

اصلاح الیاف وازده خمیرکاغذ NSSC با روش لایه نشانی و بررسی تأثیر آن بر خواص کاغذ

چکیده

در این تحقیق، اصلاح الیاف وازده خمیر کاغذ نیمه شیمیایی سولفیت خنثی (NSSC) با استفاده از روش لایه نشانی لایه به لایه و با تشکیل چندلایه های پلیمری نشاسته انجام گرفت. پس از جداسازی الیاف و تهیه سوسپانسیون الیاف با درصد خشکی ۰/۵ درصد و ایجاد هدایت الکتریکی حدود $437 \mu\text{s/cm}$ با افزودن محلول آبی یک میلی مول کلرید سدیم، آزمایش های تیمار الیاف برای تشکیل لایه های پلیمری (تا ۵ لایه متوالی) انجام شد. در ادامه، شاخص نگهداری آب (WRV) در نمونه ها جهت ارزیابی تأثیر این روش بر میزان آبدوستی الیاف اندازه گیری شد. سپس از این الیاف کاغذهای دست ساز استاندارد (60 ± 3 گرم بر مترمربع) تهیه و ویژگی های فیزیکی و مقاومتی آن ها به عنوان تابعی از تعداد لایه های لایه نشانی شده بر روی الیاف مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با تیمار الیاف وازده خمیر کاغذ NSSC با روش لایه به لایه، به علت افزایش جذب الکترواستاتیکی نشاسته، شاخص نگهداری آب الیاف افزایش یافت. تغییرات متوالی به صورت افزایش دانسیته ظاهری و کاهش ضخامت کاغذ نیز تشکیل چندلایه های پلیمر نشاسته بر روی الیاف وازده را تأیید می کند. تشکیل این چندلایه ها بر روی الیاف وازده سبب توسعه فراوان شاخص های مقاومت به کشش (از $13/21 \text{ N.m/g}$ به $30/65 \text{ N.m/g}$) و مقاومت به ترکیدن (از $1/23 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ به $2/36 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$) شده است. تصاویر الکترونی تهیه شده نیز فشرده شدن بافت کاغذ و توسعه مقاومت های کاغذ را در اثر افزایش قابلیت پیوند یابی بین الیاف تأیید می کند.

واژگان کلیدی: الیاف وازده، نشاسته، خمیر کاغذ NSSC، لایه های خودسامان، خواص کاغذ.

حمیدرضا رودی^{۱*}
حسیه سعیدی^۲
حسین کرمانیان^۳

^۱ استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

^۲ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری های نوین، دانشگاه شهید بهشتی

^۳ استادیار، گروه مهندسی سلولز و کاغذ، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

مسئول مکاتبات:

h_rudi@sbu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۳۰

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۱/۱۴

مقدمه

در کارخانه های مختلف کاغذسازی به طور معمول بخشی از ماده اولیه فیبری برای تهیه کاغذ، کاغذهای وازده از خط تولید^۱ است. الیاف حاصل از خمیر کاغذ این نوع کاغذها به دلیل این که به دست مصرف کننده نمی رسد^۲، به الیاف بازیافتی بکر^۳ نیز معروف است. الیاف

بازیافت شده چه آنهایی که حاصل از وازده خط تولید هستند و چه آنهایی که به دست مصرف کننده می رسند^۴، نسبت به الیاف بکر ویژگی های کیفی ضعیفتری دارند. عملیات مختلف تولید کاغذ مانند فرآوری شیمیایی (استفاده از افزودنی های شیمیایی در پایانه تر)، تیمارهای مختلف مکانیکی (پالایش و پرس) و یا فعالیت هایی نظیر خشک کردن، به شدت رفتار کاغذ و الیاف حاصل از آن را

^۱On-site mill broke

^۲Pre-consumer

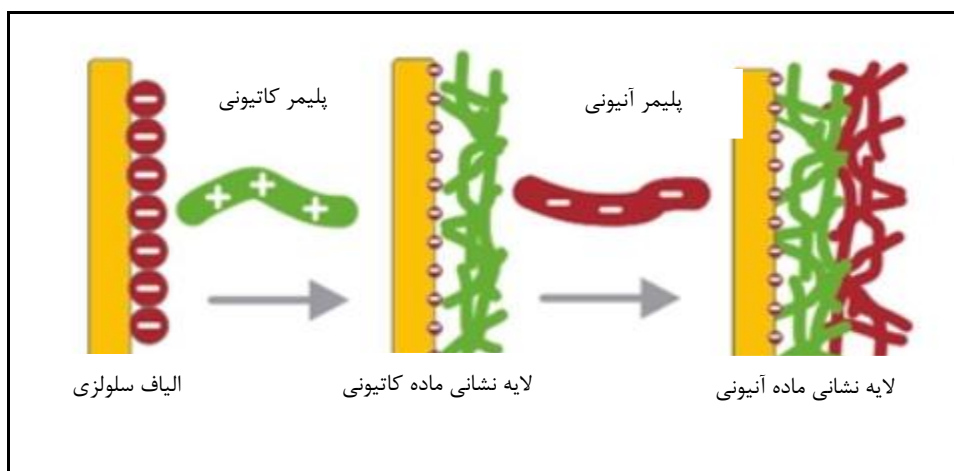
^۳Genuine recycled fibers

^۴Post-consumer

این روش با لایه گذاری متوالی مواد کاتیونی و آنیونی بر روی یک زیرلایه که دارای بار الکتریکی است (پتانسیل زتا در مورد الیاف سلولزی) انجام می‌شود (شکل ۱). در واقع، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات یونی و سطح یونیزه زیرلایه، علت اصلی در جذب پلی الکترولیت است [۲، ۳، ۴]. این تکنیک در حوزه خمیر کاغذ و کاغذ، برای افزایش مقاومت‌های کاغذ تهیه شده از الیاف بکر [۲] و الیاف بازیافتی OCC [۵] مورد استفاده قرار گرفته است. در برخی از تحقیقات نیز امکان ساخت کاغذهایی با کاربردهای ویژه از جمله کاغذ هادی الکتریسیته [۶] با استفاده از آن مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی، با تیمار LbL، خصوصیات الکتروشیمیایی سطح الیاف بهبود می‌یابد [۷]. در نتیجه با جذب بیشتر مولکول‌های پلیمر مقاومت دهنده، پیوند بین الیاف توسعه یافته و مقاومت‌های آن افزایش می‌یابد.

