

Manufacture of Hydrophobic Packaging Paper via Coating with Deep Eutectic Green Solvents Based on Stearic Acid–Fatty Alcohols

Mehdi Roohani^{1*}, Farnaz Movahedi², Behzad Kord¹, Alireza Khakifirooz¹, Laleh Adlnasab³

1- Corresponding author, Assistant Professor of Wood and Paper Technology, Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran. Email: mroohani@standard.ac.ir

2- Assistant Professor of Organic Chemistry, Research Group of Cellulosic Materials and Packaging, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

3- Assistant Professor of Analytical Chemistry, Research Group of Chemistry, Research Department of Chemistry and Petrochemistry, Standard Research Institute, Iran

Received: April 2026

Accepted: May 2026

Abstract

Problem definition and objectives: Paper, as a cellulose-based, renewable, and biodegradable material, plays a significant role in the packaging industry and various other industrial applications. However, its porous structure and the abundance of hydroxyl groups in cellulose fibers confer an inherently hydrophilic character, which leads to performance deterioration and functional limitations under humid conditions. Therefore, imparting hydrophobicity is essential to enhance performance and broaden the application range of paper. Although petroleum-based polymer coatings can improve water resistance, they pose environmental concerns and complicate paper recycling processes. Consequently, the development of a sustainable and environmentally compatible approach to achieve hydrophobicity without compromising recyclability is of considerable importance. One of these innovative and green alternatives is deep eutectic solvents. The ability of deep eutectic solvents to interact strongly with the hydroxyl groups of cellulose makes them a very attractive option for the chemical and physical modification of paper fibers. The use of deep eutectic solvents can allow for controlled modification of the fiber surface, the transfer of bio-based hydrophobic materials without the need for toxic solvents. The objective of this study is to produce hydrophobic paper through surface coating with deep eutectic solvents based on stearic acid and fatty alcohols as a bio-based and efficient system.

Methodology: Kraft paper with a basis weight of 95 g/m² was selected as the base paper. For surface modification, deep eutectic solvents based on stearic acid as the hydrogen bond donor and cetyl alcohol or lauryl alcohol as the hydrogen bond acceptor were prepared at molar ratios of 1:1, 1:2, and 1:3. The formulations were prepared according to the molar mass of the components and applied to the paper surface at a coating weight of 10 g/m². After the coating process, the samples were evaluated in terms of wettability behavior, barrier performance, and mechanical properties. For this purpose, dynamic contact angle, water vapor permeability (WVP), tensile strength, bending resistance (Taber), and bursting strength were measured. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to identify chemical bonds, structural changes, and functional groups.

Results: Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy results confirmed that the stearic acid–alcohol eutectic systems were stabilized through non-covalent interactions. The enhancement of aliphatic bands and the reduction in the contribution of hydroxyl groups indicate the formation of a hydrophobic layer without the occurrence of any new chemical reactions. This surface modification approach is considered an effective and green chemistry-compatible strategy for improving the hydrophobicity of paper. The dynamic contact angle measurements revealed that no stable water droplet was formed on the uncoated paper surface and no measurable contact angle could be recorded, indicating its highly hydrophilic nature due to the abundance of hydroxyl groups and the highly porous structure of cellulose network. In contrast, coating with deep eutectic solvent systems containing long alkyl chains led to a significant increase in the contact angle and transformed the surface behavior from hydrophilic to hydrophobic. The stearic acid–cetyl alcohol system exhibited superior performance compared to the stearic acid–lauryl alcohol system, which was attributed to the longer alkyl chain length and consequently lower surface energy of cetyl alcohol. In both systems, the 1:1 molar ratio demonstrated the highest efficiency. Moreover, coating with deep eutectic solvents resulted in a pronounced reduction in the water vapor transmission rate. This improvement was attributed to partial filling of surface pores, reduction of open voids, and the formation of a relatively continuous low-polarity layer composed of alkyl chains. Mechanical evaluations indicated that bursting strength, tensile strength, and bending resistance were not significantly affected, with only slight increases observed. These minor improvements were attributed to reduced moisture uptake, enhanced surface cohesion, and more uniform stress distribution in the coated structure.

Conclusion: Overall, the results demonstrated that the deep eutectic solvent coating effectively transformed the surface wettability from hydrophilic to hydrophobic and enhanced the barrier properties without significantly compromising the fibrous structure or mechanical performance of the paper. This approach can provide an effective pathway for the development of high-performance and environmentally sustainable paper materials.

