



Preparation of Hydrophobic Paper by Layer-by-Layer Assembly Method of Biopolymers and Precipitated Calcium Carbonate Modified with Stearic Acid

Moghadase Akbari^{1*}, Elyas Afra², Mohammadreza Deghani
Firouzabadi³, Seyed Majid Zabihzadeh⁴

1- Corresponding author, Ph.D., Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran. Email: akbari_moghadase@yahoo.com

2- Associate Prof., Dept. of Paper Sciences and Engineering, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran.

3- Associated Professor, Wood and Cellulose Product Department, Sari Agricultural and Natural Resources University, Iran

Received: June 2024

Accepted: October 2024

Abstract

Problem definition and objectives: Paper, as a renewable, biodegradable, and recyclable material, is considered the most suitable option for green packaging. Compared to plastic, paper-based packaging loses its mechanical strength when exposed to water during storage and transportation due to the inherent hydrophilicity of cellulose fibers. Consequently, developing water-resistant paper packaging using biodegradable and environmentally friendly materials is highly desirable. In this research, the effect of using the layer-by-layer self-assembly method with biopolymers and precipitated calcium carbonate modified with stearic acid on the properties of paper was investigated.

Methodology: The raw material used to make handsheet paper was 350 ml CSF (LF) bleached softwood Kraft pulp. To improve strength properties, the fibers were treated with carboxymethylcellulose (CMC), and a suspension of untreated (70%) and CMC-treated (30%) cellulose fibers was used to create handsheet (MLF) with a grammage of 60 g/m². Precipitated calcium carbonate (PCC) modified with stearic acid (MPCC) was combined with carboxymethyl cellulose (CMC) as a rheological controlling agent and deposited on the surface of the handsheet paper using chitosan and the layer-by-layer method (LBL). Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to confirm the modification of PCC with stearic acid. Additionally, to evaluate the surface charge of the MLF fiber suspension, chitosan solution, and CMC+MPCC composite, the zeta potential was measured. To examine the effect of paper surface modification on characteristics, thickness, grammage, tensile strength index, water contact angle, water absorbency time, and water absorption (Cobb), it has been evaluated.

Results: The results of the FTIR spectrum have confirmed the surface treatment of PCC with stearic acid due to the presence of certain groups (COOH, CH₂, and CH₃) in the MPCC spectrum, which is characteristic of stearic acid. The investigations showed that the MLF suspension, due to the presence of hydroxyl groups in the cellulose structure, had a

negative charge, and its zeta potential was measured as -103.2 mV. The chitosan solution, due to the presence of amine groups in the molecular chain, exhibited a positive surface charge of +13.2 mV. Additionally, the CMC+MPCC composite had a zeta potential of -6.5 mV, which is attributed to the presence of COO- groups on the surface of CMC particles. Paper modified with LBL method showed increased thickness and grammage as the number of layers increased. The tensile index of modified paper has improved at lower stearic acid percentages compared to blank paper, but decreased with higher percentages of stearic acid. When MPCC multilayer modified paper samples with different stearic acid percentages were treated, the water contact angle and water absorption time increased while water absorption decreased. The maximum water contact angle in the papers treated with PCC modified with 12% stearic acid was measured at 136.17°, indicating a significant enhancement in their hydrophobic properties.

Conclusion: The results of this study demonstrated that the LBL method has a significant impact on enhancing the barrier properties and hydrophobicity of paper. LBL is a simple, cost-effective, and environmentally friendly technique that can improve paper properties without the need for harmful chemicals. Therefore, this method can serve as an effective approach for the preparation of hydrophobic paper in the packaging industry and other related applications.

Keywords: Precipitated Calcium Carbonate (PCC), Stearic Acid, Hydrophobic Paper, Layer-by-Layer Method.

تهیه کاغذ آبگریز با روش خودتجمعی لایه به لایه از پلیمرهای زیستی و کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده با اسید استتاریک

مقدسه اکبری^{۱*}، الیاس افرا^۲، محمدرضا دهقانی فیروزآبادی^۱، سید مجید ذبیح زاده^۳

۱ نویسنده مسئول، دانش آموخته دکتری، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.
پست الکترونیک: akbari_moghadase@yahoo.com

۲- دانشیار، گروه علوم و مهندسی کاغذ، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، گرگان، ایران.

۳- دانشیار، گروه صنایع چوب و فراورده‌های سلولزی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران.

تاریخ دریافت: تیر ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: مهر ۱۴۰۳

چکیده

بیان مساله و اهداف: کاغذ به عنوان ماده‌ای تجدیدپذیر، زیست‌تخریب‌پذیر و قابل بازیابی، مناسب‌ترین گزینه برای بسته‌بندی سبز محسوب می‌شود. در مقایسه با پلاستیک، بسته‌بندی‌های کاغذی، به دلیل ویژگی آب‌دوستی ذاتی الیاف سلولزی، هنگامی که در طی ذخیره‌سازی و فرآیند انتقال، در تماس با آب قرار می‌گیرند، مقاومت‌های خود را از دست می‌دهند. در نتیجه، تهیه بسته‌بندی‌های کاغذی مقاوم به آب با مواد زیست‌تخریب‌پذیر و دوستدار محیط‌زیست بسیار مطلوب است. در این تحقیق، تأثیر استفاده از روش خودتجمعی لایه به لایه (LBL) با پلیمرهای زیستی و کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده با اسید استتاریک، بر ویژگی‌های کاغذ، مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روشها: ماده اولیه مورد استفاده برای تهیه کاغذهای دست‌ساز، خمیر کاغذ کرافت سوزنی‌برگان رنگ‌بری شده (LF) با درجه روانی ۳۵۰ میلی‌لیتر CSF بوده است. به منظور بهبود ویژگی‌های مقاومتی، الیاف با کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) تیمار شدند و سوسپانسیونی از الیاف سلولزی تیمار نشده (۷۰ درصد) و تیمار شده با CMC (۳۰ درصد) (MLF)، برای تهیه کاغذ دست‌ساز با گراماژ ۶۰ g/m² مورد استفاده قرار گرفته است. کربنات کلسیم رسوبی (PCC) با اسید-استتاریک اصلاح شد (MPCC) و با CMC به عنوان یک عامل کنترل‌کننده رئولوژی ترکیب شدند، سپس با استفاده از کیتوزان و روش LBL، روی سطح کاغذ دست‌ساز رسوب داده شدند. طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) برای تأیید اصلاح PCC با اسید استتاریک مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین، به منظور ارزیابی بار سطحی سوسپانسیون الیاف MLF، محلول کیتوزان و ترکیب CMC+MPCC، پتانسیل زتا اندازه‌گیری گردید. برای بررسی تأثیر اصلاح سطح کاغذ بر ویژگی‌ها، ضخامت، گراماژ، شاخص مقاومت کشش، زاویه تماس آب، زمان جذب آب و جذب آب (کاب)، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

نتایج: نتایج طیف FTIR، تیمار سطحی PCC با اسید استتاریک را به دلیل وجود گروه‌های معین (COOH، CH₂ و CH₃) در طیف MPCC، که مشخصه اسید استتاریک بوده است، را تأیید کرده است. بررسی‌ها نشان داد که سوسپانسیون MLF، به دلیل حضور گروه‌های هیدروکسیل در ساختار سلولزی، دارای بار منفی بوده و پتانسیل زتای آن $-10.3/2$ mV- اندازه‌گیری شده است. محلول کیتوزان، به دلیل وجود گروه‌های آمین در زنجیره مولکولی، بار سطحی مثبت $+13/2$ mV را نشان داد. همچنین، ترکیب CMC+MPCC دارای پتانسیل زتای $-6/5$ mV بود که به دلیل حضور گروه‌های COO- در سطح ذرات CMC می‌باشد. اصلاح کاغذ با روش LBL باعث افزایش ضخامت و گراماژ کاغذ گردیده و با افزایش تعداد لایه‌ها، این افزایش، روند صعودی داشته است. شاخص مقاومت کشش کاغذهای اصلاح شده در درصدهای کم اسید استتاریک در مقایسه با کاغذهای شاهد، بهبود یافته است اما با افزایش درصد اسید استتاریک مورد استفاده، کاهش

یافته است. زمانی که نمونه‌های کاغذ اصلاح‌شده با چندلایه MPCC با درصد‌های مختلف اسیداستئاریک تیمار شدند، زاویه تماس آب و زمان جذب آب افزایش یافته و جذب آب (کاب) کاهش یافته است. حداکثر زاویه تماس آب، در کاغذهای تیمار شده با PCC اصلاح‌شده با ۱۲ درصد اسید استئاریک، $136/17^\circ$ ، اندازه‌گیری شد که حاکی از افزایش قابل توجه خاصیت آب‌گریزی این نمونه‌ها است.