در مراحل بازیافت و ساخت مجدد کاغذ تحت تأثیر قرار می‌دهد، به طوری که اغلب ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ بازیافتی حاصله تغییرات نامطلوب فراوانی پیدا می‌کنند [۱]. افت کیفیت در این نوع از الیاف سبب می‌شود که سهم استفاده از این خمیر کاغذها نسبت به خمیرهای بکر در مخلوط خمیر کاغذ نهایی برای تولید کاغذ کم باشد؛ زیرا با افزایش سهم الیاف وازده در خمیر کاغذ نهایی عمدتاً کاغذهایی با کیفیت مطلوب از آن تولید نمی‌شود. لذا پژوهشگران در تلاش‌اند تا با استفاده از فناوری‌ها و روش‌های جدید علمی، به موازات کنترل و بهینه‌سازی شاخص‌های فرآیند تولید، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ را نیز بهبود بخشند. نانو فناوری لایه نشانی لایه به لایه از جمله این روش‌ها است.

نانو فناوری لایه نشانی لایه به لایه روشی آسان جهت تشکیل لایه‌های نازک از مواد مختلف با ساختار و عاملیت قابل کنترل، است. تشکیل چندلایه‌های پلی الکترولیتی در



شکل ۱- طرح کلی فرآیند لایه به لایه با لایه نشانی یک دولایه پلیمری کاتیونی-آنیونی

پوشش‌دهی می‌شوند، از جمله این موارد است [۸، ۹، ۱۰، ۱۱]. با توجه به اینکه گزارشی در مورد کارایی روش لایه نشانی لایه به لایه بر روی الیاف خمیر کاغذ وازده در سوابق تحقیق یافت نشده است. در این پژوهش، اصلاح الیاف وازده خمیر کاغذ NSSC با استفاده از روش لایه نشانی لایه به لایه جفت پلیمر نشاسته‌های کاتیونی و آنیونی و تأثیر آن بر خواص مقاومتی کاغذهای تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفته است.

این روش نه تنها برای افزایش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ بلکه برای تهیه کاغذهایی با کاربردهای ویژه همانند کاغذهای هوشمند^۵، کاغذهای مغناطیس^۶، کاغذهای فوق آب‌گریز^۷ و ساخت نانو حسگرهای کاغذی^۸ که در طی آن ذرات با تکنیک LbL بر روی سطوح الیاف سلولزی

- 1 Smart papers
- 2 Magnetic papers
- 3 Super hydrophobic papers
- 4 Paper nanosensors

محیط نمکی ملایم جذب نشاسته را افزایش می‌دهد [۱۲]، [۱۵]. اندازه‌گیری و تنظیم میزان الکترولیت سوسپانسیون الیاف با کمک دستگاه Conductometer و با واحد $\mu\text{S}/\text{cm}$ صورت گرفت.

تکنیک لایه به لایه

جهت تیمار لایه به لایه، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف وازده با درصد خشکی حدود ۰/۵ و با اضافه کردن نمک کلرید سدیم (۱mM، ۰/۰۵۸ گرم نمک در یک لیتر آب) تهیه شد. از دستگاه همزن آزمایشگاهی جهت اختلاط خمیر کاغذ و محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی استفاده شد. سوسپانسیون تهیه‌شده در یک بشر یک لیتری ریخته و توسط دستگاه همزن (۷۵۰ دور در دقیقه) به مدت ۱۰ دقیقه [۱۵]، با محلول‌های نشاسته تهیه‌شده به هم زده شد. بدین منظور برای اولین لایه نشانی، چون الیاف دارای پتانسیل زتای منفی می‌باشند، نشاسته کاتیونی به مقدار ۱٪ بر مبنای خمیر خشک به سوسپانسیون اضافه شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات بشر بر روی کاغذ صافی آب‌گیری و مجدداً، خمیر کاغذ با آب رقیق‌سازی شد. سپس در مرحله بعدی لایه نشانی با نشاسته آنیونی همانند مرحله اول صورت گرفت. برای تشکیل لایه‌های بیشتر که در این پژوهش در پنج لایه انجام گرفت، مراحل فوق عیناً تکرار شد. سپس شاخص نگهداری آب الیاف با استفاده از روش استاندارد TAPPI UM-256 با انجام سانتریفیوژ نمونه خمیر تر الیاف (۰/۸ گرم وزن خشک) در دمای حدود ۲۵ درجه سانتی‌گراد با دور ۳۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۳۰ دقیقه مورد ارزیابی قرار گرفت [۱۳].

اندازه‌گیری ویژگی‌های کاغذ دست‌ساز

کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه 3 ± 60 گرم بر مترمربع طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شدند. سپس نمونه‌ها بر اساس استاندارد SCAN P-2:75 در اتاق مخصوص آزمون‌های کاغذ در شرایط استاندارد رطوبت نسبی ($RH \approx 50 \pm 2\%$) و دمایی ($T \approx 23 \pm 1^\circ\text{C}$) تا زمان انجام آزمایش نگهداری شدند. اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها طبق استاندارد SCAN P-7 انجام شد. شاخص مقاومت به کشش کاغذ و بر اساس دستورالعمل SCAN

مواد و روش‌ها

خمیر کاغذ

نمونه‌های کاغذ وازده NSSC از شرکت صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. سپس بر اساس آیین‌نامه SCAN C-25:76، خرده کاغذها در آب شهری حداقل به مدت ۴ ساعت خیسانده و سپس با استفاده از دستگاه آزمایشگاهی Valley Beater L&W جداسازی الیاف^۹ انجام گرفت. در نهایت، پس از شستشوی الیاف بر روی الک ۴۰۰ مش خمیر کاغذ وازده NSSC با درجه روانی حدود 460 ± 10 میلی‌لیتر^{۱۰} (CSF) تهیه گردید. خمیر کاغذ حاصله پس از اندازه‌گیری میزان رطوبت تا زمان استفاده برای انجام سایر آزمایش‌های لازم، در داخل زیپ کیپ در یخچال تحت دمای حدود 5°C نگهداری شد.

