفاده در این تحقیق

| چگالی بار ($\mu\text{eq/g}$) | درجه اختلاف (mol/mol) | حلالیت | شکل ظاهری | منبع | نام تجاری | نوع نشاسته |
|--------------------------------|-----------------------|--------|--------------|---------|------------------|---------------------------|
| - | ۰/۰۱۶ - ۰/۰۲۰ | آب گرم | پودر سفیدرنگ | Tapioca | ExcelCat 18 | نشاسته کاتیونی (DS ۰/۰۱۸) |
| - | ۰/۰۲۵ - ۰/۰۲۹ | آب گرم | پودر سفیدرنگ | Tapioca | ExcelCat 27 | نشاسته کاتیونی (DS ۰/۰۲۷) |
| - | ۰/۰۴۳ - ۰/۰۴۷ | آب گرم | پودر سفیدرنگ | Tapioca | ExcelCat 45 | نشاسته کاتیونی (DS ۰/۰۴۵) |
| -۹۴۰ | - | آب سرد | پودر سفیدرنگ | Tapioca | ExcelSize IA1101 | نشاسته آنیونی |

DDJ با دور ثابت ۷۵۰ دور در دقیقه به مدت ۱۰ دقیقه، با محلول‌های نشاسته تهیه شده به هم زده شد. در همهٔ مراحل آزمایش، تهیه سوسپانسیون الیاف و شستشوی خمیر تیمار شده از آب یون‌زدایی شده تهیه شده با روش اسمزی معکوس با میزان هدایت الکتریکی ($\mu\text{ S/cm}$) ۱۴/۵ (~) استفاده شد. به علت آنیونی بودن بار الکتریکی سطح الیاف، اولین لایه نشانی، با نشاست کاتیونی انجام شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف DDJ با دستگاه قیف بوختر بر روی کاغذ صافی استاندارد واتمن شماره ۴ (دایره‌ای با قطر ۱۸/۵ سانتی‌متر) که مانع خروج نرمه‌های سلولزی می‌شود، آب‌گیری شد. سپس خمیر کاغذ با آب یون‌زدایی شده شستشو و دوباره آب‌گیری از آن انجام گرفت. سپس بار الکتریکی سطح الیاف و تغییرات آن (کاتیونی و آنیونی شدن سطح الیاف پس از هر لایه نشانی) توسط دستگاه آلمانی Mutek SZP06 با توری استاندارد $308 \mu\text{m}$ (اندازه حدود ۵۰ مش) اندازه‌گیری شد. پس از اطمینان از کاتیونی بودن بار سطح الیاف، در مرحلهٔ بعدی لایه نشانی با نشاست آنیونی همانند مرحلهٔ اول صورت گرفت. تا این مرحله یک جفت لایه بر روی سطح الیاف تشکیل شده است. جهت تشکیل لایه‌های بیشتر که در این تحقیق تا هشت لایه انجام گرفت، مراحل فوق تکرار شد.

بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه‌کننده، نشاسته آنیونی در آب حل می‌شود، اما نشاست کاتیونی پس از پخت محلول در آب است. بنابراین به منظور آماده‌سازی آن، محلول ۱ درصد آن را (محلول یکنواخت ۱ گرم نشاسته در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خالص)، بر روی اجاق الکتریکی به مدت ۳۰ دقیقه به آرامی حرارت داده تا به دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد برسد. سپس در این دما به مدت ۳۰ دقیقه دیگر نگهداری شده و در نهایت پس از خنک شدن تا دمای محیط، در همان روز مورد استفاده قرار گرفت [۱۰]. برای جلوگیری از تغییر غلظت نشاسته در اثر تبخیر آب در خلال پخت، دهانه ارلن محتوی محلول نشاسته تا زمان خنک شدن با فویل آلومینیمی کاملاً بسته نگه‌داشته شد.

فرآیند لایه نشانی

برای اختلاط الیاف خمیر کاغذ و محلول‌های نشاست کاتیونی و آنیونی و تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی-آنیونی از دستگاه همزن (DDJ) استفاده شد. بدین منظور، برای هر مرحله لایه نشانی، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون الیاف خمیر کاغذ OCC حاوی ۳ گرم خمیر خشک (درصد خشکی حدود ۰/۶) تهیه شد. سوسپانسیون تهیه شده را در یک بشر یک لیتری ریخته و توسط دستگاه

آن، تشکیل ورقه نم‌دی می‌دهد. پس از مدتی گرفتگی کامل شده و آب به سختی عبور می‌کند، با زدن دکمه اندازه‌گیری، در حین اعمال مکش و فشار و در نتیجه حرکت ذرات ریز بین دو الکترود دستگاه و از داخل لوله‌های موئین درون گرفتگی، اندازه‌گیری پتانسیل زتا صورت می‌گیرد. برای انجام این آزمایش، نمونه‌برداری به صورت کاملاً تصادفی انتخاب و میانگین حداقل سه تکرار از آزمون‌ها ارائه شده است.