نتیجه‌گیری: نتایج این پژوهش نشان داد که روش LBL، تأثیر بسزایی در بهبود ویژگی‌های ممانعتی و آب‌گریزی کاغذ دارد. روش LBL یک روش ساده، کم‌هزینه و سازگار با محیط‌زیست است که بدون نیاز به مواد شیمیایی مضر، می‌تواند ویژگی‌های کاغذ را بهبود بخشد. بنابراین، این روش می‌تواند به‌عنوان یک راهکار مؤثر برای تهیه کاغذهای آب‌گریز در صنعت بسته‌بندی و سایر کاربردهای مرتبط مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: کربنات کلسیم رسوبی (PCC)، اسید استئاریک، کاغذ آب‌گریز، روش لایه‌به‌لایه.

مقدمه

کاغذ و محصولات کاغذی همواره نقش مهمی در زندگی انسان‌ها ایفا نموده‌اند. امروزه انواع کاغذها با مصارف متنوع از جمله کاغذهای چاپ و تحریر، کاغذهای بهداشتی، کاغذهای بسته‌بندی و ... تولید می‌شوند که هر کدام باید ویژگی‌های خاصی داشته باشند. کاغذهای بسته‌بندی به دلیل تجدیدپذیر و زیست تخریب‌پذیر بودن و قیمت مناسب نسبت به بسته‌بندی‌های پلاستیکی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. [۱ و ۲]. در مقایسه با پلاستیک، بسته‌بندی‌های کاغذی، به دلیل ویژگی آب‌دوستی ذاتی الیاف سلولزی، در تماس با آب، مقاومت‌های خود را از دست می‌دهند [۳ و ۴]. بنابراین تهیه مواد بسته‌بندی کاغذی مقاوم به آب بسیار مطلوب است.

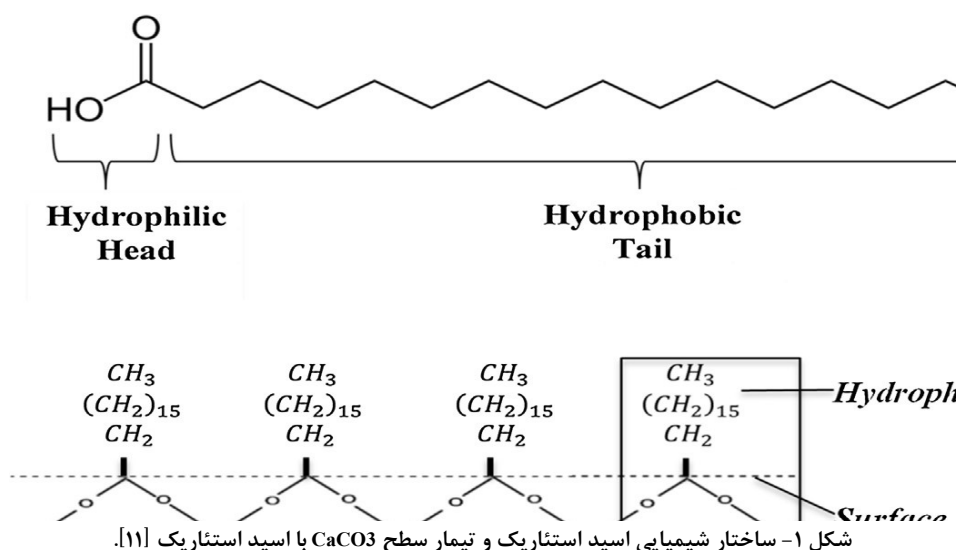
استفاده از پرکننده‌های معدنی به جای الیاف سلولزی به عنوان رویکردی رایج برای کاهش هزینه‌ها و انرژی مصرفی در فرآیند کاغذسازی مورد توجه قرار گرفته است. متداول‌ترین پرکننده‌های معدنی مورد استفاده در کاغذسازی، شامل خاک رس، تالک، کربنات کلسیم ($CaCO_3$) می‌باشد که قبل از بخش هدباکس در یک فرآیند کاغذسازی معمولی اضافه می‌شوند. استفاده از پرکننده‌ها، ویژگی‌های عملکردی خاصی را مانند ثبات ابعاد، کارایی پراکندگی نور، چاپ‌پذیری به کاغذ می‌بخشد [۵، ۶، ۷ و ۸]. PCC پرکاربردترین پرکننده برای کاغذ

می‌باشد که به‌عنوان یک ماده ایمن، سازگار با محیط‌زیست و آب‌دوست در نظر گرفته می‌شود [۹]. باتوجه‌به آب‌دوست بودن PCC، در این تحقیق به‌منظور اثربخشی بیش‌تر این پرکننده، از اسیداستئاریک (SA) به‌منظور پوشش‌دهی، کاهش انرژی‌سطحی و آب‌گریز کردن سطح این ماده استفاده خواهد شد.

اسیداستئاریک به‌عنوان یک سورفکتانت ارزان اغلب برای بهبود خصوصیات آب‌گریزی $CaCO_3$ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. اسیداستئاریک از دو بخش تشکیل شده است: یک دنباله آب‌گریز و سر آب‌دوست (شکل ۱). در طی فرآیند تیمار، اسیداستئاریک بر روی سطح ذرات $CaCO_3$ از طریق واکنش شیمیایی بین سر اسیداستئاریک و کاتیون کلسیم جذب می‌شود (شکل ۱). اسیداستئاریک از نظر ساختار شیمیایی یک اسید چرب ۱۸ کربنی است که یک سر کربوکسیلی ($-COOH$) قطبی و یک سر غیرقطبی دارد که زنجیره بلند مولکول آن از کربن و هیدروژن تشکیل شده است و آب را جذب نمی‌کند. به‌هرحال، عملاً عوامل زیادی مانند روش و شرایط فرآیند تیمار، مقدار رطوبت $CaCO_3$ ، اندازه ذرات $CaCO_3$ ، غلظت $CaCO_3$ یا مقدار اسیداستئاریک مورد نیاز برای پوشش سطح کلسیت وجود دارد که می‌تواند اثر منفی بر تشکیل تک‌لایه بگذارد. [۹ و ۱۰].

¹ precipitated calcium carbonate

² stearic acid



آن ایجاد می‌شود. پس از آن، مرحله شست‌وشو به‌منظور حذف ذرات یونی اضافی که به صورت سست و فیزیکی جذب سطح شده است اعمال می‌شود [۱۶].

در سال‌های اخیر، نگرانی‌های زیست‌محیطی جهت توسعه افزودنی‌های سازگار با محیط‌زیست افزایش یافته است. بر این اساس، چندین پلی الکترولیت مشتق شده از پلیمرهای طبیعی از جمله نشاسته کاتیونی، کیتوزان و کربوکسی متیل سلولز، به‌منظور بهبود مقاومت کاغذ، توسعه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. [۱۷]. کیتوزان یک پلیمر طبیعی غیرسمی با قابلیت تجزیه‌زیستی می‌باشد که از استیل‌زدایی کیتین در محلول داغ (۱۵۰ °C) سودسوزآور تولید می‌گردد. کیتوزان به عنوان یک پلی-کاتیون می‌تواند با سلولز و هر پلیمر و یا نانوذره‌ای که دارای پتانسیل‌زای منفی باشد پیوند تشکیل دهد [۱۸]. کربوکسی متیل سلولز (CMC) یک مشتق آنیونی و محلول در آب سلولز است که یک پلی‌ساکارید خطی آنیدرو گلوکز است [۱۹]. استفاده از CMC به‌عنوان یک افزودنی تقویت‌کننده مقاومت کاغذ به‌طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است. اعتقاد براین است که استفاده از CMC باعث بهبود کیفیت کاغذ، افزایش پل‌زدن و پیوند بین الیاف مجاور می‌شود [۲۰]. با توجه به هدف این تحقیق، ابتدا پرکننده PCC با استفاده از درصد‌های مختلف اسیداستئاریک اصلاح شد (MPCC)، سپس تأثیر

Hu و همکاران (۲۰۰۹)، از ذرات PCC، اسیداستئاریک و ذرات لاتکس برای تشکیل پوشش سوپرآب‌گریز بر روی مقوای روکش استفاده کردند. این ترکیبات با استفاده از پوشش‌دهنده میله‌ای بر روی کاغذ اعمال و با لامپ IR خشک شد. غوطه‌وری کاغذ در پتاسیم‌استئارات پس از پوشش‌دهی کاغذ، منجر به ایجاد زاویه تماس بیشتر از ۱۵۰ درجه شد [۱۲]. Wang و همکاران (۲۰۱۷)، موفق به ساخت کاغذ سوپرآب‌گریز با زاویه تماس آب ۱۶۲ درجه شدند. آن‌ها این کاغذ را با پوشش دادن کاغذ فیلتر با PCC اصلاح شده با اسید استئاریک (SA) و چسب روغن سویای اپوکسی-اکریلیزه (AESO) به دست آوردند [۱۳].