Keywords: Deep eutectic solvents, wettability behavior, barrier properties, mechanical properties, kraft paper, surface coating

ساخت کاغذ بسته‌بندی آب‌گریز از طریق پوشش‌دهی با حلال‌های سبز یوتکتیک عمیق بر پایه استئاریک اسید – الکل‌های چرب

مهدی روحانی^{۱*}، فرناز موحدی^۲، بهزاد کرد^۱، علیرضا خاکی‌فیروز^۱، لاله عدل‌نسب^۳

۱- نویسنده مسئول: استادیار صنایع چوب و کاغذ، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران. رایانامه: mroohani@standard.ac.ir

۲- استادیار شیمی آلی، گروه سلولزی و بسته‌بندی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

۳- استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، پژوهشگاه استاندارد، کرج، ایران

تاریخ دریافت: فروردین ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: خرداد ۱۴۰۵

چکیده

بیان مساله و اهداف: کاغذ به‌عنوان ماده‌ای سلولزی، تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر، جایگاه مهمی در صنایع بسته‌بندی و سایر کاربردهای صنعتی دارد. با این حال، ساختار متخلخل و حضور فراوان گروه‌های آب‌دوست در سلولز موجب ماهیت ذاتی آب‌دوست آن شده و در شرایط مرطوب سبب افت خواص و محدودیت در برخی کاربردها می‌شود. از این رو، ایجاد خاصیت آب‌گریزی برای ارتقای عملکرد و گسترش دامنه کاربرد در برخی کاغذها مانند برخی کاغذهای بسته‌بندی ضروری است. هرچند پوشش‌های پلیمری نفت‌پایه می‌توانند مقاومت به آب را افزایش دهند، اما این مواد با چالش‌های زیست‌محیطی همراه بوده و فرآیند بازیافت کاغذ را با مشکل مواجه می‌کنند. بر این اساس، توسعه روشی پایدار و سازگار با محیط زیست برای ایجاد آب‌گریزی، بدون اختلال در قابلیت بازیافت، اهمیت ویژه‌ای دارد. یکی از این جایگزین‌های نوآورانه و سبز، حلال‌های یوتکتیک عمیق هستند. قابلیت حلال‌های یوتکتیک عمیق در برهم‌کنش قوی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز، آن‌ها را به گزینه‌ای بسیار جذاب برای اصلاح شیمیایی و فیزیکی الیاف کاغذ تبدیل کرده است. استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌تواند امکان اصلاح کنترل‌شده سطح الیاف، انتقال مواد آب‌گریز زیست‌پایه را بدون نیاز به حلال‌های سمی فراهم آورد. هدف این پژوهش، تولید کاغذ آب‌گریز از طریق پوشش‌دهی سطح کاغذ کرافت با حلال‌های یوتکتیک عمیق بر پایه اسید استئاریک و الکل‌های چرب به‌عنوان سامانه‌ای زیست‌پایه و کارآمد است.

مواد و روش‌ها: کاغذ کرافت بکر با گرماژ ۹۵ گرم بر متر مربع به‌عنوان بستر پایه انتخاب شد. به‌منظور اصلاح سطح، حلال‌های یوتکتیک عمیق بر پایه اسید استئاریک به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی و ستیل الکل یا لوریل الکل به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی در نسبت‌های مولی ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ تهیه شدند. ترکیبات مذکور بر اساس جرم مولی اجزا آماده‌سازی شده و با گرماژ پوشش‌دهی ۱۰ گرم بر متر مربع بوسیله کاردک به سطح کاغذ اعمال گردیدند. پس از فرآیند پوشش‌دهی، نمونه‌ها از نظر رفتار ترشوندگی، خواص ممانعتی و مکانیکی مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای این منظور زاویه تماس دینامیک، نفوذپذیری نسبت به بخار آب، مقاومت کششی، مقاومت سفتی خمشی و مقاومت به ترک‌یدن نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از طیف‌سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه برای شناسایی پیوندها و تغییرات ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی استفاده شد.