نتایج و بحث

ابعاد الیاف

پس از آماده‌سازی خمیر کاغذ، اندازه‌گیری ابعاد الیاف نشان داد که میانگین طولی وزن شده آن $1/02 \text{ mm}$ ، میانگین ضخامت دیواره سلولی $23/8 \text{ }\mu\text{m}$ و زبری الیاف حاصل $141/5 \text{ }\mu\text{g/m}$ می‌باشد (شکل ۲). میانگین طولی کم الیاف بازیافتی یکی از معایب عمده این نوع الیاف بشمار می‌رود که باعث کاهش مقاومت‌های کاغذ می‌شود [۱۱، ۱۲ و ۱۳]. کاهش میانگین طولی الیاف ناشی از تکرار بازیافت و استفاده مکرر الیاف بازیافتی در تولید، امکان قرار دادن این الیاف در چرخه تیمار مکانیکی پالایش و کوبش را جهت اصلاح ساختار الکتروشیمیایی کاهش می‌دهد. از این رو اصلاح ساختار سطح، فعال کردن گروه‌های عاملی و دسترس‌پذیری آن‌ها با تیمار شیمیایی- فیزیکی لایه نشانی خودسامان از روش‌های امیدوارکننده گزارش شده است [۱۴].

تنظیم pH و هدایت الکتریکی سوسپانسیون

الیاف

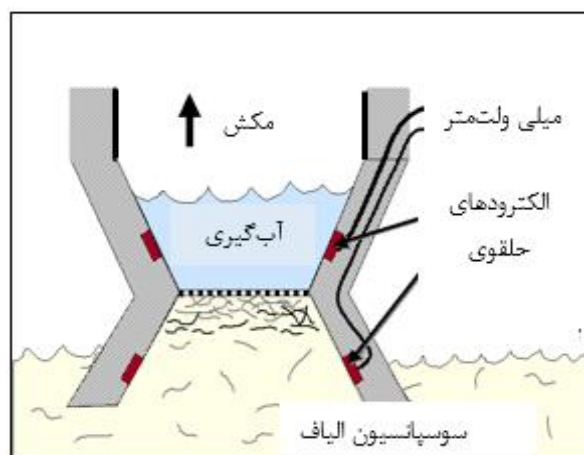
تنظیم pH سوسپانسیون الیاف با $0/5 \text{ N HCl}$ و $0/5 \text{ N NaOH}$ و اندازه‌گیری آن با کمک دستگاه pH meter (WTW, SH 330) انجام شد. با انجام پیش‌آزمون، مقدار pH در چهار سطح: ۵، $7/5$ و 10 برای لایه نشانی نشاسته کاتیونی و شرایط قلبایی ($\text{pH} \approx 10$) برای لایه نشانی نشاسته آنیونی انجام شده است.

اندازه‌گیری و تنظیم میزان هدایت الکتریکی سوسپانسیون با کمک دستگاه EC- METER CM-21P ساخت شرکت DDK.TOA و با واحد $\mu\text{S/cm}$ یا mS/cm صورت گرفته است. برای تنظیم میزان الکترولیت سوسپانسیون الیاف از محلول نمک NaCl در آب خالص که در چهار سطح به ترتیب با هدایت الکتریکی $0/014$ ، $0/16$ ، $0/57$ و $0/14 \text{ mS/cm}$ استفاده شد.

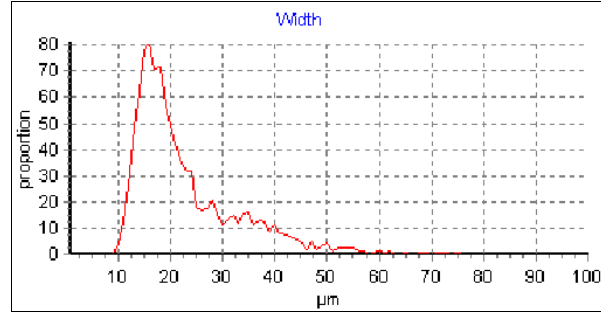
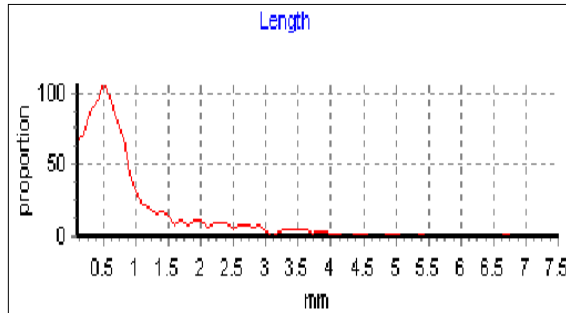
اندازه‌گیری پتانسیل زتا با دستگاه پتانسیل

جریانی (Mutek SZP06)

اندازه‌گیری پتانسیل زتا برای سوسپانسیون الیافی که قابلیت تشکیل گرفتگی بر روی توری را دارد، از دستگاه پتانسیل جریانی استفاده می‌شود. این دستگاه (شکل ۱-۱) دارای حسگر دمایی، هدایت الکتریکی و دو الکترود (چپ) اندازه‌گیری پتانسیل زتا در ناحیه تشکیل نمد ورقه کاغذ می‌باشد (شکل ۱-۱ راست). با زدن دکمه شروع به کار دستگاه، با باز کردن ملایم شیر خلاء، سوسپانسیون از داخل لوله شیشه‌ای مکیده شده و بر روی توری انتهای



شکل ۱- تصویر دستگاه Mutek SZP06 (چپ) و طرح‌واره چگونگی کار آن (راست)