فناوری خودتجمعی لایه‌به‌لایه (LBL) یک رویکرد ساده و مقرون‌به‌صرفه برای معرفی لایه‌های نازک عامل‌دار بر روی سطح مواد است و به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف استفاده شده است [۱۵]. کاربرد لایه‌نشانی پلی-الکترولیت در کاغذسازی به وسیله واگبرگ و همکارانش در سال ۲۰۰۲ معرفی شد. در این روش برای لایه‌نشانی لایه‌های متوالی، جسم جامد باردار، با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرد و طی آن ذرات یونی توسط سطح باردار جسم جامد با جاذبه الکترواستاتیکی جذب شده و یک لایه بسیار نازک بر روی

³ Acrylated epoxidized soybean oil

⁴ Layer-by-layer method

⁵ Carboxymethylcellulose

اصلاح‌شده با اسیداستتاریک (MPCC) استفاده شده است. ماده اولیه مورد استفاده در این تحقیق خمیرکاغذ الیاف بلند رنگ‌بری شده تهیه شده از کارخانه کاغذ پارس بوده است. در این پژوهش پلیمر زیست تخریب‌پذیر کیتوزان از شرکت نانو نوین پلیمر، با مشخصات زیر خریداری و مورد استفاده قرار گرفته است.

اصلاح کاغذ با روش LBL با کیتوزان و ترکیب CMC/MPCC با درصدهای مختلف اسیداستتاریک مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

به‌منظور تهیه کاغذ آب‌گریز با روش LBL، از کیتوزان (CS)، ترکیب CMC همراه با کربنات کلسیم رسوبی

جدول ۱ - مشخصات کیتوزان

نوع مشخصه	حالت یا مقدار
نام محصول	کایتوزان
شکل ظاهری	جامد، کرم رنگ
حالت یونی	کاتیونی
درصد خلوص	$\leq 99/9\%$
درجه استیل زدایی (%)	$75 - 85\%$

ساخت شرکت مرک، کشور آلمان در این تحقیق استفاده گردید. اسید استتاریک مورد استفاده دارای وزن مولکولی $284/48$ (g/mol) و درصد خلوص ۹۷ درصد بوده و ساخت شرکت مرک آلمان است. PCC نیز از کارخانه چوب و کاغذ مازندران با مشخصات ذیل تهیه شد.

بر اساس دستورالعمل شرکت سازنده، کیتوزان دارای حلالیت در اسید استیک ۱ درصد است. از این رو محلول-های کیتوزان، از طریق حل نمودن کیتوزان جامد در اسید استیک ۱ درصد تحت دمای محیط، به مدت دو ساعت با هم‌زدن مداوم محلول با غلظت $2/5$ mg/mL از این ماده تهیه شده است. همچنین از کربوکسی‌متیل سلولز (CMC)،

جدول ۲ - ویژگی‌های کربنات کلسیم رسوبی (PCC)

نوع مشخصه	حالت یا مقدار
نام تجاری	PCC
حالت فیزیکی - رنگ	جامد پودری - سفید
دانسیته نسبی	$2/7$
pH	$9 - 9/5$
درصد خلوص	$\leq 98/5\%$
حداکثر اندازه ذرات	۱۰ میکرون
ذرات زیر $2/4$ میکرون	حدود 50%
ذرات زیر ۵ میکرون	حدود 85%
ذرات زیر $8/4$ میکرون	حدود 89%

روانی اولیه خمیرکاغذ 750 میلی‌لیتر^۶ CSF بود و بعد از پالایش درجه روانی خمیرکاغذ به 350

به‌منظور ساخت کاغذهای دست‌ساز، از خمیرکاغذ الیاف بلند رنگ‌بری شده که از کارخانه کاغذ پارس تهیه شده بود، استفاده گردید. درجه

⁶ Canadian Standard Freeness (CSF)

روش لایه به لایه CS-CMC/MPCC

در این تحقیق ابتدا از خمیر LF برای تهیه کاغذ استفاده شده است. باتوجه به این که، کاغذهای مورد استفاده طبق رفرنس (Wu و Farnood، ۲۰۱۴) قبل از فرآیند LBL کاملاً خشک نبودند، هنگامی که کاغذها در کیتوزان غوطه‌ور شدند، ساختار خود را از دست داده‌اند و هنگام بیرون آوردن از محلول کیتوزان از هم پاشیده شده‌اند [۲۰]. به منظور بهبود مقاومت کاغذ، بخشی از الیاف با CMC اصلاح شد و ترکیبی با نسبت ۷۰-۳۰ از الیاف اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با نام اختصاری MLF برای تهیه کاغذ مورد استفاده قرار گرفته است. کاغذهای حاصل، هنگام غوطه‌وری در کیتوزان، متلاشی نشدند و مقاومت خود را حفظ کرده‌اند. در واقع، CMC به‌عنوان یک اتصال-دهنده عمل می‌کند و پیوند هیدروژنی با الیاف سلولز تشکیل می‌دهد که باعث ایجاد ساختار مقاوم‌تر می‌شود [۲۰].

کاغذهای MLF ابتدا در محلولی از کیتوزان (CS) با بار مثبت، به مدت ۱۰ دقیقه غوطه‌ور شد (۲/۵ mg/mL) و با استفاده از آب تصفیه به مدت ۱۵ دقیقه شسته شد. مرحله‌ی شستشو سه بار تکرار شد تا کیتوزان اضافی حذف گردد. سپس کاغذهای دست‌ساز در یک مخلوط CMC-MPCC (۱/۵ mg/mL) با درصدهای مختلف اسید استتاریک، غوطه‌ور شد که زمان این غوطه‌وری نیز ۱۰ دقیقه بود. سپس نمونه‌ها برای حذف CMC اضافی دوباره شستشو داده شدند. مراحل فوق به‌طور موفقیت آمیزی تکرار شد، تا یک، دو و سه لایه از ترکیبات CS-CMC/MPCC بر روی سطح کاغذ MLF به‌دست آید. ویژگی‌های مختلف مانند گراماژ (T 410 om-02)، ضخامت (T 411 om)، شاخص مقاومت کشش (ISO 1924-2) و جذب آب (T441 om-09) آیین‌نامه تاپی انجام شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس آب

به‌منظور اندازه‌گیری زاویه تماس آب، ۵ میکرولیتر آب مقطر بر روی نمونه‌های با طول ۵۰ میلی‌متر و عرض ۱۵ میلی‌متر در دمای محیط قرار داده شده است. سپس، از یک میکروسکوپ دیجیتال (Dino-Lite) برای عکسبرداری از سطح کاغذ استفاده گردیده است. برای

میلی‌لیتر CSF رسید. پالایش خمیر کاغذ مطابق استاندارد تاپی به شماره T248 sp-00 انجام شد.

آماده سازی الیاف سلولزی تیمار شده با CMC

ابتدا سوسپانسیون خمیر کاغذ (با درصد خشکی ۲ درصد) آماده شد و سپس متناسب با دستورالعمل‌های عمومی ارائه شده در کتب و نوشتجات، با CMC تیمار گردید (Laine و همکاران ۲۰۰۰). به‌طور خلاصه، ۰/۱۲ گرم از CMC در ابتدا در آب با غلظت ۱ درصد بر مبنای خشک حل و به ۱۰۰ گرم سوسپانسیون خمیر کاغذ با درصد خشکی ۲ درصد تحت شرایط هم زدن ثابت و به همراه ۶ ml از CaCl₂ یک مولار اضافه شد. مخلوط در درجه حرارت آب جوش به مدت ۲ ساعت در یک تنگ آزمایشگاه شیشه‌ای که مجهز به یک خنک‌کننده به‌منظور جلوگیری از تبخیر آب بود، حرارت داده شد [۱۷ و ۲۰]. الیاف سلولزی تیمار شده با CMC شستشو داده شد تا CMC اضافه حذف شود و الیاف مجدداً در آب تصفیه پراکنده شدند. کاغذهای مرطوب تازه برای فرآیند LBL با گراماژ ۶۰ گرم بر مترمربع، از مخلوط الیاف تیمار نشده (۷۰ درصد) و الیاف تیمار شده با CMC (۳۰ درصد) با استفاده از ماشین ساخت کاغذ دست ساز و مطابق با استاندارد T 205 sp-02 تهیه شد.

اصلاح PCC با اسید استتاریک (SA)

اصلاح سطح PCC با استفاده از اسید-استتاریک در اتانول مطلق با فرآیند مرطوب انجام شد. در فرآیند مرطوب، مخلوط اتانول/اسید استتاریک با اولتراسونیک با دامنه ۱۰۰، به مدت ۱۰ دقیقه با اضافه کردن اسید-استتاریک تهیه شد. مقدار اسید استتاریک مورد استفاده ۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد بر اساس وزن پودر PCC بوده است. پس از افزودن PCC ترکیب PCC/SA/ethanol با هم‌وزن مغناطیسی به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد مخلوط شدند. مخلوط در دمای اتاق سرد شد و برای تیمارهای بعدی مورد استفاده قرار گرفته است [۲۱].

آزمون دانکن به منظور مقایسه چندگانه میانگین‌ها (۰/۵) $P \leq$ استفاده شد.