مواد شیمیایی

نشاسته کاتیونی مورد استفاده (DS=0.27%) نوع کوارترنری^{۱۱} (چهار جزئی) تهیه‌شده از گیاه تاپیوکا^{۱۲} و بانام تجاری ExcelCat 27 است. نشاسته آنیونی با درجه اختلاف ۰/۱۴۵ درصد تهیه‌شده از این گیاه بانام تجاری ExcelSize IA1101 مورد استفاده قرار گرفت. این نشاسته‌ها از شرکت Siam Modified Starch Co. LTD کشور تایلند تهیه شدند. بر اساس دستورالعمل شرکت عرضه‌کننده، نشاسته کاتیونی پس از پخت محلول در آب بوده و به‌منظور آماده‌سازی، محلول ۱ درصد آن را (محلول یکنواخت ۱ گرم نشاسته در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب خالص)، بر روی اجاق الکتریکی به‌آرامی 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، بلافاصله مورد استفاده قرار گرفت. نشاسته آنیونی قابل‌حل در آب سرد است. از محلول آبی یک میلی مول کلرید سدیم برای افزایش مقدار اندک هدایت الکتریکی سوسپانسیون خمیر کاغذ ($\approx 438 \mu\text{S}/\text{cm}$) استفاده شده است. چون پژوهش‌ها نشان می‌دهد که

⁹ Slushing

¹⁰ Canadian standard freeness

¹¹ Quaternary

¹² Tapioca

درون دیواره الیاف به وسیله فشار اسمزی باشند. بدیهی است که این امر آب دوستی و میزان آب نگهداری شده توسط الیاف را بیشتر کرده است. از این رو، برخلاف تیمار مکانیکی پالایش، این مکانیسم نوعی آبدار کردن شیمیایی الیاف نامیده می‌شود. همچنین گزارش شده است که الیاف با WRV بیشتر انعطاف پذیری بیشتری، داشته لذا ویژگی-های مقاومتی بیشتری در کاغذهای تهیه شده قابل پیش‌بینی است [۱۶].

ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذ

به‌طور کلی با افزایش آب دوستی، تورم و انعطاف پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی الکترولیت‌های آب-دوست (همچون نشاسته کاتیونی) روی می‌دهد، ضخامت کاغذ کاهش و دانسیته آن در گراماژ ثابت افزایش می‌یابد [۳]. همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود با تیمار الیاف وازده خمیر کاغذ NSSC با روش لایه نشانی لایه به لایه، ضخامت کاغذ با لایه نشانی نشاسته کاتیونی (لایه-های فرد) کاهش و با لایه نشانی نشاسته آنیونی (لایه‌های زوج) افزایش یافته است. این امر بیانگر تشکیل لایه‌های متوالی کاتیونی-آنیونی نشاسته بر روی الیاف وازده است؛ زیرا دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته بین الیاف به‌طور فراوانی به‌وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، نظیر نشاسته کاتیونی بهبود می‌یابد [۱۷]. در نتیجه کاغذ متراکم‌تر شده و ضخامت آن کاهش می‌یابد. با جذب نشاسته کاتیونی در لایه‌های متوالی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف پذیری الیاف افزایش می‌یابد، این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف شده [۱۸، ۱۹]. لذا ضخامت کاغذ مجدداً کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، نشاسته آنیونی به دلیل اثرات معکوس سبب کاهش پیوند بین الیاف شده، ضخامت کاغذها افزایش و دانسیته آن کاهش یافته است. زمانی که آخرین لایه آنیونی است، چندلایه‌های پلیمری از صلبیت بیشتری برخوردارند [۲۰]. لذا با صلبیت بیشتر لایه انتهایی، واکنش پذیری بین الیاف کاهش یافته، ضخامت بیشتر و دانسیته کمتری نسبت به لایه قبلی حاصل شده است.

P-67:93، شاخص مقاومت به ترکیدن طبق دستورالعمل TAPPI T403 om 91، شاخص مقاومت به پاره شدن بر اساس استاندارد TAPPI T414 om-04 اندازه‌گیری شد. همچنین با استفاده از تصاویر الکترونی تهیه شده به‌وسیله میکروسکوپ الکترونی Hitachi SU 3500 از سطح کاغذ تیمار نشده و تیمار شده، تغییرات در ویژگی‌های سطحی الیاف و شبکه کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

نتایج و بحث

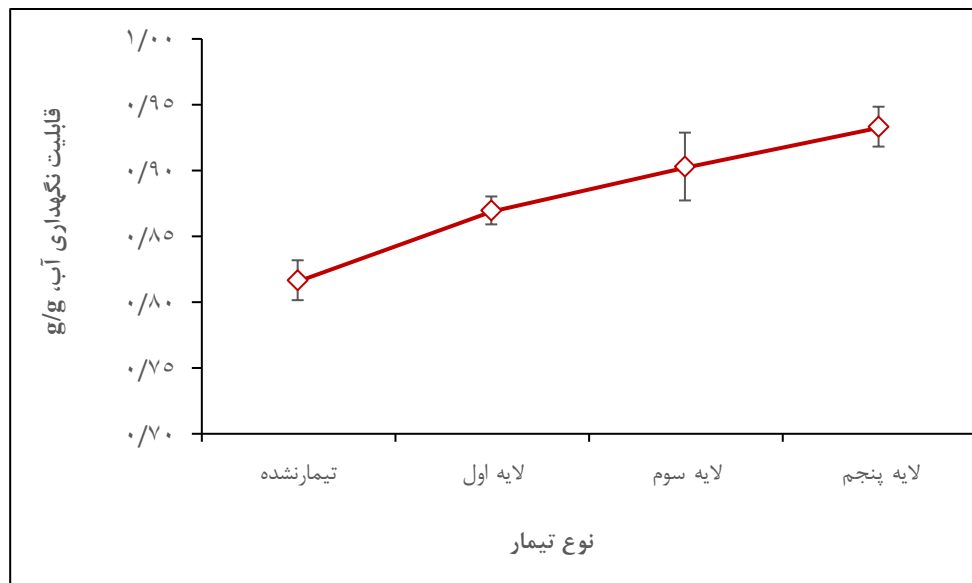
شاخص نگهداری آب (WRV)