نتایج: نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ تأیید کرد که سامانه‌های یوتکتیک استئاریک اسید-الکل از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی پایدار شده‌اند. افزایش باندهای آلیفاتیک و کاهش سهم گروه‌های هیدروکسیل بیانگر ایجاد لایه‌ای آب‌گریز بدون واکنش شیمیایی جدید است. این رویکرد اصلاح سطحی، راهکاری مؤثر و سازگار با اصول شیمی سبز برای بهبود آب‌گریزی کاغذ محسوب می‌شود. نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیکی نشان داد که بر روی کاغذ

بدون پوشش قطره آب تشکیل نشده و زاویه تماسی ثبت نگردید که بیانگر آبدوستی شدید ناشی از حضور گروه‌های هیدروکسیل و تخلخل بالای ساختار است. در مقابل، پوشش‌دهی با سامانه‌های یوتکتیک حاوی زنجیره‌های آلکیلی بلند موجب افزایش قابل توجه زاویه تماس و تبدیل رفتار سطح از آبدوست به آب‌گریز شد. عملکرد سامانه اسید استئاریک-ستیل الکل نسبت به اسید استئاریک-لوریل الکل بهتر بود که به طول زنجیره بلندتر و انرژی سطحی کمتر آن نسبت داده شد. در هر دو سامانه، نسبت مولی ۱:۱ کارایی بالاتری نشان داد. پوشش‌دهی با حلال‌های یوتکتیک همچنین موجب کاهش چشمگیر سرعت عبور بخار آب گردید که به پر شدن بخشی از تخلخل‌های سطحی، کاهش حفرات باز و تشکیل لایه‌ای نسبتاً پیوسته با قطبیت پایین از زنجیره‌های آلکیلی نسبت داده شد. ارزیابی‌های مکانیکی نشان داد که مقاومت به ترک‌کندن، مقاومت کششی و مقاومت خمشی به طور جزئی افزایش یافته است. دلیل این مسئله به کاهش جذب رطوبت، افزایش انسجام سطحی و توزیع مناسب‌تر نسبت داده شد.

نتیجه‌گیری: در مجموع، نتایج نشان داد که پوشش یوتکتیک توانست رفتار ترشوندگی سطح را از آبدوست به آب‌گریز تغییر داده و خواص ممانعتی را بهبود دهد، بدون آنکه ساختار فیبری یا عملکرد مکانیکی کاغذ به‌طور معنی‌دار تضعیف شود. این رویکرد می‌تواند مسیری مؤثر برای توسعه کاغذهای با عملکرد بالا و سازگار با محیط زیست فراهم آورد.

واژه‌های کلیدی: حلال‌های یوتکتیک عمیق، رفتار ترشوندگی، خواص ممانعتی، خواص مکانیکی، کاغذ کرافت،

پوشش دهی

مقدمه

کاغذ به‌عنوان ماده‌ای سلولزی، تجدیدپذیر و زیست‌تخریب‌پذیر، از پرکاربردترین بسترها در صنایع بسته‌بندی و سایر حوزه‌های صنعتی است. با این حال، ساختار متخلخل آن و حضور فراوان گروه‌های هیدروکسیل در زنجیره‌های سلولز، موجب ماهیت ذاتاً آبدوست کاغذ می‌شود که در شرایط مرطوب به کاهش استحکام مکانیکی، ناپایداری ابعادی و افت کیفیت سطحی می‌انجامد. از این‌رو، اصلاح شیمی سطح و کاهش جذب آب به یکی از محورهای اصلی پژوهش در زمینه مواد سلولزی پیشرفته تبدیل شده است [۱]. ایجاد خاصیت آب‌گریزی در برخی کاغذها، علاوه بر بهبود دوام در محیط‌های مرطوب، امکان جایگزینی آن با پلیمرهای نفت‌پایه را در برخی کاربردها فراهم می‌کند. دامنه کاربرد کاغذهای آب‌گریز بسیار گسترده بوده و صنایع مختلفی را در بر می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین کاربردهای این نوع کاغذ، صنعت بسته‌بندی به‌ویژه بسته‌بندی مواد غذایی است. مقاومت در برابر رطوبت، روغن و بخار آب موجب حفظ کیفیت و افزایش ماندگاری محصولات غذایی می‌شود. همچنین، استفاده از کاغذهای آب‌گریز در بسته‌بندی‌های دوستدار محیط زیست، جایگزین مناسبی برای پوشش‌های پلاستیکی و مومی به شمار می‌رود. در پی

افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی درباره پلاستیک‌های غیرقابل‌تجزیه، توسعه کاغذهای مهندسی‌شده با خواص سطحی کنترل‌شده، به‌ویژه کاغذهای آب‌گریز، به‌عنوان راهکاری پایدار مورد توجه گسترده قرار گرفته است [۲]. جایگزینی پوشش‌های پلاستیکی و مومی با اصلاحات سطحی زیست‌پایه می‌تواند به‌طور مؤثری از تولید پسماندهای غیرقابل‌تجزیه بکاهد. روش‌های رایج آب‌گریزسازی کاغذ شامل استفاده از آهارزنی داخلی، پوشش‌دهی سطحی، روش‌های اصلاح شیمیایی تر شامل: پوشش‌دهی غوطه‌وری، فرآیند اچینگ شیمیایی تر^۱، رسوب‌دهی در حمام شیمیایی و اعمال نانوپوشش‌ها است [۴]. با این حال، بسیاری از روش‌های رایج آب‌گریزسازی کاغذ بر پایه ترکیبات فلوئوردار، حلال‌های آلی فرار و مواد شیمیایی سمی استوارند که چالش‌های زیست‌محیطی و ایمنی به همراه دارند. از این‌رو، توسعه راهکارهای سبز، ایمن و پایدار برای اصلاح سطح کاغذ ضرورتی اجتناب‌ناپذیر است [۵]. یکی از این جایگزین‌های نوآورانه و سبز، حلال‌های یوتکتیک عمیق هستند. ترکیب‌هایی که از دهنده (HBD)^۲ و گیرنده (HBA)^۳ پیوند هیدروژنی

¹ Wet Chemical Etching

² Hydrogen Bond Donor (HBD)

³ Hydrogen Bond Acceptor (HBA)

⁴ Atom Economy

تشکیل می‌شوند و دارای شبکه‌های قوی هیدروژنی هستند که نقطه ذوب بسیار پایین‌تر از اجزای جداگانه‌شان تولید می‌کنند. از جمله مهم‌ترین ویژگی‌های حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌توان به نقطه ذوب پایین، فرآریت اندک، پایداری حرارتی بالا اشاره کرد [۶]. علاوه بر این، حلال‌های یوتکتیک عمیق حلال‌هایی قابل تنظیم هستند؛ بدین معنا که خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها را می‌توان با تغییر اجزای تشکیل‌دهنده به‌سادگی کنترل کرد. در نتیجه، امکان طراحی و تولید طیف گسترده‌ای از حلال‌های یوتکتیک عمیق با خواص و کاربردهای متنوع و با حداکثر کارایی فراهم می‌شود [۷]. در مقایسه با سایر حلال‌های نوپدید، از جمله مایعات یونی، حلال‌های یوتکتیک عمیق، دارای مزایای متعددی هستند. این حلال‌ها به‌سادگی و با خلوص بالا تهیه می‌شوند و از نظر اقتصاد اتمی^۱، بازدهی صددرصدی دارند، به‌گونه‌ای که هیچ‌گونه محصول جانبی در فرآیند تولید آن‌ها تشکیل نمی‌شود. افزون بر این، حلال‌های یوتکتیک عمیق نیازی به مراحل خالص‌سازی یا دفع پسماند ندارند و به دلیل سمیت پایین، اثرات نامطلوب زیست‌محیطی و انسانی را به حداقل می‌رسانند [۸]. حلال‌های یوتکتیک عمیق را می‌توان بر اساس میزان حلالیت آن‌ها در آب به دو دسته آبدوست و آب‌گریز تقسیم‌بندی کرد. بخش عمده‌ای از حلال‌های یوتکتیک عمیق به دلیل وجود شبکه گسترده‌ای از پیوندهای هیدروژنی، ماهیت آبدوست دارند [۹]. حلال‌های یوتکتیک عمیق آب‌گریز به‌عنوان موادی تعریف می‌شوند که در آب نامحلول یا دارای حلالیت بسیار اندک بوده و از دو یا چند ترکیب نامحلول در آب تشکیل شده‌اند [۱۰]. حلال‌های یوتکتیک عمیق آب‌گریز با موفقیت در حوزه‌های مختلفی به کار گرفته شده‌اند؛ از جمله در تصفیه آب، تهیه مواد نوین نظیر ژل‌های مغناطیسی، ساخت نانوذرات متشکل از نانولوله‌های کربنی و گرافن به‌منظور حذف ریزآلاینده‌های آلی و یون‌های فلزی از آب، جذب دی‌اکسید کربن، استفاده به‌عنوان محیط الکترولیتی در سلول‌های