نتایج و بحث

طیف FTIR برای PCC اصلاح شده با اسیداستتاریک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) یکی از رایج‌ترین روش‌های، شناسایی گروه‌های عاملی مختلف مربوط به یک ترکیب می‌باشد. اطلاعات مربوط به حضور یا عدم وجود گروه‌های عملکردی خاص را فراهم می‌کند و می‌تواند بینش عمیق‌تری در مورد ساختار ماده ارائه دهد [۲۳]. در تحقیق فوق، طیف FTIR برای ارزیابی تغییرات ساختاری روی سطوح CaCO₃ ناشی از اصلاح با اسید-استتاریک استفاده شده است. شکل ۲، طیف‌های FTIR مربوط به PCC اصلاح نشده، اسیداستتاریک و MPCC را نشان می‌دهد. شش باند قابل مشاهده در PCC عبارتند از cm^{-1} ۱۷۹۳/۷۳۷، cm^{-1} ۱۳۹۴/۹۴۸، cm^{-1} ۱۰۸۰/۷۳۸، cm^{-1} ۸۷۰/۸۱۰ و cm^{-1} ۷۱۲/۲۶۴ می‌باشد که ویژگی کلسیت در پیک‌های cm^{-1} ۷۱۲ و cm^{-1} ۸۷۰ دیده می‌شود [۲۴]. به‌طور کلی، ذرات CaCO₃ دارای سه قله با شدت قوی‌تر در cm^{-1} ۱۳۹۴/۹۴۸ مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن، cm^{-1} ۸۷۰/۸۱۰ مربوطه به ارتعاش جذب خمشی خارج از صفحه و cm^{-1} ۷۱۲/۲۶۴ ارتعاش خمشی درون صفحه برای CO₂ می‌باشد [۲۵]. در مورد اسیداستتاریک، قله‌های جذب در حدود cm^{-1} ۲۹۱۴/۸۲۳ و cm^{-1} ۲۸۴۸/۲۰۵ در منطقه فرکانس بالا به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و تقارن باند -CH₂ نسبت داده می‌شود. در منطقه فرکانس پایین، پیک در cm^{-1} ۱۶۹۸/۱۳۵ به COOH- از اسیداستتاریک نسبت داده می‌شود [۲۶]. از طیف FTIR مربوط به MPCC مشهود است که برخی از پیک‌های مشخصه اسید-استتاریک در MPCC نیز وجود دارد. طیف FTIR مربوط به MPCC، دو ارتعاش مشخصه CO₂- را در cm^{-1} ۸۷۰/۵۹۸ و cm^{-1} ۷۱۲/۵۹۸ حفظ کرده، یک پیک جدید در cm^{-1} ۱۷۰۰/۳۹۳ علاوه بر cm^{-1} ۱۷۹۲/۸۷۱ پدیدار شد که مربوط به گروه COOH می‌باشد. علاوه بر این، دو پیک جدید در cm^{-1} ۲۹۱۶/۳۶۲ و cm^{-1} ۲۸۴۹/۱۳۹ وجود دارد که نشان‌دهنده ارتعاش CH₂ و CH₃ است که به

تجزیه و تحلیل نتایج تصویری و محاسبه مقادیر زاویه تماس، از نرم‌افزار Image-J بهره گرفته شد. برای هر نمونه، داده‌ها از اندازه‌گیری در حداقل پنج نقطه متمایز محاسبه شده‌اند.

آزمون زمان جذب آب

توانایی جذب آب در کاغذهای دست‌ساز با اندازه‌گیری زمان لازم برای محو شدن قطره آب در شرایط خاص ارزیابی شد. در این آزمایش، ۱۰ میکرولیتر آب مقطر با استفاده از میکروپیپت بر روی سطح کاغذی به ابعاد ۲۵ در ۲۵ میلی‌متر قرار داده شد. زمان جذب آب توسط کاغذ با استفاده از کرومومتر ثبت گردید. این آزمون برای هر نمونه پنج بار در نقاط مختلف تکرار شد [۲۲].

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

طیف‌های FTIR از PCC، اسیداستتاریک و MPCC استفاده از طیف‌سنج Cary 630، Agilent (ایالات متحده) تعیین شد و نتایج در طول موج cm^{-1} ۴۰۰۰-۶۰۰ ثبت شد. برای تجزیه و تحلیل نمونه‌ها نیازی به آماده‌سازی خاصی نبوده است.

طیف‌سنجی نور فعال-آزمون پراکندگی نور

دینامیکی (DLS)

جهت اندازه‌گیری اندازه ذرات و بار سطحی از دستگاه پتانسیل‌زتا Microtrac مدل Nanotrace wave2 ساخت کشور آمریکا، استفاده شده است. با کمک دستگاه پتانسیل‌زتا می‌توان دو پارامتر مهم شامل ۱- آنالیز اندازه ذرات و ۲- پتانسیل‌زتا را در محلول‌های آبی و آلی تعیین نمود.

تجزیه و تحلیل آماری

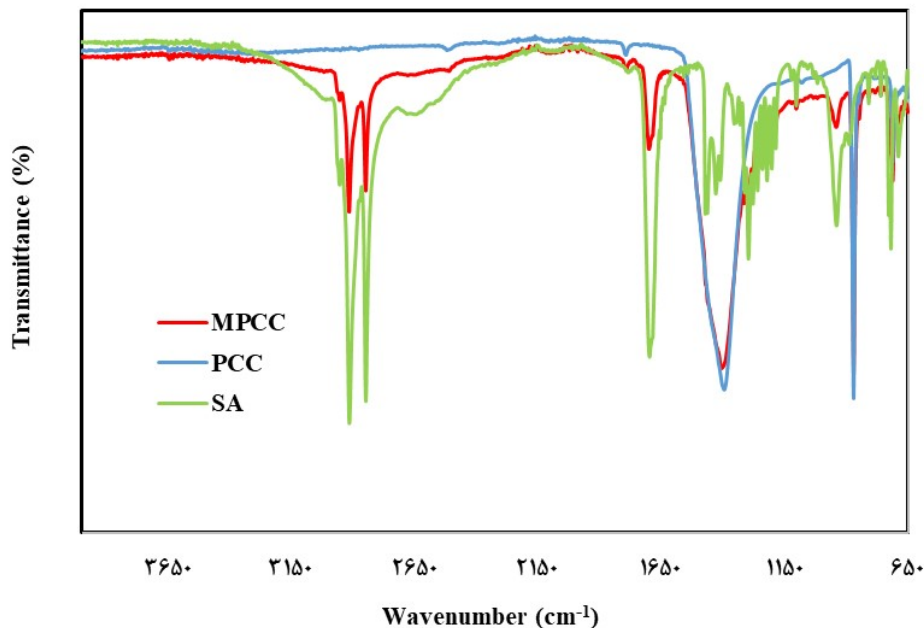
هر یک از آزمایشات و ویژگی‌های مختلف برای حداقل سه مرتبه تکرار گردید و نتایج حاصل ثبت شد. کلیه محاسبات آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS (نسخه ۱۶، SPSS Inc) و بر اساس طرح کاملاً تصادفی انجام شد. از آزمون تجزیه واریانس جهت بررسی معنی‌داری داده‌ها و از

⁷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

⁸ Dynamic Light Spectroscopy

دلیل وجود اسیداستتاریک است. بنابراین وجود گروه‌های معین در طیف MPCC که مشخصه اسیداستتاریک بوده

است، تیمار سطحی را تأیید کرده است [۲۷].



شکل ۲- طیف FTIR برای PCC، SA و MPCC

نتایج آزمون DLS

به منظور ارزیابی خواص بار سطحی سوسپانسیون الیاف MLF، محلول کیتوزان، ترکیب CMC+MPCC از روش طیف‌سنجی نور فعال برای اندازه‌گیری پتانسیل زتا استفاده گردید. طبق نتایج به دست آمده سوسپانسیون MLF به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان در سلولز، دارای بار منفی با پتانسیل زتای $-10.3/2$ mV بوده است. بار سطحی محلول کیتوزان، برابر با $+13/2$ mV بوده است که نشان‌دهنده گروه‌های آمین باردار موجود در زنجیره مولکولی کیتوزان می‌باشد. بار سطحی ترکیب

CMC+MPCC $6/5$ - به دست آمده است که دلیل آن گروه‌های COO^- موجود روی سطح ذرات CMC می‌باشد.

ضخامت و گراماژ

مقادیر ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC به وسیله آزمون تجزیه واریانس (جدول ۳) بررسی شده است. نتایج نشان داد بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد.