نسبت وزن آب به وزن خشک الیاف پس از سانتریفوژ روی یک نمونه خمیر تر به مدتی مشخص و با اعمال نیرویی مشخص (معمولاً به مدت ۳۰ دقیقه و با گرانش ۳۰۰۰ دور در دقیقه) شاخص نگهداری آب نامیده می‌شود [۱۳]. شاخص نگهداری آب را به‌عنوان نشانه‌ای از اینکه آب آزاد با چه استحکامی به ساختار الیاف پیوسته است در نظر می‌گیرند. الیاف دارای مقدار آب باقی‌مانده بیشتر، انعطاف پذیری بیشتری داشته و در نتیجه سطح پیوند الیاف بیشتر شده و با افزایش میزان قابلیت شکل پذیری^{۱۳}، در نهایت اکثر مقاومت‌های کاغذ افزایش می‌یابد [۱۴].

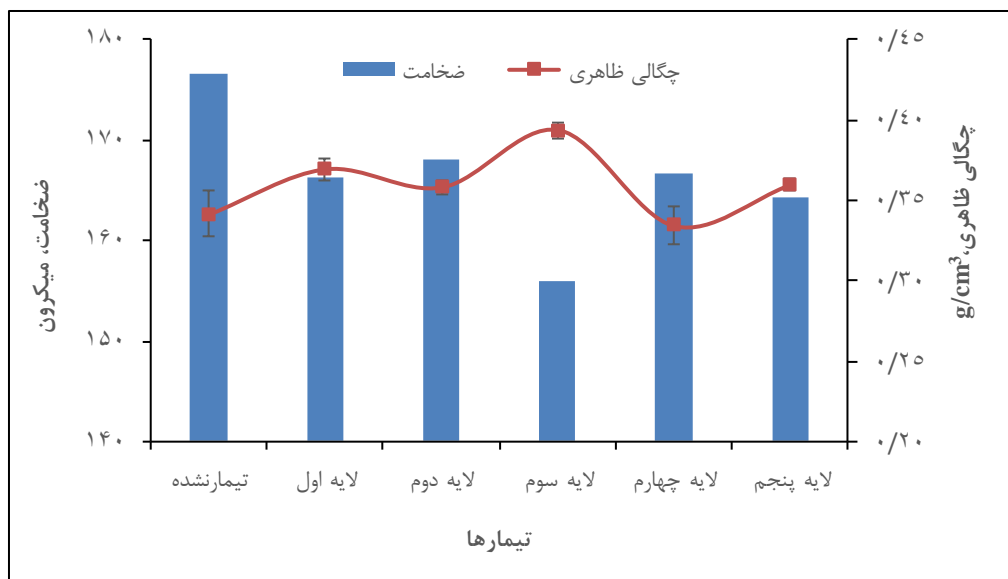
در شکل ۲ تغییرات قابلیت نگهداری آب باتشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی/ آنیونی بر روی الیاف وازده ارائه شده است، همان‌طور که ملاحظه می‌شود WRV الیاف در لایه اول نسبت به حالت پایه (الیاف تیمار نشده) افزایش یافته و با افزایش تعداد لایه‌های کاتیونی، میزان WRV الیاف توسعه بیشتری نشان داده است. مقدار نگهداری آب در حالت تیمار نشده 0.82 ± 0.01 گرم اندازه‌گیری شد. با تیمار الیاف، مقدار WRV الیاف در لایه پنجم به 0.93 ± 0.01 افزایش یافته است. لو^{۱۴} و همکاران (۱۹۹۶) اعلام داشتند که شاخص نگهداری آب از فاکتورهای غیر ساختاری مثل یون‌های مثبت (کاتیون-های) حاضر در دیواره الیاف نیز تأثیر می‌پذیرد [۱۵]. لذا با افزایش جذب نشاسته کاتیونی یون‌های آزاد سطح و داخل دیواره سلولی الیاف افزایش می‌یابد. این یون‌های آزاد در دیواره سلولی می‌تواند علت ورود و تثبیت آب مضاعف به

¹³Conformability

¹⁴Law



شکل ۲- قابلیت نگهداری آب در الیاف تیمار شده با لایه نشانی متوالی نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی



شکل ۳- تغییرات چگالی ظاهری و ضخامت کاغذ با لایه نشانی متوالی نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی

پلیمرها مقدار جذب نشاسته افزایش می‌یابد. همچنین این موضوع نیز مطرح شده است که هدایت الکتریکی اندک، دافعه بارهای همنام در زنجیره ماکرو مولکول‌هایی نظیر نشاسته را کاهش داده، لذا با جمع شدن و پیکربندی مناسب‌تر ساختار مولکول، مقدار جذب آن بر روی سطح الیاف افزایش می‌یابد [۲۱].