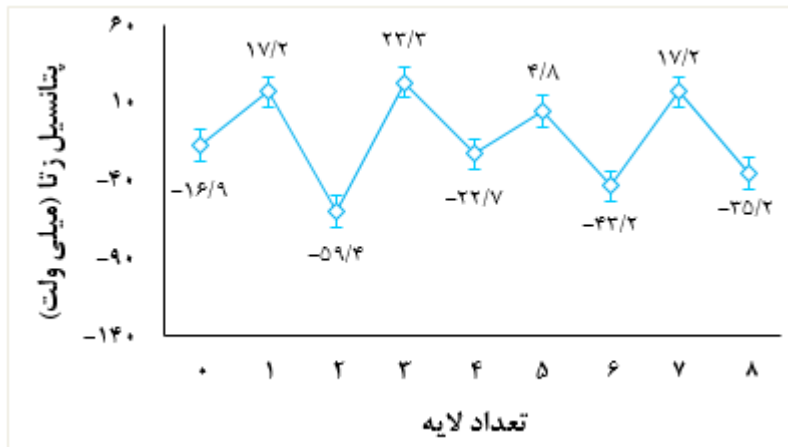


شکل ۲- توزیع ابعاد الیاف بازیافتی OCC اندازه‌گیری شده با دستگاه KAJAANI FS-200

تغییرات پتانسیل زتا

اصولاً یکی از اهداف تکنیک لایه نشانی، اصلاح ویژگی الکتروشیمیایی سطح الیاف است [۶]. اندازه‌گیری پتانسیل زتا علاوه بر این که جهت شناسایی بار سطح الیاف مورد استفاده قرار می‌گیرد؛ در سیستم لایه نشانی، می‌تواند به‌عنوان یک ابزار مهم جهت حصول اطمینان از تشکیل لایه کاتیونی یا آنیونی به کار رود [۱۵]. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود پتانسیل زتا الیاف تیمار نشده منفی و در حدود $4/45 \pm 16/9$ میلی ولت اندازه‌گیری شد که پس از لایه نشانی لایه اول با نشاست کاتیونی، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت تغییر داده شده است ($4/65 \pm 17/2$ میلی ولت).

میلی ولت). این تغییر پتانسیل زتا حاکی از تشکیل اولین لایه (کاتیونی) و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه نشانی نشاست آنیونی و جذب ذرات پلیمر آنیونی است. تحقیقات بر این موضوع تأکید دارند که معکوس شدن بار الکتریکی سطح، پیش‌شرط لازم برای جذب پلی الکترولیت‌ها و تشکیل لایه‌ها عنوان نمودند [۱۶]. در لایه نشانی لایه دوم، پتانسیل زتا دوباره به سمت ناحیه منفی معکوس شده است که حاکی از جذب ذرات نشاسته آنیونی می‌باشد. جذب زیاد ذرات پلیمر (نشاست کاتیونی) سطح الیاف را اشباع نموده و زمینه جذب پلی الکترولیت آنیونی را بر روی لایه نشاست کاتیونی فراهم می‌سازد [۱۷].



شکل ۳- تغییرات پتانسیل زتا سطح الیاف با تشکیل لایه‌های متوالی نشاست کاتیونی و آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است)

آخرین لایه تعیین می‌شود و لایه‌های قبل به لحاظ بار الکتریکی خنثی می‌باشند [۱۷]. در تأیید این نتایج گزارش‌هایی وجود دارد که تغییر بار سطح پس از هر بار لایه نشانی

در ادامه، تغییرات متوالی پتانسیل زتا بیانگر تشکیل متوالی چندلایه‌های نشاست کاتیونی و آنیونی بر روی بستر آنیونی الیاف می‌باشد. بار الکتریکی سطح چندلایه‌ها توسط

نشاسته کاهش می‌یابد.

به‌علاوه همان‌طور که از روند تغییرات پتانسیل زتا در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش DS نشاست کاتیونی بر شدت تغییرات پتانسیل زتا نیز افزوده شده است. در مورد علت آن می‌توان گفت تغییر نقطه اشباع (معکوس شدن بار) به علت افزایش بار الکتریکی نشاسته کاتیونی می‌باشد. همچنین این موضوع می‌تواند به دلیل جدا شدن ذرات نشاسته کاتیونی با DS کم توسط ذرات نشاسته آنیونی با چگالی بار زیاد باشد. این احتمال هم وجود دارد که این نوع نشاسته‌ها (DS پایین) پیکربندی سستی بر روی سطح ایجاد می‌کنند. به‌عبارت‌دیگر، با افزایش تراکم بار نشاسته کاتیونی در چندلایه‌ها، پایداری لایه‌های تشکیل‌شده افزایش می‌یابد. کارایی مؤثرتر پیکربندی مسطح نسبت به پیکربندی سه-بعدی^۲ علت اصلی آن است [۲۵]. که نقاط تماس بیشتر را ایجاد می‌کند (شکل ۵). به‌علاوه، لایه نشانی با نشاست کاتیونی با بار کم سبب تغییرات کمتر در پتانسیل زتا الیاف، به‌ویژه در محدوده پتانسیل آنیونی الیاف در مراحل بعدی لایه نشانی شده است. این موضوع به علت عدم تعادل بار الکتریکی بین نشاست کاتیونی با DS کمتر با نشاست آنیونی مورد استفاده در این آزمایش است که دارای چگالی بار زیادی است ($-940 \mu\text{eq/g}$). در نتیجه، تعادل جذب کمتری نسبت به بقیه نشاسته‌های کاتیونی مورد استفاده نشان داده است.