جدول ۳- تجزیه واریانس ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

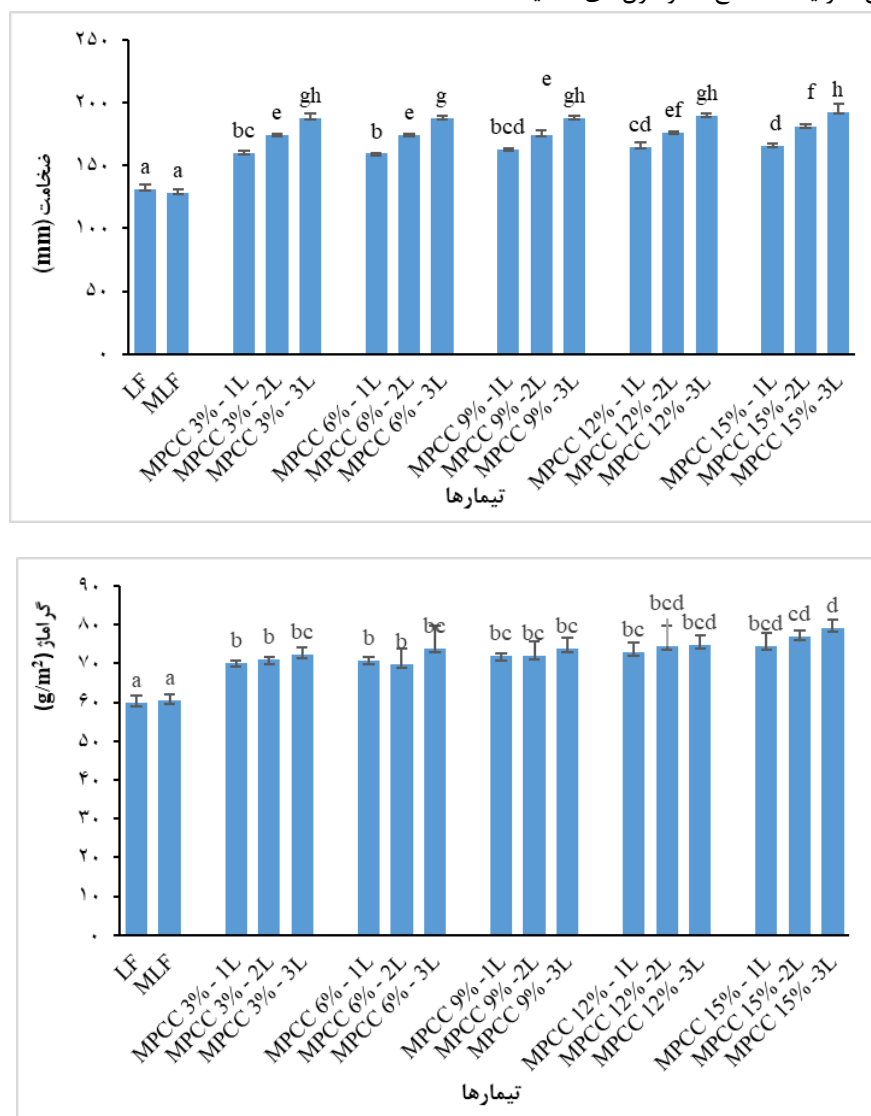
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی‌داری**
ضخامت	۱۶۶۱۵/۴۰۷	۱۶	۱۰۳۸/۴۶۳	۱۴۲/۹۸۹	۰/۰۰۰
گراماژ	۱۱۷۷/۰۲۱	۱۶	۷۳/۵۶۴	۸/۹۰۶	۰/۰۰۰

** معنی‌داری در سطح احتمال ۹۵ درصد

استتاریک به سطح ذرات کربنات کلسیم متصل می‌شوند. این تغییر می‌تواند اندازه و توزیع ذرات کربنات کلسیم را تغییر دهد.

با توجه به شکل ۳ نتیجه‌گیری می‌گردد که، مقادیر به-دست آمده گراماژ کاغذهای اصلاح شده با CS-MPCC به دلیل حضور ذرات MPCC در خلل و فرج کاغذ در شرایط برابر، بیشتر از کاغذهای LF و MLF می‌باشد. هر مرحله غوطه‌وری یک لایه از مواد را به سطح کاغذ اضافه می‌کند. این لایه‌های اضافی به افزایش جرم کلی کاغذ اصلاح شده کمک می‌کند، که در نتیجه در مقایسه با کاغذ شاهد، گراماژ افزایش می‌یابد.

تغییرات ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده شده و قابل پیش‌بینی می‌باشد، اصلاح کاغذ باعث افزایش ضخامت کاغذ گردیده و با افزایش تعداد لایه‌ها، این افزایش ضخامت روند صعودی داشته است. هنگامی که کاغذ در ترکیب CMC و MPCC غوطه‌ور می‌شود، این مواد به لایه کیتوزان می‌چسبند و باعث افزایش ضخامت کاغذ می‌شود. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که پس از افزودن مقادیر مختلف MPCC، با افزایش درصد اسیداستتاریک در ترکیب CS-MC/MPCC، ضخامت کاغذ نیز افزایش می‌یابد. در طول فرآیند اصلاح، مولکول‌های اسید-



شکل ۳- تغییرات ضخامت و گراماژ کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

ویژگی‌های مکانیکی

شاخص مقاومت کششی

مقادیر شاخص مقاوت کششی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC به وسیله آزمون تجزیه

واریانس (جدول ۴) بررسی شد. نتایج نشان داد بین مقادیر به دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود نداشته است.

جدول ۴- تجزیه واریانس شاخص مقاوت کشش کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

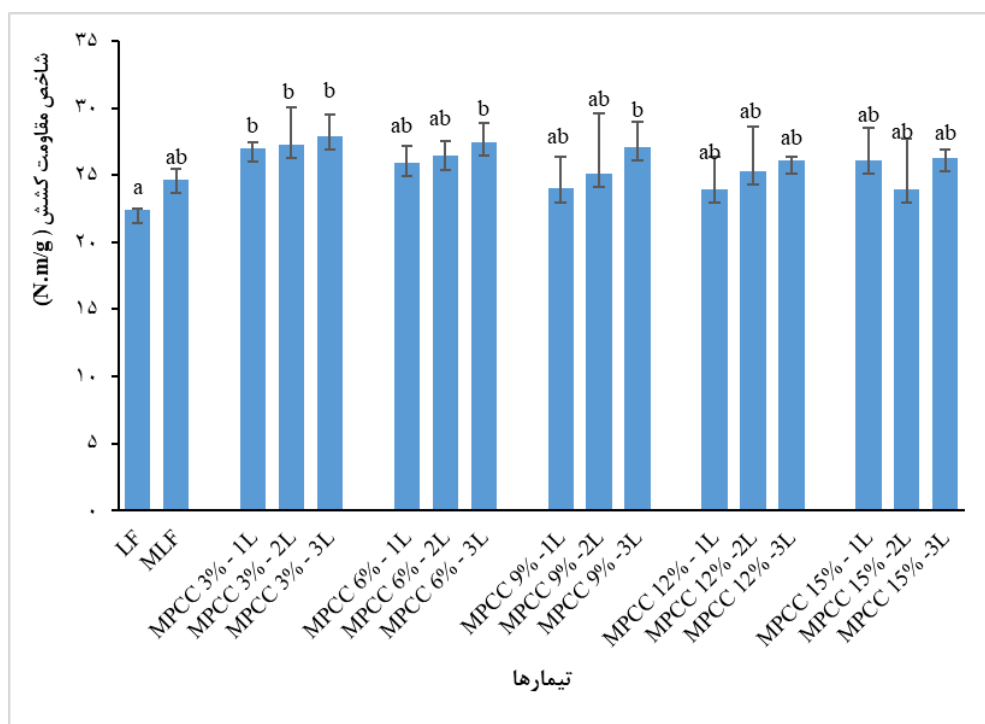
منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی‌داری**
شاخص مقاوت کشش	۱۱۰/۲۹۶	۱۶	۶/۸۹۴	۱/۴۰۷	۰/۱۹۷

** معنی‌داری در سطح احتمال ۹۵ درصد

نسبت داد که اعتقاد بر این است، استفاده از CMC باعث بهبود کیفیت کاغذ، افزایش پل زدن و پیوند بین الیاف مجاور می‌شود [۳۱]. شاخص مقاوت کششی کاغذهای اصلاح شده با (CS-CMC/MPCC) در مقایسه با کاغذ شاهد، با افزایش تعداد لایه‌ها اندکی افزایش یافته است که به لحاظ آماری معنی‌دار نبوده است.

از طرفی دیگر، شاخص مقاوت کششی نمونه‌های کاغذ اصلاح شده با چند لایه (CS-CMC/MPCC) با افزایش درصد اسیداستتاریک مورد استفاده، کاهش یافته است که با توجه به جدول تجزیه واریانس معنی‌دار نبوده است. اسید استتاریک، یک اسید چرب و یک ماده آب‌گریز است که می‌تواند پیوندهای بین مولکولی بین الیاف کاغذی را تضعیف کند. مولکول‌های اسیداستتاریک می‌توانند اتصال بین الیاف کاغذ را مختل کرده و مانع از توانایی آن‌ها در ایجاد پیوندهای هیدروژنی شود. وجود مقادیر زیادتر اسیداستتاریک می‌تواند مانعی ایجاد کند که تعامل و اتصال بین الیاف را محدود می‌کند و منجر به کاهش مقاوت کششی می‌شود. نتایج بدست آمده با نتایج Hu و همکاران (۲۰۰۹)، که بیان داشتند در کاغذ پوشش داده شده با افزایش غلظت اسید استتاریک، مقاوت کششی را کاهش یافته می‌یابد، مطابقت دارد. [۱۲]