در مورد روش لایه به لایه و تشکیل چندلایه‌های پلیمری، گزارش شده که مقاومت الیاف هیچ تغییری نمی‌کند [۴]؛ لذا توسعه مقاومت کششی کاغذ می‌تواند

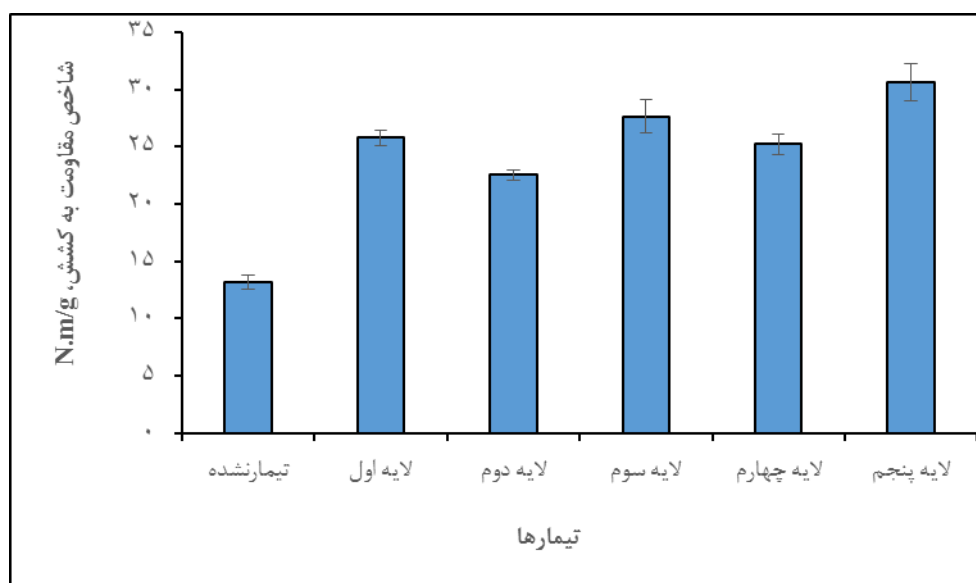
شاخص مقاومت به کشش کاغذ

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 پیوند یافته) و توزیع الیاف (کیفیت شکل‌گیری کاغذ) است. استفاده از پلیمرهای مقاومت دهنده از طریق افزایش قدرت و سطح پیوند بین الیاف، مقاومت کششی کاغذ را توسعه می‌دهد [۱۷]. گزارش Ryu و همکاران نیز حاکی از آن است که در شرایط هدایت الکتریکی اندک، به علت پیکربندی بهتر

احتمال تشکیل پیوند هیدروژنی در سطح تماس بین الیاف کم می‌شود. بعلاوه، با افزایش جذب نشاسته کاتیونی که در روش این اتفاق می‌افتد، سطح الیاف با جذب نشاسته ژله‌ای‌تر شده، آبدوستی و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد، این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف خواهد شد [۳].

قابل ذکر است که با انجام لایه نشانی توسط نشاسته آنیونی (در لایه‌های زوج)، مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ کاهش یافته است. یکی از جالب‌ترین نتایجی که در سیستم‌های لایه به لایه مشاهده شده است، تأثیر خارجی-ترین لایه بر مقاومت کاغذها بوده است [۲، ۲۲]. با لایه نشانی یک‌لایه (غالباً کاتیونی) مقاومت‌ها افزایش و با لایه نشانی بعدی (غالباً لایه آنیونی) مقاومت‌ها کاهش می‌یابد. معمولاً بالاترین سطح بهبود مقاومت‌ها در چندلایه‌ها مربوط به زمانی اتفاق است که پلیمرهای کاتیونی بیرونی-ترین لایه را تشکیل می‌دهند [۲، ۲۳].

شاخصی از قابلیت پیوند یابی بین الیاف باشد. واضح است جذب بیشتر نشاسته کاتیونی قابلیت پیوندپذیری بین الیاف و به دنبال آن مقاومت کششی کاغذ را افزایش می‌دهد. این موضوع در مورد الیاف وازده که به علت پدیده استخوانی شدن و سخت شدن پلی‌ساکاریدها غیرقابل انعطاف شده‌اند، [۶] بسیار مهم است. همانطوریکه در شکل ۴ ملاحظه می‌شود تشکیل چندلایه‌های پلیمر نشاسته تأثیر بسیار خوبی بر روی قابلیت پیوندپذیری الیاف وازده داشته است. شاخص مقاومت به کشش در نمونه‌های تیمار نشده $13/21 \pm 0/63$ N.m/g اندازه‌گیری شد و با افزایش تعداد لایه‌های جذب‌شده مقاومت کششی در لایه سوم $27/66 \pm 0/51$ N.m/g و در لایه پنجم این ویژگی به میزان $30/65 \pm 1/1$ N.m/g به دست آمد. در الیاف تیمار نشده؛ در حین شکل‌گیری، پرس و خشک‌کردن کاغذ، پیوند هیدروژنی بین الیاف سلولزی مقاومت کاغذ را تأمین می‌نماید. ولی با لایه نشانی،



شکل ۴- تغییرات شاخص مقاومت به کشش کاغذ با لایه نشانی متوالی نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی

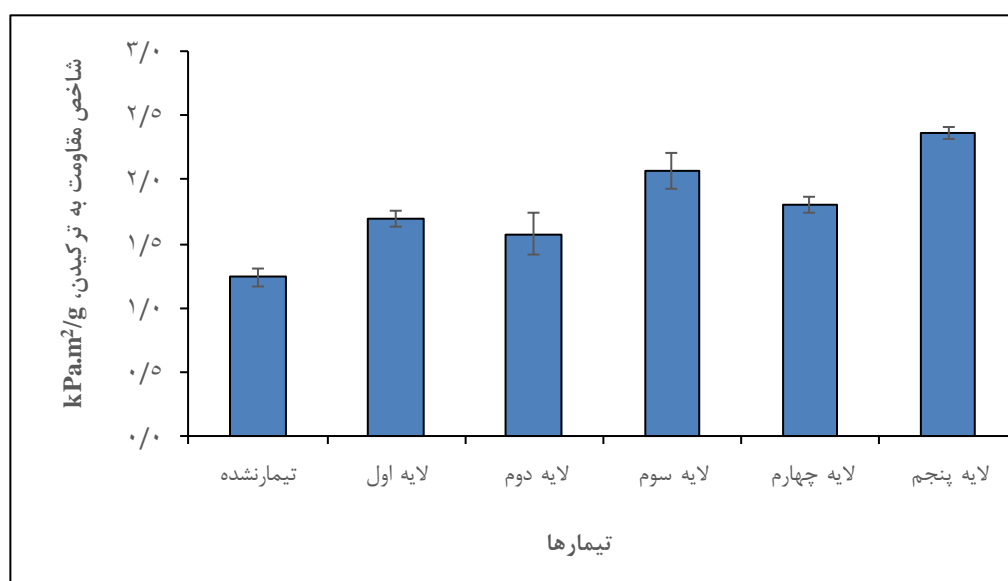
کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ افزایش می‌یابد [۲۵]. شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ تهیه‌شده از خمیر الیاف وازده هنگامی که الیاف با روش لایه به لایه تیمار می‌شوند، در شکل ۵ ارائه شده است. شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ تهیه‌شده از الیاف وازده تیمار نشده حدود $1/24 \pm 0/06$ kPa.m²/g دارای الیاف

شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ

نوع الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، تعداد الیاف در واحد سطح کاغذ و درجه پیوند بین الیاف از عوامل مؤثر در بهبود مقاومت به ترکیدن کاغذ می‌باشند [۲۴]. به‌طورکلی هرچه درجه پیوند بین الیاف با پالایش و یا افزودنی‌های مقاومت دهنده افزایش یابد، مقاومت‌هایی همچون مقاومت

تهیه شده از خمیر الیاف وازده هنگامی که الیاف با تکنیک لایه به لایه، تیمار می‌شوند؛ به‌طور فراوانی (حدود ۹۱ درصد) بهبود یافته است. علت اصلی آن افزایش جذب نشاسته با روش لایه نشانی [۲۷] و توسعه پیوندهای بین فیبری [۱۷] و نیز جایگزینی پیوندهای با انرژی پیوند قوی تر همچون پیوندهای الکترواستاتیک (30 kcal/mol) - (۱۰) با پیوندهای هیدروژنی ($4-6 \text{ kcal/mol}$) است [۲۸، ۲۹].

سفت‌تر (همچون الیاف وازده) قابلیت کمی جهت تولید کاغذهایی با مقاومت‌های مکانیکی مناسب دارند [۲۶]. این مقاومت کم عمدتاً به پدیده استخوانی شدن الیاف نسبت داده شده که با افت پیوندپذیری الیاف، دانسیته، مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ کاهش می‌یابد [۲۶]. با تیمار الیاف با لایه نشانی پنج لایه نشاسته‌های یونی، شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ تهیه شده $2/36 \pm 0/04 \text{ kPa.m}^2/\text{g}$ اندازه‌گیری شده است. این نتایج بر این موضوع تأکید دارد که ویژگی مقاومت به ترکیدن کاغذ



شکل ۵- تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ با لایه نشانی متوالی نشاسته‌های کاتیونی-آنیونی

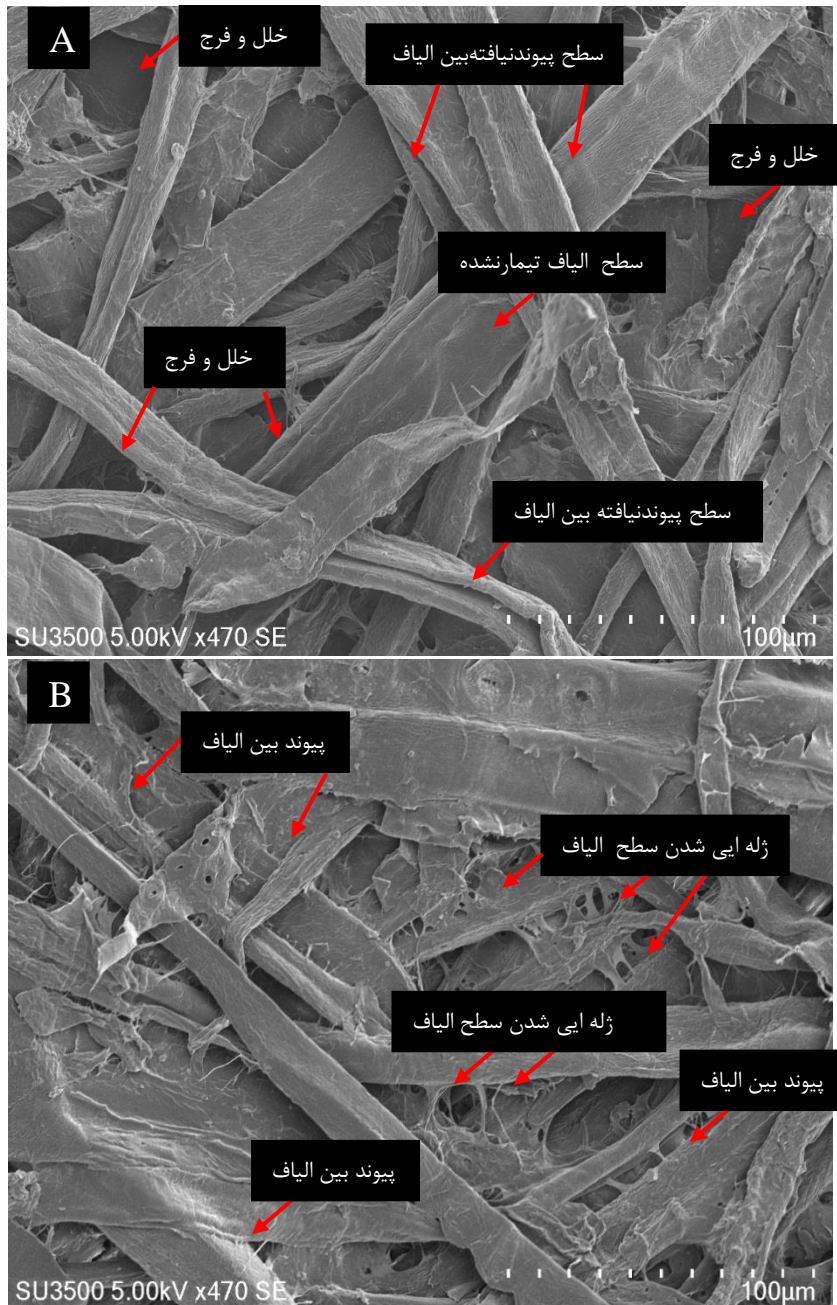
همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود سطح الیاف وازده تیمار نشده دارای ساختاری کاملاً متفاوت نسبت به الیاف لایه نشانی شده با نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی می‌باشند. شکل بالایی ریز نگار نمونه کنترل که بدون لایه نشانی است را نشان می‌دهد و شکل پایینی ریز نگار تهیه شده از نمونه کاغذ با پنج لایه نشانی نشاسته است. ناهمواری‌های بیشتر سطح الیاف تیمار شده، ژلاتینی شدن و چسبناک شدن سطوح مجاور هم الیاف، در اثر جذب و آغستگی بیشتر نشاسته که به‌وضوح با الیاف و شبکه کاغذ تیمار نشده تفاوت دارد. کاهش خلل و فرج شبکه کاغذ و متراکم شدن کاغذ تهیه شده از الیاف تیمار شده در مقایسه با کاغذ حاصل از خمیر کاغذ تیمار نشده از دیگر تفاوت‌های قابل اشاره است که حاکی از افزایش سطح تماس [۱۷] و