را به‌عنوان یک متغیر مهم تأییدکننده تشکیل لایه‌های متوالی کاتیونی و آنیونی در فرآیند لایه به لایه معرفی نمودند [۱ و ۱۸]. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، مشاهده غیریکنواختی تغییرات منحنی پتانسیل زتا است که بیشتر به علت تفاوت چگالی بار نشاسته کاتیونی ($DS \sim 0.27$) و نشاسته آنیونی ($-940 \mu\text{eq/g}$) است. بدین علت پتانسیل زتا یک‌لایه گاهی کمتر از پتانسیل زتا لایه قبلی است. به‌عبارت‌دیگر، در روند تغییرات آنیونی سطح (لایه انتهایی) به علت زیاد بودن چگالی بار نشاسته آنیونی با تغییرات کاتیونی با درجه استخلاف کم تفاوت معنی‌داری مشاهده می‌شود. احتمالاً پایداری کم لایه‌ها در مقابل نیروهای برشی نیز می‌تواند علت ثانویه این امر باشد که موجب تخریب لایه‌ها می‌شود [۱۹].

اثر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی بر پتانسیل

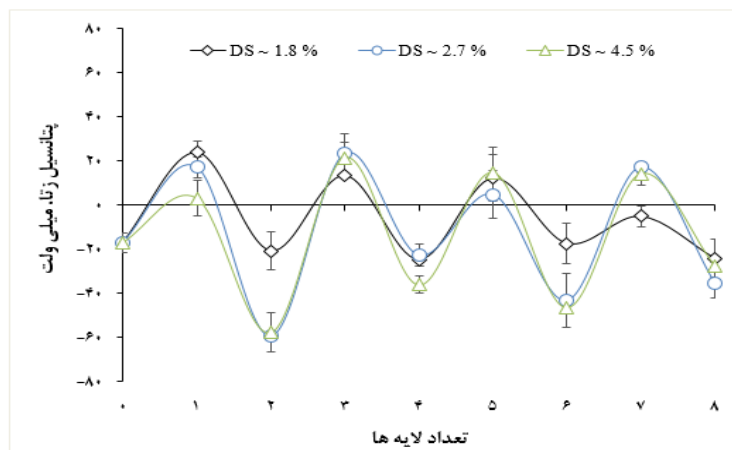
زتا

با تغییر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی، همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، جذب متوالی نشاست کاتیونی و آنیونی بر روی سطح الیاف OCC سبب تغییرات متوالی پتانسیل زتا سطح الیاف شده است. در لایه نشانی لایه اول با نشاست کاتیونی، هرچه بار الکتریکی نشاسته کاتیونی کم‌تر شده است، پتانسیل زتا الیاف بیشتر شده است. زیرا زیر لایه‌ها (سطح الیاف) تأثیر زیادی بر خواص لایه‌های تشکیل شده دارند [۲۰ و ۲۱]. و شواهد اثبات‌شده بیانگر آن است که این تأثیر حتی می‌تواند تا شش لایه را شامل شود [۲۲] و [۲۳]. با افزایش بار الکتریکی، مقدار نشاسته کاتیونی کمتری تا رساندن سطح الیاف به نقطه خنثی بار سطح نیاز خواهد بود [۱۵].

بدیهی است سطوح بالاتر بار کاتیونی منجر به کاهش مقدار جذب افزودنی‌ها می‌شود [۲۴] که احتمالاً به این علت است که پلیمر با بار کاتیونی بیشتر، تمایل به پیکربندی مسطح دارد و روی سطح آنیونی الیاف به‌صورت گسترده، جذب می‌شود [۲۵]. این نوع پیکربندی در جذب، مانع جذب زنجیره‌های دیگر شده و به این دلیل مقدار جذب

² Three dimensional conformation

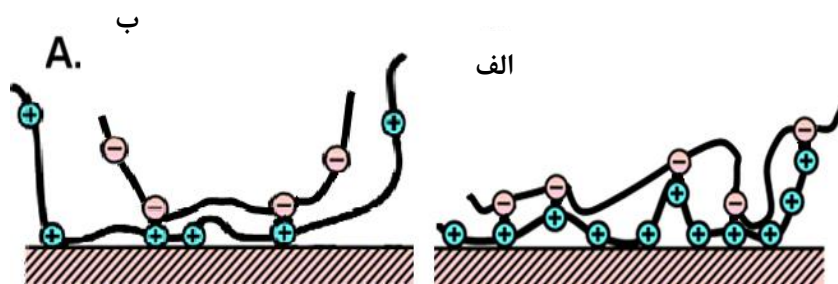
¹ Charge neutrality point



شکل ۴- تغییرات پتانسیل زتا سطح الیاف OCC با لایه نشانی نشاسته کاتیونی با DS مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است)

آنیونی با درجه استخلاف نزدیک به هم به علت روند تشکیل متناسب و با شیب بیشتر، ترکیب مؤثرتری برای لایه‌های انتهایی سیستم لایه به لایه می‌باشد. ضمن این‌که در محیط‌های با غلظت نمک بالاتر، کارایی نشاسته با درجه استخلاف بیشتر، حفظ می‌شود. زیرا درجه استخلاف بیشتر نشاسته کاتیونی اثر غربال شدن جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی پلیمر و سطح آنیونی توسط کاتیون‌های نمک را بسته به سطح DS نشاسته، کم و یا خنثی می‌کند [۱۵].