تغییرات شاخص مقاوت کششی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که شاخص مقاوت به کشش کاغذهای اصلاح شده با MPCC در درصدهای کم اسید-استتاریک در مقایسه با کاغذهای شاهد، علی‌رغم اینکه تأثیر منفی پرکننده‌های معدنی بر مقاوت کاغذ توسط بسیاری از نویسندگان به خوبی تأیید شده است [۲۹] بهبود یافته است. این بهبود ممکن است از طرفی به منافع درون بستر کاغذی که توسط کیتوزان پر شده است با برهمکنش قوی بین کیتوزان و سلولز نسبت داده شود که فرآیند انتقال تنش را در کاغذ افزایش می‌دهد. به خوبی می‌توان نتیجه گرفت که کیتوزان استحکام پیوند بین الیاف را در کاغذ بهبود می‌بخشد. افزایش مشابهی در خواص مکانیکی کاغذ قبلاً با معرفی کیتوزان گزارش شده است [۳۰]. کیتوزان و سلولز شباهت ساختاری قابل-توجهی دارند و بنابراین سازگاری و میل ترکیبی بالایی برای جذب بر روی سطوح الیاف سلولزی از خود نشان می‌دهند. به دلیل خواص خوب تشکیل فیلم و ارتباط گروه‌های آمینو فعال و گروه‌های هیدروکسیل کیتوزان برای تشکیل پیوندهای هیدروژنی با سطوح سلولزی، به عنوان یک جزء پوشش امیدوارکننده در نظر گرفته می‌شود که به مقاومت و خواص ممانعتی کاغذ کمک می‌کند [۱۸]. این افزایش شاخص مقاوت کشش از طرفی به CMC می‌توان



شکل ۴- تغییرات شاخص مقاومت کششی کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

آب، زمان جذب آب و جذب آب مورد اندازه‌گیری قرار گرفته‌اند. نتایج مربوط به آزمون تجزیه واریانس ویژگی‌های مختلف در جدول زیر خلاصه شده است.

ویژگی‌های ممانعتی

به‌منظور بررسی تأثیر اصلاح سطح کاغذ با کیتوزان و ترکیب CMC و MPCC با درصدهای مختلف اسید استتاریک ویژگی‌های ممانعتی مختلف مانند زاویه تماس

جدول ۵- تجزیه واریانس زاویه تماس آب، زمان جذب آب و جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای

تیمار شده با MPCC

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	آماره آزمون	سطح معنی‌داری**
زاویه تماس آب	۵۲۵۴۸/۸۹۴	۱۶	۳۲۸۴/۳۰۶	۱۰۰/۲۷۱	۰/۰۰۰
زمان جذب آب	۷۵۲/۹۹۷	۱۴	۲۱۴۰۶۲۵/۴۶۰	۶۴/۱۴۲	۰/۰۰۰
جذب آب	۲۰۸۹۲/۱۰۰	۱۶	۱۳۰۵/۷۵۶	۴۶/۵۱۴	۰/۰۰۰

** معنی‌داری در سطح احتمال ۹۵ درصد

نمونه‌های کاغذ پس از اعمال آب در زمان ۰/۵ ثانیه در کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در شکل ۵ نشان داده شده است.

کاغذ به‌عنوان یک ماده سلولزی، دارای خواص آب-دوست است. این ویژگی ناشی از وجود گروه‌های هیدروکسیل (OH) فراوان در ساختار مولکول‌های سلولز

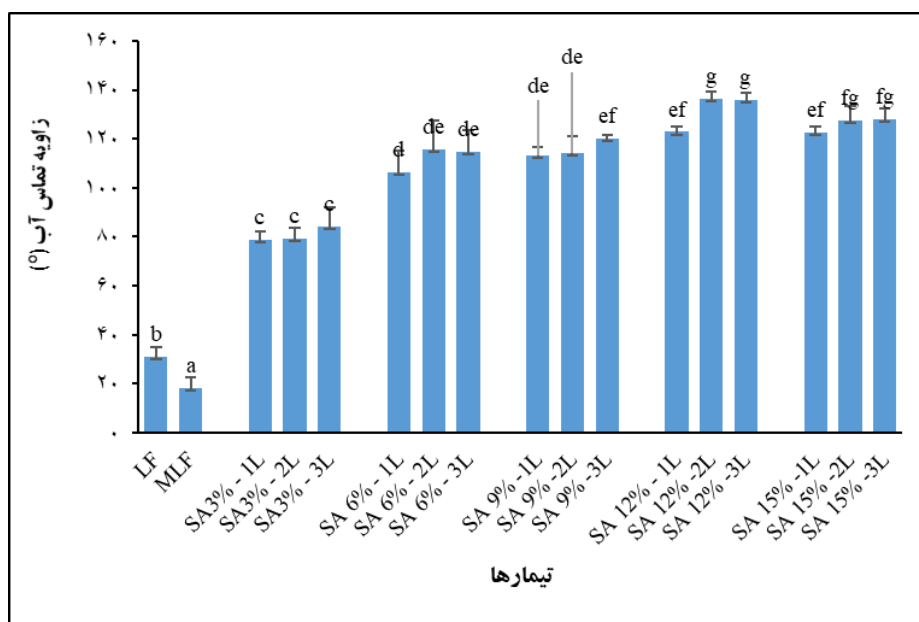
آزمون زاویه تماس آب

مقادیر آزمون جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC به‌وسیله آزمون تجزیه واریانس (جدول ۵) بررسی شده است. نتایج نشان داد بین مقادیر به‌دست آمده، در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. تغییرات مقادیر زاویه تماس

نتیجه مقاومت در برابر آب را افزایش داده است [۳۴]. اسیداستتاریک به عنوان یک سورفاکتانت جهانی و ارزان-قیمت اغلب برای بهبود خواص آب‌گریزی CaCO_3 مورد استفاده قرار می‌گیرد که می‌تواند به‌طور موثر پودر کربنات کلسیم را پوشش دهد. [۹]. نتایج شکل ۵ همچنین نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اسیداستتاریک در فرآیند اصلاح PCC، زاویه تماس آب کاغذ اصلاح شده حاصل به‌طور قابل توجهی افزایش یافته است که به لحاظ آماری نیز معنی‌دار بوده است. هنگامی که PCC اصلاح شده با ۱۲ درصد اسیداستتاریک استفاده شد، زاویه تماس کاغذ اصلاح شده بیشترین افزایش را داشته است. باین-حال، افزایش بیشتر غلظت اسیداستتاریک بیشتر از ۱۲ درصد منجر به افزایش اضافی زاویه تماس آب کاغذ نشده است [۱۳].

تشکیل‌دهنده آن است. گروه‌های هیدروکسیل قادر به برقراری پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب موجود در محیط اطراف هستند. به همین دلیل، کاغذ می‌تواند به-سرعت و به‌طور کامل توسط آب خیس شود. این قابلیت جذب آب، به دلیل تمایل شدید مولکول‌های آب به برقراری پیوند با گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولزی کاغذ است [۳۲]. نتایج نشان داد، زمانی که نمونه‌های کاغذ اصلاح شده با چندلایه MPCC با درصد‌های مختلف اسیداستتاریک تیمار شدند، نمونه‌های کاغذ آب‌گریز شدند. با توجه به استفاده از کیتوزان در ترکیبات LBL، کیتوزان دارای گروه‌های هیدروکسیل و آمین در امتداد زنجیره است و باعث می‌شود کیتوزان برای جذب کاتیون‌ها از مواد آلی، به‌ویژه پروتئین‌ها و چربی‌ها بسیار موثر باشد [۳۳].

اصلاح PCC با اسید چرب، خاصیت آب‌گریزی و در



شکل- ۵ تغییرات مقادیر آزمون زاویه تماس آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

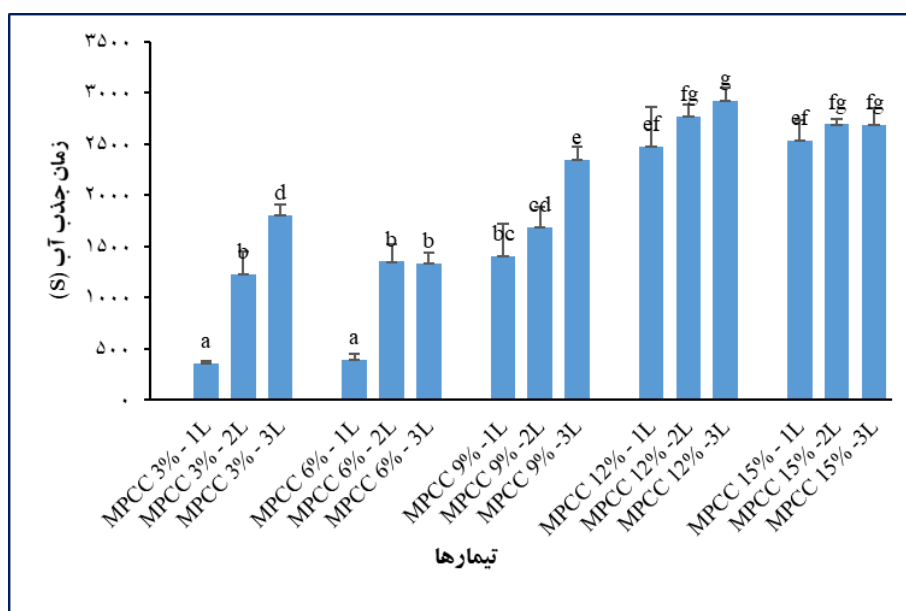
یک ثانیه جذب شده است. نتایج مشابهی توسط Li و همکاران (۲۰۱۷) بدست آمده و بیان داشته اند کاغذ بکر بسیار آب‌دوست است که منجر به جذب سریع یک قطره آب توسط کاغذ در عرض ۱ ثانیه شده است [۳۶]. تغییرات زمان جذب آب مشاهده شده در طول فرآیند