تصاویر SEM

میکروگراف‌های الکترونی SEM می‌تواند به‌عنوان ابزاری کیفی از تشکیل چندلایه‌های پلیمری بر روی سطح الیاف و چگونگی تعامل بین الیاف در شبکه کاغذ مورد استفاده قرار گیرد. لذا جهت بررسی تأثیر روش لایه نشانی و تشکیل چندلایه از ذرات کاتیونی و آنیونی پلیمر نشاسته بر روی ساختار سطح الیاف وازده و نیز بررسی تأثیر آن بر روی قابلیت پیوندپذیری بین الیاف در شبکه کاغذ، ریزنگارهای الکترونی از سطح کاغذهای تیمار نشده (خمیر کاغذ پایه) و تیمار شده تهیه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. بدین منظور از هر یک از این خمیر کاغذها کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه 60 ± 3 گرم بر مترمربع تهیه و ریزنگارهای الکترونی از سطح آن‌ها گرفته شد.

نشاسته) و افزایش متناظر دانسیته کاغذ از ۰/۳۴ به ۰/۳۹ گرم بر سانتی مترمکعب، ناشی از همین افزایش سطح تماس بین الیاف و فشرده تر شدن شبکه کاغذ است (شکل ۳).

افزایش قابلیت پیوندپذیری بین الیاف [۲۰] به علت جذب بیشتر نشاسته کاتیونی است. کاهش ضخامت کاغذ از ۱۷۶ میکرون در کاغذ تهیه شده از الیاف تیمار نشده به ۱۶۴ میکرون در کاغذ تهیه شده از الیاف تیمار شده (با پنج لایه



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپ الکترونی با بزرگنمایی ۴۷۰ در نمونه های کاغذ (60 g/m^2) تهیه شده از: الیاف وازده خمیر کاغذ NSSC تیمار نشده (تصویر A)، الیاف وازده خمیر کاغذ NSSC تیمار شده با لایه نشانی متوالی نشاسته های کاتیونی-آنیونی (تصویر B)

نتیجه‌گیری

و نشاسته آنیونی و تشکیل چندلایه‌های پلیمری نشاسته بر روی الیاف وازده است.

۳- لایه نشانی یک‌درمیان نشاسته کاتیونی و نشاسته آنیونی زمینه افزایش جذب الکترواستاتیکی این ذرات یونی را بر روی الیاف وازده فراهم می‌آورد. این امر بدون تخریب ساختار الیاف باعث توسعه فراوان ویژگی‌های مقاومتی کاغذ شده است.

۴- نتایج بررسی ریزنگارهای الکترونی بر تفاوت بین الیاف تیمارنشده و الیاف تیمارنشده که ناشی از افزایش تعامل بین الیاف و افزایش تراکم کاغذ در اثر لایه نشانی یک‌درمیان نشاسته کاتیونی و آنیونی است تأکید می‌کند...

در این پژوهش، اصلاح الیاف وازده خمیرکاغذ NSSC با استفاده از تکنیک لایه به لایه برای لایه نشانی نشاسته‌های کاتیونی و آنیونی و تأثیر آن بر خواص مقاومتی کاغذهای حاصل موردبررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی عبارتنداز:

۱- جذب بیشتر ذرات نشاسته کاتیونی در روش لایه به لایه سبب افزایش ذرات کاتیونی در دیواره الیاف سلولزی شده و این امر باعث افزایش آبدوستی ساختار الیاف و شاخص نگهداری آب الیاف شده است.

۲- در روش لایه به لایه، تغییرات متوالی ضخامت و دانسیته ظاهری کاغذ بیانگر جذب متوالی نشاسته کاتیونی

منابع

- [1] Latibari, A. J., Khosravani, A. and Rahmaninia, M., 2007. Technology of Paper Recycling. Arvich. Tehran. 540 p.
- [2] 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 paper science, 28:222-228.
- [3] Hubbe, M., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agent-A review. Bioresource, 1:281-318.
- [4] Ryu, J., Youn, H.J., Chin, S.M. and Lee, S., 2009. Properties of handsheet made of multilayered fibers with polyelectrolytes at different pH and conductivity, Ph.D. thesis, Department of forest sciences, college of Agriculture and life sciences, Seoul national university, Korea.
- [5] 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 & Engineering Chemistry Research, 51:11054-11058.
- [6] Wistrand, I., Lingstrom, R. and Wagberg, L., 2007. Preparation of electrically conducting cellulose fibers utilizing polyelectrolyte multilayers of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrene sulphonate) and poly (allyl amine). European Polymer Journal, 43:4075-4091.
- [7] Ryu, J. H., Lee, S., Chin S. M. and Youn, H. J., 2007. Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes, Journal of KTAPPI, 40:59-65.
- [8] Agarwal, M., Lvov, Y. and Varahramyan, K., 2006. Conductive wood microfibrils for smart paper through layer-by-layer nanocoating. Nanotechnology, 17:5319-5325.
- [9] Hongta, Y., 2008. Fundamentals, Preparation and characterization of super hydrophobic wood fiber products, PhD thesis of Paper Science and Engineering, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology.
- [10] Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B., Kotov, N., Varahramyan, K. and Lvov, Y., 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibrils coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. Nanotechnology, 20(21):215602-215610.
- [11] Wistrand, I., Lingstrom, R. and Wagberg, L., 2007. Preparation of electrically conducting cellulose fibers