با مقایسه پتانسیل زتا، می‌توان نتیجه گرفت برای لایه نشانی تعداد لایه‌های کمتر (تا سه لایه)، نشاسته کاتیونی با چگالی بار کمتر عملکرد بهتری نشان داده است. ولی در لایه‌های بعدی، چون جذب نشاسته کاتیونی با DS بالاتر تقریباً از رابطه استوکیومتری بار متعادل یک‌به‌یک تبعیت می‌کند [۲۶] و نشاسته کاتیونی با چگالی بار بیشتر پیکربندی پایدارتری (مسطح) ایجاد می‌کند [۲۵]، لذا نسبت به ترکیبات دیگر در این تحقیق، نشاسته کاتیونی با چگالی بار بیشتر و یا یک ترکیب سازگارتر از نشاسته‌های کاتیونی و



شکل ۵- طرح‌واره‌ای از تأثیر افزایش بار الکتریکی در پایداری لایه‌های تشکیل شده در لایه نشانی خودسامان الف: پلیمرهای با درجه استخلاف بالا ب: پلیمرهای با درجه استخلاف پایین [۲۵]

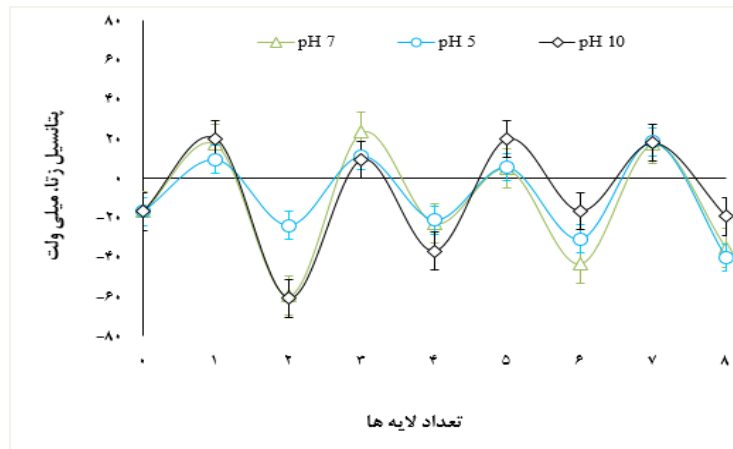
گیری شده است. به عبارت دیگر تا اندازه‌ای الیاف با بار کاتیونی بیشتری در این محدوده pH به دست آمده است. مقادیر pH بیشتر بر رفتار یونی پلیمر و الیاف اثر گذاشته، باعث افزایش درجه یونیزاسیون آن‌ها می‌شود [۶]. برخی محققین دریافتند که میزان یونیزه شدن پلی الکترولیت‌ها

اثر pH بر پتانسیل زتا

بر اساس اطلاعات ارائه شده در شکل ۶، نتایج نشان داد که با تغییر pH محیط لایه نشانی، بین پتانسیل زتا اندازه-گیری شده تفاوت اندکی وجود دارد. هرچه پتانسیل زتا بیشتر در pH خنثی تا قلیایی و در محدوده ۱۰-۷/۵ اندازه-

آنیونی است [۲۸]. بدیهی است افزایش یونیزه شدن پلیمر و الیاف باعث افزایش جذب نشاسته و افزایش کارایی سیستم لایه به لایه خواهد شد.

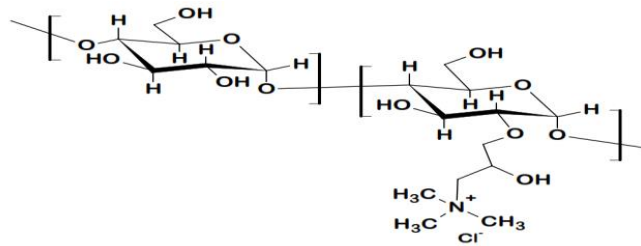
در ساختار چندلایه‌ها به خارجی‌ترین لایه پلیمری وابسته است. درجه یونیزاسیون چندلایه‌ها هنگامی که آخرین لایه کاتیونی است؛ به مراتب بیشتر از زمانی است که آخرین لایه



شکل ۶ - تغییرات پتانسیل زتا سطح الیاف OCC با لایه نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی در pH مختلف (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است)

وابسته به pH بوده و حالت کاتیونی خود را در کل دامنه pH حفظ می‌کنند و بار آن‌ها با تغییر pH تغییر نمی‌کند. لذا با توجه به ثابت بودن درجه کاتیونی نشاسته، شاید بتوان نتیجه گرفت واکنش کمتر الیاف OCC نسبت به تغییر pH علت اختلاف کمتر پتانسیل زتا باشد.

نشاسته نوع چهارم (شکل ۷) پرکاربردترین نوع نشاسته مصرفی در پایانه‌تر سیستم‌های مختلف اسیدی تا قلیایی است [۲۹]. نشاسته کاتیونی مورد استفاده در این تحقیق نیز از نوع نشاسته کوارترنری بوده که با گروه‌های آمین نوع چهارم کاتیونی شده است. گروه‌های آمینی نوع چهارم غیر



شکل ۷ - ساختار شیمیایی نشاسته کوارترنری، کاتیونی شده با گروه‌های آمین نوع چهارم [۲۹]

pH پیکربندی مولکول‌ها را نیز تغییر می‌دهد [۶].