آزمون زمان جذب آب

تغییرات مقادیر زمان جذب آب نمونه‌های کاغذ پس از اعمال قطره آب در زمان ۰/۵ ثانیه در کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در شکل ۶، نشان داده شده است. زمان جذب آب در کاغذهای تیمار نشده (LF و MLF) قابل اندازه‌گیری نبوده است و در کمتر از

جذب آب به بستر کاغذ را کند می‌کند. از طرفی دیگر، منطقی است که پوشاندن کاغذ با MPCC، می‌تواند آب-گریزی را به دلیل آب‌گریزی اسیداستتاریک بهبود بخشد. همچنین با افزایش تعداد لایه‌ها، زمان جذب آب، افزایش بیشتری داشته است. این افزایش را می‌توان به اثر تجمعی لایه‌بندی نسبت داد. هر لایه اضافی به عنوان یک مانع عمل می‌کند و مانع نفوذ آب به بستر کاغذ می‌شود. افزایش زمان جذب آب نشان می‌دهد که لایه‌های متعدد اعمال شده از طریق روش LBL باعث شده است که کاغذ با ایجاد موانع متوالی که نفوذ آب را به بستر کاغذ کند می‌کند، در برابر جذب آب مقاوم‌تر شود.

پوشش با استفاده از روش لایه به لایه (LBL) را می‌توان به تغییر ترکیب و تعداد لایه‌ها نسبت داد که ترکیب هر لایه ممکن است بر جذب آب به طور متفاوتی تأثیر بگذارد. زمان جذب آب در تمام کاغذهای اصلاح شده با MPCC در مقایسه با کاغذهای شاهد به طور قابل توجهی افزایش یافته است. نتایج آزمون تجزیه واریانس (جدول ۵) نشان داد بین مقادیر به دست آمده برای زمان جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد. افزایش در زمان جذب آب می‌تواند از طرفی به دلیل حضور کیتوزان باشد که احتمالاً یک مانع ایجاد می‌کند که



شکل ۶- تغییرات زمان جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

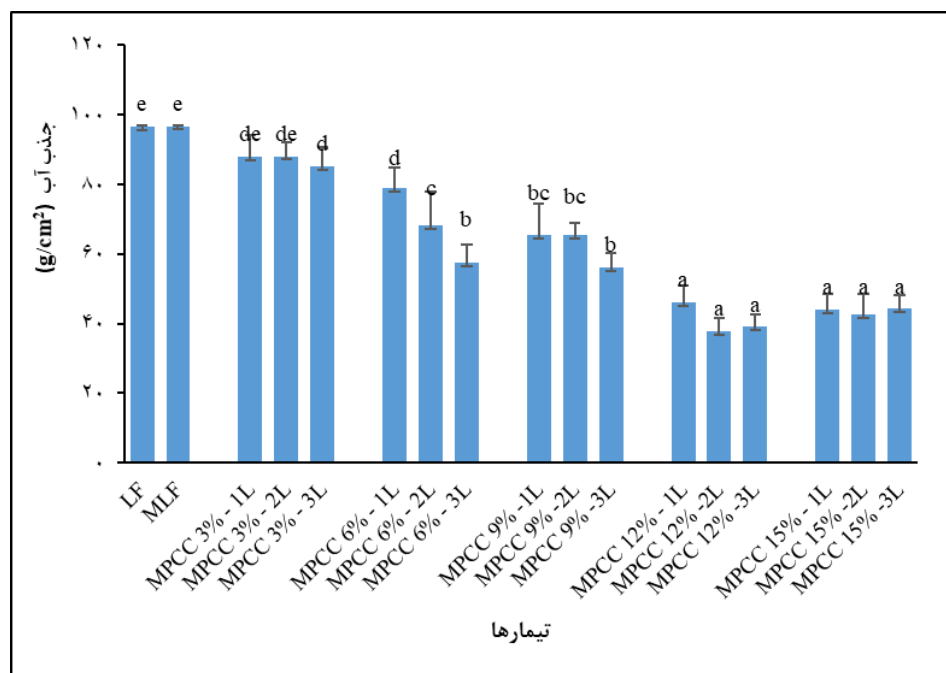
حضور کیتوزان در ترکیبات مورد استفاده برای LBL بر اساس نتایج Habibie و همکاران، ۲۰۱۶، می‌تواند باعث کاهش جذب آب شود [۳۳]. Habibie و همکاران (۲۰۱۶) گزارش کردند کیتوزان با غلظت ۱ درصد وزنی می‌تواند جذب آب کاغذ را حدود ۲۳/۶۶ تا ۱۸/۴۹ درصد در مقایسه با کاغذ شاهد کاهش دهد [۳۳]. کاهش جذب آب از طریق تیمار با کیتوزان را می‌توان به وجود منافذ پر شده با کیتوزان و آب‌دوستی کمتر کیتوزان نسبت به سلولز نسبت داد [۱۸ و ۳۰]. از طرفی دیگر، این کاهش را می‌توان به تشکیل یک لایه پیوسته توسط مواد که آب-

آزمون جذب آب (کاب)

مقدار کاب با مقدار آب جذب شده توسط کاغذ پس از ۶۰ ثانیه تماس مطابقت دارد. هرچه مقدار کوچکتر باشد، خواص ممانعت به آب بیشتر است [۳۴]. کاغذهای شاهد به دلیل وجود گروه‌های آزاد هیدروکسیل که خاصیت آب-دوستی را به کاغذ می‌دهند به طوری که میزان جذب آب در کاغذهای LF و MLF به ترتیب $96/65 \text{ g/cm}^2$ و $96/7 \text{ g/cm}^2$ بوده است. نتایج این تحقیق نشان داد، هنگامی که CS-CMC/MPCC بر روی سطح کاغذها اعمال می‌شود، جذب آب کاهش می‌یابد (شکل ۷).

داده‌های زاویه تماس آب و زمان جذب آب مطابقت دارد. نتایج آزمون تجزیه واریانس (جدول ۵) نشان داد بین مقادیر به دست آمده برای جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC در سطح خطای ۵ درصد اختلاف معنی‌دار آماری وجود دارد.

گریز هم هستند نسبت داد که منافذ این لایه کمتر از نمونه کنترل است، بنابراین مقدار آبی که قادر به نفوذ به سطح است کمتر می‌باشد. با افزایش غلظت اسیداستتاریک، میزان جذب آب برای کاغذهای اصلاح شده کاهش یافته است. نتایج داده‌های جذب آب با نتایج



شکل ۷- تغییرات آزمون جذب آب کاغذهای LF، MLF و کاغذهای تیمار شده با MPCC

فرآیند اصلاح است. افزایش ضخامت و گراماژ کاغذهای اصلاح شده با MPCC نشان‌دهنده اثرات مثبت اصلاح سطح بر خواص ساختاری کاغذ بوده است. شاخص مقاومت به کشش کاغذهای اصلاح شده با MPCC در درصدهای کم اسیداستتاریک در مقایسه با کاغذهای شاهد، افزایش یافته است. همچنین شاخص مقاومت کششی نمونه‌های کاغذ اصلاح شده با افزایش درصد اسید- استتاریک مورد استفاده، کاهش یافته است که با توجه به جدول تجزیه واریانس معنی‌دار نبوده است. به‌طور کلی، اصلاح کاغذ با روش LBL منجر به افزایش آب‌گریزی، کاهش جذب آب و بهبود خواص ممانعتی کاغذ شده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، کاغذ آب‌گریز با موفقیت از طریق اصلاح سطح کاغذ با روش LBL ساخته شده است. بدین منظور ابتدا PCC با درصدهای مختلف اسیداستتاریک اصلاح شد و سپس روش LBL با استفاده از کیتوزان و ترکیب CMC و MPCC انجام شد. نتایج این مطالعه نشان داد که اصلاح کاغذ با روش LBL، تأثیر قابل‌توجهی بر ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و ممانعتی کاغذ دارد. طیف FTIR تأیید کرد که گروه‌های عاملی مربوط به اسید استتاریک (COOH، CH₂ و CH₃) به‌طور مؤثری روی سطح کلسیت تثبیت شده‌اند، که نشان‌دهنده موفقیت در