- utilizing polyelectrolyte multilayers of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulphonate) and poly (allyl amine). *European Polymer Journal*, 43:4075-4091.
- [12] McAloney, R., Sinyor, M., Dudnik, V. and Goh, M. C., 2001. Atomic Force Microscopy Studies of Salt Effects on the Morphology of Polyelectrolyte Multilayer Films. *Langmuir*, 17:6655-6663.
- [13] Silvy, J., Romatier, G. and Chiodi, R., 1968. Méthodes pratiques de contrôle du raffinage. *Revue ATIP*, 22:31-53.
- [14] Ferhia, F., Dasb, S., Elaloui, E., Moussaouic, Y. and Yanez, J., 2014. Chemical characterization and suitability for papermaking applications studied on four species naturally growing in Tunisia. *Industrial Crops and Products*, 61:180-185.
- [15] Law, K. N., Valade, J. L. and Quan, J., 1996. Effect of recycling on papermaking properties of mechanical and high yield pulps. *Tappi Journal*, 79:167-174.
- [16] Ferhia, F., Dasb, S., Moussaoui, Y., Elalouia, E. and Yanez, J., 2014. Paper from *Stipagrostis pungens*. *Industrial Crops and Products*, 59:109-114.
- [17] Maurer, H., 2009. *Starch: Chemistry and Technology*. Third Edition. Chapter 18: Starch in the paper industry. Elsevier Inc. New York, USA, 48 p.
- [18] Formento, J. C., Maximino, M. G., Mina, L. R., Srayh, M. I. and Martinez, M. J., 1994. Cationic starch in the wet end: its contribution to interfiber bonding. *Appita Journal*, 47:305-308.
- [19] Lundstrom-Hamala, L., Johansson, E. and Wagberg, L., 2010. Polyelectrolyte multilayers from cationic and anionic starch: Influence of charge density and salt concentration on the properties of adsorbed layers. *Starch*, 62:102-114.
- [20] Wang, F. and Martin, H., 2002. Charge properties of fibers in the paper mill environment. 1. Effect of electrical conductivity. *Journal of pulp and paper science*, 28:347-353.
- [21] Notley, S. M., Eriksson, M. and Wagberg, L., 2005. Visco-elastic and adhesive properties of adsorbed polyelectrolyte multilayers determined in situ with QCM-D and AFM measurements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292:29-37.
- [22] 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.
- [23] Farouk, H. and Dwight, A., 1999. Effect of fiber length and coarseness on the burst strength of paper. *TAPPI Journal*, 83:202-203.
- [24] McKee, R. C., 1971. Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. *Paper trade journal*, 155:34-40.
- [25] Wistara, N. and Xiujuan, Z., 1999. Properties and treatments of pulps from recycled paper. Part II. Surface properties and crystallinity of fibers and fines. *Cellulose*, 6: 325-348.
- [26] Howard, R. C. and Bichard, W., 1992. The basic effects of recycling on pulp properties. *Journal of pulp and paper Science*, 18:151-159.
- [27] Pettersson, G., Wagberg, L. and Høglund, H., 2006. The use of polyelectrolyte multilayers of cationic starch and CMC to enhance strength properties of papers formed from mixtures of unbleached chemical pulp and CTMP. Part II Influence of addition strategy, fiber treatment and fiber type. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21:115-121.
- [28] Ashori, A., 2006. Pulp and paper from kenaf bast fibers, *Fibers and Polymers*, 7:26-29.
- [29] Liu, X. A., Whiting, P., Pande, H. and Roy, D. N., 2001. The contribution of different fractions of fines to pulp drainage in mechanical pulps. *Journal of pulp and paper Science*, 27:139-143.

Modification of NSSC pulp broke fibers using layering method and investigating its effect on prepared paper properties

Abstract

In the current study, modification of NSSC pulp broke fibers was done by forming starch polymeric multilayers, using layer-by-layer (LbL) layering method. After fiber slushing and preparation of pulp suspension with 0.5% consistency and conductivity formation of about $437 \mu\text{S}/\text{cm}$; the experiments of fibers treatment were conducted by adding 1 mM water solution of NaCl to build the polymeric layers (up to 5 consecutive layers). Afterwards, water retention value (WRV) of fibers was calculated in samples to evaluate the influence of this method on fibers hydrophilicity. The fibers were then used to prepare standard handsheets ($60 \pm 3 \text{g}/\text{m}^2$) and the physical and strength properties of sheets were evaluated as a function of the number of layers deposited on the fibers. The results showed that the WRV index of the fibers was improved by the LbL treatment of NSSC broke pulp fibers, due to an increase in starch electrostatic absorption. Successive variation in paper in the form of an increase in apparent density and a decrease in paper thickness confirmed the construction of starch multilayers on the surface of broke fibers. Formation of such multilayers on broke fibers has led to a considerable improvement in tensile index (from 13.21 N.m/g to 30.65 N.m/g) and burst index (from 1.23 kPa.m²/g to 2.36 kPa.m²/g). Moreover, the prepared scanning electron micrographs approved the compaction of sheet web and improvement of paper mechanical properties as a result of an increase in inter-fiber bonding.

Keywords: broke fibers, starch, NSSC pulp, fiber modification, paper properties.

H. Rudi^{1*}
H. Saeedi²
H. Kermanian³

¹ Assistant professor., Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

² M.Sc. student, Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

³ Assistant professor., Department of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

Corresponding author:
h_rudi@sbu.ac.ir

Received: 2015/11/02
Accepted: 2016/04/20