خورشیدی و استخراج ترکیبات زیست‌فعال [۱۱]. قابلیت حلال‌های یوتکتیک عمیق در برهم‌کنش قوی با گروه‌های هیدروکسیل سلولز، آن‌ها را به گزینه‌ای بسیار جذاب برای اصلاح شیمیایی و فیزیکی الیاف کاغذ تبدیل کرده است. استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌تواند امکان اصلاح کنترل‌شده سطح الیاف، انتقال مواد آب‌گریز زیست‌پایه و حتی تغییر ساختار ریزمقیاس کاغذ را بدون نیاز به حلال‌های سمی فراهم آورد. از این رو، به‌کارگیری حلال‌های یوتکتیک عمیق به‌عنوان بستری نوین و پایدار برای توسعه کاغذهای آب‌گریز، چشم‌اندازی امیدبخش در مسیر همگرایی عملکرد بالا و پایداری زیست‌محیطی ارائه می‌دهد. این پژوهش با تمرکز بر این رویکرد، به بررسی امکان استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق حاصل از استئاریک اسید به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) و الکل‌های چرب ستیل الکل و لوریل الکل به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) در آب‌گریزسازی کاغذ و بررسی رفتار ترشوندگی، خواص آب‌گریزی و ممانعتی کاغذ حاصل خواهد پرداخت.

مواد و روش‌ها

استئاریک اسید $C_{18}H_{36}O_2$ با جرم مولی $g/mol-284/481$ ، ستیل الکل $C_{16}H_{34}O$ با جرم مولی $g/mol-242/44$ و لوریل الکل $C_{12}H_{26}O$ با جرم مولی $g/mol-186/339$ از شرکت سیگما الدریج خریداری شدند. از کاغذ کرافت بکر الیاف بلند وارداتی بدون آهار و اندود (ساخت کشور سوئد) با گرماژ ۹۵ گرم بر متر مربع تهیه شده از خمیر سلولزی شیمیایی به‌عنوان کاغذ پایه استفاده شد.

ساخت حلال‌های یوتکتیک عمیق

برای ساخت حلال‌های یوتکتیک عمیق با هدف ایجاد لایه آب‌گریز بر روی سطح کاغذ، از استئاریک اسید به‌عنوان دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) و از ستیل‌الکل و لوریل‌الکل به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی (HBA) با نسبت‌های مولی ۱:۱، ۱:۲ و ۱:۳ استفاده شد. ابتدا مواد مورد نیاز هر تیمار بر اساس جرم مولی و نسبت اختلاط مواد تشکیل‌دهنده و همچنین گرماژ پوشش‌دهی ($10g/m^2$) توزین شدند. سپس دهنده و گیرنده پیوند

یوتکتیک عمیق به صورت مخلوط مذاب یکنواخت بدست آید. حلال یوتکتیک حاصل تا مرحله پوشش‌دهی بر روی کاغذ به صورت مذاب و یکنواخت حفظ شد.

هیدروژنی به صورت فیزیکی در هاون کوبیده شده و با هم مخلوط شدند. مخلوط حاصل داخل یک ارلن مناسب در داخل حمام روغن با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و بصورت مداوم تا ۴ ساعت همزده شد تا حلال

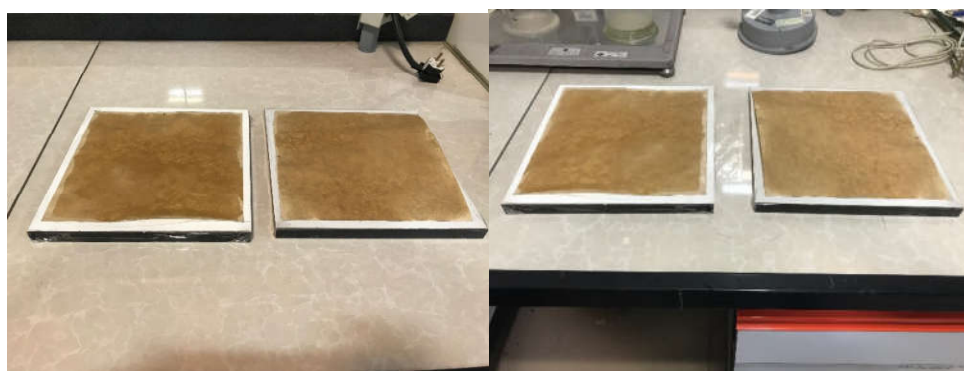
جدول ۱- مشخصات و فرمولاسیون تیمارها

شماره	تیمار	دهنده پیوند هیدروژنی (HBD)	گیرنده پیوند هیدروژنی (HBA)	نسبت اختلاط mol:mol
۱	کاغذ بدون پوشش	-	-	-
۲	STE+CET (1:1)	استئاریک اسید	ستیل الکل	1:1
۳	STE+CET (2:1)	استئاریک اسید	ستیل الکل	2:1
۴	STE+CET (3:1)	استئاریک اسید	ستیل الکل	3:1
۵	STE+LAU (1:1)	استئاریک اسید	لوریل الکل	1:1
۶	STE+LAU (2:1)	استئاریک اسید	لوریل الکل	2:1
۷	STE+LAU (3:1)	استئاریک اسید	لوریل الکل	3:1