منابع

- [12] Hu, Z., Zen, X., Gong, J. and Deng, Y., 2009. Water resistance improvement of paper by superhydrophobic modification with micro-sized CaCO₃ and fatty acid coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 351(1-3), pp.65-70.
- [13] Wang, Z., Yi, M., Zhang, Z., Guo, M., Lu, P., Chen, Z. and Wang, S., 2017. Fabrication of highly water-repelling paper by surface coating with stearic acid modified calcium carbonate particles and reactive biopolymers. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2(2), pp.89-92.
- [14] Costa, V.L.D. and Simões, R.M.S., 2022. Hydrophobicity improvement of cellulose nanofibrils films by stearic acid and modified precipitated calcium carbonate coating. *Journal of Materials Science*, 57(24), pp.11443-11459.
- [15] Zhang, T.D., Deng, X., Wang, Y.F., Wang, X.T., Zhang, X., Chen, L.L., Cao, X., Zhang, Y.Z., Zhang, C.Y., Zheng, X. and Yin, D.C., 2020. Layer-by-layer coating of polyvinylamine and dopamine-modified hyaluronic acid inhibits the growth of bacteria and tumor cell lines on the surface of materials. *Applied Surface Science*, 530, p.147197.
- [16] Wågberg, L., Forsberg, S., Johansson, A. and Juntti, P., 2002. Engineering of fibre surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part I: Modification of paper strength. *Journal of Pulp and Paper Science (JPPS)*, 28(7), pp.222-228.
- [17] Wu, T. and Farnood, R., 2014. Cellulose fibre networks reinforced with carboxymethyl cellulose/chitosan complex layer-by-layer. *Carbohydrate polymers*, 114, pp.500-505.
- [18] Bhardwaj, A., Sharma, N., Alam, T., Sharma, V., Sahu, J.K., Hamid, H., Bansal, V. and Alam, M.S., 2023. Development and characterization of chitosan and beeswax-chitosan coated biodegradable corn husk and sugarcane bagasse-based cellulose paper. *Waste and Biomass Valorization*, 14(5), pp.1625-1636.
- [19] Rahman, M.S., Hasan, M.S., Nitai, A.S., Nam, S., Karmakar, A.K., Ahsan, M.S., Shiddiky, M.J. and Ahmed, M.B., 2021. Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*, 13(8), p.1345.
- [20] Laine, J. and Lindström, T., 2000. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres: Part I. Chemical conditions for the attachment of carboxymethyl cellulose onto fibres. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 15(5), pp.520-526.
- [21] He, Y., Fan, Y., Luo, P. and Yang, Q., 2015. Synthesis of stearic acid modified ground calcium carbonate (SA-GCC) hybrid material and properties of SA-GCC/epoxy composites coating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 88, pp.962-969.
- [22] Vaithanomsat, P., Kongsin, K., Trakunjae, C., Boonyarit, J., Jarerat, A., Sudesh, K. and Chollakup, [1] Yang, J., Li, H., Lan, T., Peng, L., Cui, R. and Yang, H., 2017. Preparation, characterization, and properties of fluorine-free superhydrophobic paper based on layer-by-layer assembly. *Carbohydrate polymers*, 178, pp.228-237.
- [2] Yun, T., Tao, Y., Li, Q., Cheng, Y., Lu, J., Lv, Y., Du, J. and Wang, H., 2023. Superhydrophobic modification of cellulosic paper-based materials: Fabrication, properties, and versatile applications. *Carbohydrate Polymers*, 305, p.120570.
- [3] Ogihara, H., Xie, J., Okagaki, J. and Saji, T., 2012. Simple method for preparing superhydrophobic paper: spray-deposited hydrophobic silica nanoparticle coatings exhibit high water-repellency and transparency. *Langmuir*, 28(10), pp.4605-4608.
- [4] Arcudi, F., Cavallaro, G., Lazzara, G., Massaro, M., Milioto, S., Noto, R. and Riela, S., 2014. Selective functionalization of halloysite cavity by click reaction: structured filler for enhancing mechanical properties of bionanocomposite films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(27), pp.15095-15101.
- [5] Gaudreault, R., Di Cesare, N., van de Ven, T.G. and Weitz, D.A., 2015. Structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate induced by various polymers used in papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(24), pp.6234-6246.
- [6] Ghosh, I., Sharma, C. and Tandon, R., 2020. Structural evaluation of chitosan-modified precipitated calcium carbonate composite fillers for papermaking applications. *SN Applied Sciences*, 2(9), p.1577.
- [7] Basile, M.L., Triunfo, C., Gartner, S., Fermani, S., Laurenzi, D., Maoloni, G., Mazzon, M., Marzadori, C., Adamiano, A., Iafisco, M. and Montroni, D., 2024. Stearate-Coated Biogenic Calcium Carbonate from Waste Seashells: A Sustainable Plastic Filler. *ACS omega*, 9(10), pp.11232-11242.
- [8] Çiçekler, M., Sözbir, T. and Tutuş, A., 2023. Improving the Optical Properties and Filler Content of White Top Testliners by Using a Size Press. *ACS omega*, 8(23), pp.21000-21007.
- [9] Cao, Z., Daly, M., Clémence, L., Geever, L.M., Major, I., Higginbotham, C.L. and Devine, D.M., 2016. Chemical surface modification of calcium carbonate particles with stearic acid using different treating methods. *Applied Surface Science*, 378, pp.320-329.
- [10] Mihajlović, S.R., Vučinić, D.R., Sekulić, Ž.T., Milićević, S.Z. and Kolonja, B.M., 2013. Mechanism of stearic acid adsorption to calcite. *Powder technology*, 245, pp.208-216.
- [11] Wang, C., Sheng, Y., Zhao, X., Pan, Y. and Wang, Z., 2006. Synthesis of hydrophobic CaCO₃ nanoparticles. *Materials Letters*, 60(6), pp.854-857.

- [30] Tanpichai, S., Witayakran, S., Wootthikanokkhan, J., Srimarut, Y., Woraprayote, W. and Malila, Y., 2020. Mechanical and antibacterial properties of the chitosan coated cellulose paper for packaging applications: Effects of molecular weight types and concentrations of chitosan. *International journal of biological macromolecules*, 155, pp.1510-1519.
- [31] He, Y., Li, H., Fei, X. and Peng, L., 2021. Carboxymethyl cellulose/cellulose nanocrystals immobilized silver nanoparticles as an effective coating to improve barrier and antibacterial properties of paper for food packaging applications. *Carbohydrate polymers*, 252, p.117156.
- [32] Li, H., He, Y., Yang, J., Wang, X., Lan, T. and Peng, L., 2019. Fabrication of food-safe superhydrophobic cellulose paper with improved moisture and air barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 211, pp.22-30.
- [33] Habibie, S., Hamzah, M., Anggaravidya, M. and Kalembang, E., 2016. The effect of chitosan on physical and mechanical properties of paper. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*, 7(1), pp.1-10.
- [34] Goué, E.L., Ham-Pichavant, F., Grelier, S., Remy, J. and Coma, V., 2022. Functional Chitosan-Calcium Carbonate Coatings for Enhancing Water and Fungal Resistance of Paper Materials. *Molecules*, 27(24), p.8886.
- [35] Amin, U., Khan, M.A., Akram, M.E., Said Al-Tawaha, A.R.M., Laishevtcev, A. and Shariati, M.A., 2019. Characterization of compisote edible films from aloe vera gel, beeswax and chitosan. *Slovak Journal of Food Sciences/Potravinarstvo*, 13(1).
- [36] Li, H., Yang, J., Li, P., Lan, T. and Peng, L., 2017. A facile method for preparation superhydrophobic paper with enhanced physical strength and moisture-proofing property. *Carbohydrate polymers*, 160, pp.9-17.
- R., 2021. Biosynthesized Poly (3-Hydroxybutyrate) on coated pineapple leaf fiber papers for biodegradable packaging application. *Polymers*, 13(11), p.1733.
- [23] Hospodarova, V., Singovszka, E. and Stevulova, N., 2018. Characterization of cellulosic fibers by FTIR spectroscopy for their further implementation to building materials. *American journal of analytical chemistry*, 9(6), pp.303-310.
- [24] Munawaroh, F., Muharrami, L.K. and Arifin, Z., 2019. Synthesis and characterization of precipitated CaCO₃ from ankerite prepared by bubbling method. *KnE Engineering*, pp.98-104.
- [25] Nguyen, D.M., Vu, T.N., Nguyen, T.M.L., Nguyen, T.D., Thuc, C.N.H., Bui, Q.B., Colin, J. and Perré, P., 2020. Synergistic influences of stearic acid coating and recycled PET microfibers on the enhanced properties of composite materials. *Materials*, 13(6), p.1461.
- [26] Zhu, J., Liu, B., Li, L., Zeng, Z., Zhao, W., Wang, G. and Guan, X., 2016. Simple and green fabrication of a superhydrophobic surface by one-step immersion for continuous oil/water separation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(28), pp.5617-5623.
- [27] Charde, S.J., Sonawane, S.S., Sonawane, S.H. and Navin, S., 2018. Influence of functionalized calcium carbonate nanofillers on the properties of melt-extruded polycarbonate composites. *Chemical Engineering Communications*, 205(4), pp.492-505.
- [28] Basta, A.H., Khwaldia, K., Aloui, H. and El-Saied, H., 2015. Enhancing the performance of carboxymethyl cellulose by chitosan in producing barrier coated paper sheets. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 30(4), pp.617-625.
- [29] Mousavipazhouh, H., Azadfallah, M. and Jouybari, I.R., 2018. Encapsulation of precipitated calcium carbonate fillers using carboxymethyl cellulose/polyaluminium chloride: Preparation and its influence on mechanical and optical properties of paper. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 20(4), pp.703-714.