اگرچه تأثیرات مقدار pH بر بار الکتریکی سطح الیاف و پتانسیل الکتروستاتیکی پیچیده می‌باشد [۲۵]، اما برخی محققین گزارش کردند که افزایش pH سبب یونیزه شدن گروه‌های کربوکسیلیک و دیگر گروه‌های موجود بر روی سطح الیاف می‌شود [۳۰]. برخی دیگر عقیده دارند تغییر

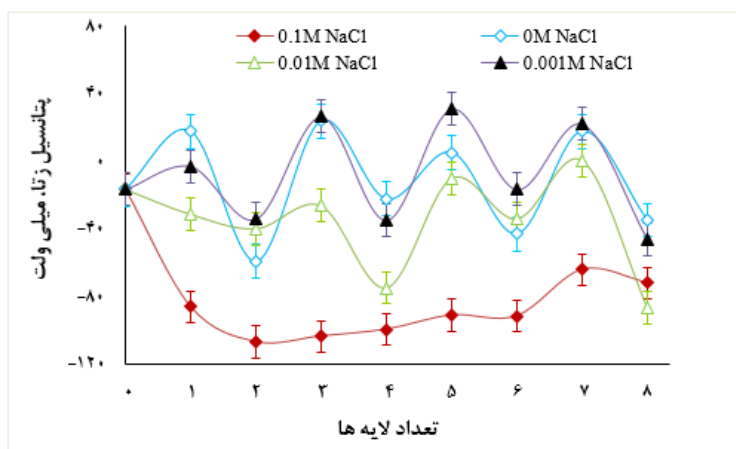
اثر میزان هدایت الکتریکی بر پتانسیل زتا

میزان هدایت الکتریکی سوسپانسیون الیاف تأثیر زیادی

1 Electrokinetic potential

جاذبه الکترواستاتیکی و هم واکنش‌های غیر یونی نظیر پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی می‌تواند انجام می‌شود. بنابراین اثر هم‌زمان نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی و غیر الکترواستاتیکی احتمالاً باعث افزایش جذب نشاسته و افزایش پتانسیل زتا شده است.

بر میزان یونیزه شدن (گروه‌های مختلف) سطح الیاف [۶] و پیکربندی ماکرو مولکول‌های پلی الکترولیت‌ها بر روی سطح الیاف دارد [۶]. همان‌طور که در شکل ۸ ملاحظه می‌شود در اولین لایه، پتانسیل اندازه‌گیری شده در شرایط بدون نمک، 0.0M NaCl، کاتیونی‌تر است که حاکی از جذب بیشتر نشاسته کاتیونی است. جذب در لایه اول هم در اثر نیروهای



شکل ۸- تغییرات پتانسیل زتا سطح الیاف OCC با لایه نشانی نشاسته کاتیونی و آنیونی در سطوح مختلف هدایت الکتریکی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است)

الکترولیت‌ها، محدودیتی در جذب سطحی به وجود خواهد آمد. بدین ترتیب که با افزایش میزان الکترولیت‌ها از مقادیر بسیار کم به زیاد، گستردگی پلی الکترولیت‌ها در فضای اطراف کمتر می‌شود و به همین جهت مولکول‌های بیشتری قابلیت جذب بر روی واحد سطح را خواهند داشت (شکل ۹). در نتیجه الیاف کاتیونی شده بیشتری در لایه‌های بعدی به دست آمده است. در ادامه، افزایش بیشتر غلظت الکترولیت‌ها به علت اثر غربال‌شدن^۲ جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات پلیمر و سطح الیاف، جذب سطحی کاهش می‌یابد. در نتیجه با افزایش میزان هدایت الکتریکی پتانسیل زتا سطح الیاف کاهش یافته است. فشرده شدن لایه دوگانه یونی^۳، کاهش یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیلیک اسید سطح الیاف، کاهش انرژی آزاد واکنش [۱۵]، تشکیل حلقه و دنباله‌های آزاد پلیمرها بر روی سطح، ناهم‌واری بیشتر لایه

اما نکته جالب‌تر این است که پتانسیل زتا حاصل از لایه نشانی در غلظت یونی ۰/۰۰۱ مولار نمک کلرید سدیم بیشتر از شرایط بدون نمک است. و در واقع هدایت الکتریکی رفتار دوگانه افزایشی-کاهشی بر پتانسیل زتا سطح الیاف داشته است. کاهش دافعه بین بارهای هم‌نام بر روی مولکول‌های پلیمر به علت اثر غربال شدن، باعث کاهش طول غربالگری دبابی^۱ شده؛ در نتیجه شکل‌بندی مولکول‌ها فشرده‌تر می‌شود. این امر باعث انحراف جذب از استوکیومتری بار ۱:۱ می‌شود. (عدم حضور واکنش‌های غیر الکترواستاتیکی) و حتی احتمال معکوس شدن بار نیز وجود دارد. بنابراین پیکربندی مؤثرتر و کمتر توسعه یافته مولکول‌های نشاسته از یک طرف و اندازه مؤثر مولکول‌ها [۳۱] از طرف دیگر، باعث افزایش جذب نشاسته در این سطح هدایت الکتریکی شده است. لذا می‌توان گفت در فرآیند جذب پلیمرها تحت شرایط الکترواستاتیک، با افزایش میزان

² Screening effect

³ Electrostatic double layer

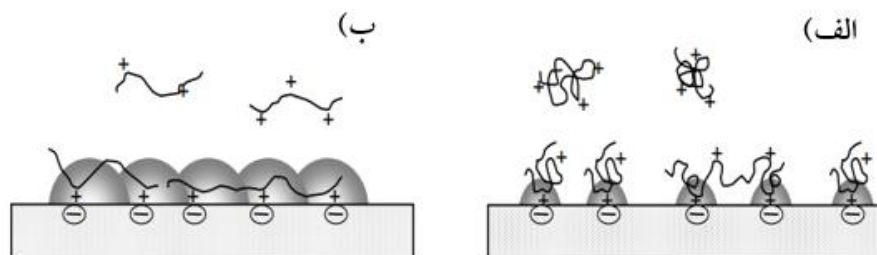
¹ Screening Debye length

درحالی‌که در تعداد لایه‌های بیشتر، وجود تعادل بار الکتریکی ذرات، عامل مهمی در پایداری جذب می‌باشد که باعث افزایش پتانسیل زتا در لایه‌های انتهایی شد. افزایش pH محیط لایه نشانی بر رفتار یونی پلیمر و الیاف اثر گذاشته، باعث افزایش درجه یونیزاسیون آن‌ها شده است. درجه یونیزاسیون چندلایه‌ها هنگامی که آخرین لایه نشاسته کاتیونی است؛ بیشتر از زمانی است که آخرین لایه نشاسته آنیونی است. بدیهی است افزایش یونیزه شدن پلیمر و الیاف باعث افزایش جذب نشاسته و افزایش کارایی سیستم لایه - نشانی شده است. از این رو، در دامنه pH خنثی تا قلیایی و در محدوده ۷/۵-۱۰، زتا بیشتری اندازه‌گیری شده است. هدایت الکتریکی از طریق تغییر میزان یونیزه شدن سطح الیاف و تغییر پیکربندی مولکول‌های پلیمر و در نتیجه تغییر برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین ذره (الیاف) و زنجیره نشاسته، بر میزان جذب آن تأثیر گذاشته است. هدایت الکتریکی اثر دوگانه‌ای در سیستم لایه نشانی نشان داد. ابتدا در شرایط کم هدایت الکتریکی، جذب نشاسته به علت پیکربندی مؤثرتر ذرات پلیمر و گستردگی بهتر آن پیرامون سطح الیاف، افزایش یافته است. اما در ادامه با افزایش هدایت الکتریکی و ممانعت در جاذبه الکترواستاتیکی، با کاهش میزان جذب نشاسته، پتانسیل زتا کاهش یافت.

تشکیل شده [۳۲] و کاهش جذب پلیمرها [۳۱]، نیز از دلایل این نتیجه می‌توانند باشند. در زمان اندازه‌گیری پتانسیل زتا الیاف در سطح ۰/۱ مولار نمک NaCl، به علت حساسیت زیاد دستگاه اندازه‌گیری پتانسیل زتا به روش پتانسیل جاری (SP) و بالا بودن میزان الکتروولیت (هدایت الکتریکی ۱۰/۵۷ میلی‌زیمنس بر سانتی‌متر)، سیستم دچار خطا شده و در تمام مراحل لایه نشانی اعداد منفی بزرگی در حدود ۱۰۰- میلی‌ولت نشان داده است. به عبارت دیگر، نتایج ۰/۱ مولار خارج از دامنه روش اندازه‌گیری بوده و در نتیجه اعداد دور از انتظار بر روی صفحه نمایش ظاهر شد.

نتیجه‌گیری

جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی/ آنیونی پلیمر و سطح یونیزه الیاف عامل اصلی در فناوری خودسامان لایه - نشانی است. هر عاملی که باعث تغییر این جاذبه شود، کارایی فرآیند لایه نشانی را تغییر می‌دهد. نتایج این تحقیق نشان داد تغییر DS نشاسته کاتیونی، مقدار pH و هدایت الکتریکی محیط واکنش از جمله عوامل تغییر رفتار یونی سطح الیاف است. در جذب لایه به لایه نشاسته کاتیونی، با کاهش DS مقدار بیشتری از آن نیاز است تا بار سطح الیاف خنثی شود و این امر باعث افزایش مقدار جذب شده است.



شکل ۹- جذب الکترواستاتیکی پلی الکترولیت در شرایط: الف) دارای نمک، $d > k^{-1}$ (اتصال نقطه به رشته پارها؛ استوکیومتری جذب نامتعادل، پیکربندی فشرده پلیمر، معکوس شدن بار) d : فاصله بین پارها، k^{-1} : ضخامت لایه دوگانه یونی) ب) بدون نمک، $d < k^{-1}$ (اتصال نقطه به نقطه پارها؛ استوکیومتری جذب متعادل ۱:۱، پیکربندی گسترده پلیمر، خنثی سازی بار) [۳۱].

منابع

- [1] Lvov, M. Y., Grozdits, G. A., Eadula., 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.
- [2] Rudi, H., Saedi, H. and Kermanian, H., 2019. Fabrication of self-assembled polysaccharide multilayers on broke chemi-mechanical pulp fibers: Effective approach for paper strength enhancement. Polymer Testing, 74:170-177.
- [3] Xing, Q., Eadula, S. R., and Lvov, Y. M., 2007. Cellulose fiber-enzyme composites fabricated through layer-by-layer nanoassembly. Biomacromolecules, 8:1987-1991.
- [4] 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.
- [5] 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 (allylamine). European Polymer Journal, 43:4075-4091.
- [6] 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.
- [7] 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. JPPS, 28:222-228.
- [8] Bhardwaj, K.N., Duong, T.D. and Nguyen, K.L., 2004. Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 236:39-44.
- [9] Lecourt, M., Sigoillot, J.C. and Petit-Conil, M., 2010. Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality. Process Biochemistry, 45:1274-1278.

¹ Mean-fields charges

² Charge reversal

³ Point-charges

⁴ Charge compensation

- [10] Rudi, H., Ghorbannazhad, P and Hubbe, M.A., 2018. Optimizing the mechanical properties of papers reinforced with refining and layer-by-layer treated recycled fibers using response surface methodology. *Carbohydrate polymers*, 200: 391-399.
- [11] Najjian, F., Rudi, H., Resalati, H. and Jalali Torshizi, H., 2019. Application of bio-based modified kaolin clay engineered as papermaking additive for improving the properties of filled recycled papers. *Applied Clay Science*, 182(105258):1-10.
- [12] Ellis R.L. and Sendlachek, K.M., 1993. Recycled versus virgin-fiber characteristics: A comparison in Secondary Fiber Recycling, R.J. Spangenberg (ed.), TAPPI Press, Atlanta, GA, Ch. 2: 7-19.
- [13] Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., Rudi, H. and Ramezan, O., 2016. Performance of nano fibrillated cellulose (NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled pulp and paper properties of old corrugated containers (OCC). *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 7(2): 297-309.
- [14] Rudi, H., Ghorbannazhad, P. and Hubbe, M.A., 2018. Optimizing the mechanical properties of papers reinforced with refining and layer-by-layer treated recycled fibers using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*, 200:391-399.
- [15] Van de Steeg, H.G.M., Cohen Stuart, M.A., Arie De Keizer, M.A. and Bijsterbosch, B.H., 1992. Polyelectrolyte adsorption: A subtle balance of forces. *Langmuir*, 8(10): 2538-2546. *Carbohydrate polymers* 200, 391-399
- [16] 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*, 21: 319-348.
- [17] Saarinen, T., Österberg, M. and Laine, J., 2008. Adsorption of polyelectrolyte multilayers and complexes on silica and cellulose surfaces studied by QCM-D. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330:134–142.
- [18] 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.
- [19] Köstler, S., Delgado, A.V. and Ribitsch, B.V., 2005. Surface thermodynamic properties of polyelectrolyte multilayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 286:339–348.
- [20] Decher, G. and Schlenoff, J. B., (Eds), 2003. *Multilayer Thin Films*, Wiley-VCH: New York/Weinheim, p.524.
- [21] Wong, J.E., Rehfeldt, F., Hänni, P., Tanaka, M. and Klitzing, R.v., 2004. Swelling Behavior of Polyelectrolyte Multilayers in Saturated Water Vapor. *Macromolecules*, 37:7285–7289.
- [22] Ladam, G., Schaad, P., Voegelé, J.C., Schaaf, P., Decher, G. and Cuisinier, F., 2000. In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers. *Langmuir*, 16:1249–1255.
- [23] Kulcsar, A., Vogel, J.C., Schaaf, P. and Kekicheff, P., 2005. Glassy state of polystyrene sulfonate/polyallylamine polyelectrolyte multilayers revealed by the surface force apparatus. *Langmuir*, 2005: 21(4): 1166-1170.
- [24] 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.
- [25] Hubbe M: Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent- A review. *BioResource*. 2006: 1(2):281-318.
- [26] Wagberg, L., Pettersson, G. and Notley, S., 2004. Adsorption of bilayers and multilayers of cationic and anionic co-polymers of acrylamide on silicon oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274:480–488.

- [27] Hubbe, M.A., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents—A review. *BioResources*, 1(2):281-318.
- [28] Xie, A.F. and Granick, S., 2002. Local Electrostatics in a Polyelectrolyte Multilayer with Embedded Weak Polyelectrolyte. *Macromolecules*, 35:1805-1813.
- [29] Solarek, D.B., 1986. Cationic starches. In “Modified Starches: Properties and Uses”, ed. Wurzburg O.B., CRC Press Inc, Boca Raton, Chapter 8:113–125.
- [30] Herrington, T. and Midmore, B., 1984. Adsorption of ions at the cellulose/aqueous electrolyte interface. Part 1. Charge/pH isotherms. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 180(6):1525-1537.
- [31] Wang, F. and Martnin, 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.
- [32] Dubas, S.T. and Schlenoff, J. B., 1999. Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers. *Macromolecules*, 32:8153-8160.
- [33] Horvath, A.T., Elisabet, A., Horvath, Lindström., T. and Wågberg, L. Adsorption of Highly Charged Polyelectrolytes onto an Oppositely Charged Porous Substrate. *Langmuir*, 24(15):7857-66.

Effect of Self-assembly Layering Factors of Cationic Starch on Pulp Zeta Potential

Abstract

The layering process has been applied to modify the surface properties of solid materials including cellulosic fibers, to increase the amount of additives absorption on the surface of cellulosic fibers. Electrostatic attraction between charged particles and the ionized surface of the material is the major responsibility for this process. Therefore, current research has been conducted to examine the effect of cationic starch degree of substitution (DS), pH, and conductivity of layering medium on the zeta potential of recycled fibers. Accordingly, for eight-stage layering, pulp fibers suspension of old corrugated container (OCC) has been successively mixed with solutions of cationic/anionic starch. After each stage, the zeta potential of fibers has been measured. The obtained results showed an increase in zeta potential in fewer assembled layers when low DS of starch was applied. In layering in the pH range of approximately 7.5-10, the larger amount of zeta potential has been measured. Additionally, the zeta potential has been increased in low conductivity conditions, possibly due to the more efficient configuration of starch particles around the fiber's surface.

Keywords: Self-assembly layering, Old corrugated container pulp fibers, Zeta potential, Layer-by-Layer technique.

H. Rudi

Associate Professor, Biorefinery
Department, Faculty of New
Technologies and Aerospace
Engineering, Shahid Beheshti
University, Iran

Corresponding author:
h_rudi@sbu.ac.ir

Received: 2022/04/19
Accepted: 2022/05/24