پوشش‌دهی

ابتدا کاغذ کرافت به عنوان کاغذ پایه به ابعاد ۲۵ × ۲۵ سانتی‌متر برش داده شد. برای تهیه کاغذ پایه از قسمت‌های بدون عیب و نقص و فاقد خط شکست و تاخوردگی رول کاغذ استفاده شد. کاغذ پایه توسط چسب نواری به صورت محکم بر روی یک تکیه‌گاه صلب چسبانیده شد. قبل از پوشش‌دهی، مجموعه کاغذ پایه به همراه تکیه‌گاه داخل آون با دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً با حلال یوتکتیک مذاب هم‌دم شود. حلال یوتکتیک مذاب بوسیله کاردک و به صورت یکنواخت بر روی سطح کاغذ پخش شد (شکل ۱). پس از

اطمینان از پخش یکنواخت حلال یوتکتیک مذاب بر روی سطح کاغذ، نمونه در دمای اتاق قرار گرفت تا حلال یوتکتیک لایه یکپارچه و یکنواختی را بر روی سطح کاغذ تشکیل دهد. قبل از هر گونه آزمون و اندازه‌گیری، نمونه‌ها در شرایط استاندارد کلیما $23 \pm 1^\circ \text{C}$ و رطوبت نسبی $50 \pm 2\%$ درصد در اتاقک مشروط‌سازی قرار داده شدند. کاغذ اندود شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق نگهداری شد تا لایه اندود خشک شود. آزمون‌ها با ۳ تکرار برای هر نمونه انجام شد نتایج در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.



شکل ۱- پوشش‌دهی سطح کاغذ کرافت با حلال‌های یوتکتیک عمیق

مطالعه خواص

طیف‌سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR)

به منظور بررسی تغییرات شیمیایی و شناسایی گروه‌های عاملی موجود در سطح نمونه‌ها، از طیف‌سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. طیف‌ها با استفاده از دستگاه VERTEX 70 ساخت شرکت Bruker و در مد بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR) ثبت گردید. اندازه‌گیری‌ها در محدوده طول موجی 350 cm^{-1} تا 1 cm^{-1} انجام شد.

اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیکی

برای اندازه‌گیری زاویه تماس دینامیکی از دستگاه ژیکان مدل CAG-20 با توانایی اندازه‌گیری دقیق زوایای تماس استاتیک و دینامیک و تنش‌های سطحی و بین‌سطحی استفاده شد. برای این منظور نمونه‌های کاغذ فاقد پوشش و نمونه‌های پوشش‌دهی شده به ابعاد 3×3 سانتی‌متر برش داده شد و از آنها برای اندازه‌گیری زاویه تماس استفاده شد.

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

سرعت عبور بخار آب یعنی مقدار بخار آبی که در واحد زمان از واحد سطح یک ماده عبور می‌کند. برای اندازه‌گیری این سرعت، طبق استاندارد ISO 2528:2017 عمل شد. ابتدا نمونه‌ها روی درپوش ویال‌هایی بسته شدند که داخل آن‌ها ۱۵ گرم سیلیکاژل (جاذب رطوبت) ریخته شده بود. سطح ویال‌ها با نمونه و ماده‌ای که رطوبت جذب نمی‌کند و مقاوم به اکسید شدن است، کاملاً آب‌بندی شد. کل ویال‌ها در یک دسیکاتور قرار گرفتند که داخل آن محلول فوق اشباع نمک مس (II) سولفات بود تا رطوبت نسبی محیط حدود ۹۸ درصد حفظ شود. در طول آزمایش، وزن نمونه‌ها با ترازو دیجیتال دقیق (با دقت 0.0001 گرم) اندازه‌گیری و ثبت شد. سپس تغییر وزن نمونه‌ها نسبت به زمان رسم شد و شیب خط به دست آمده برای محاسبه سرعت عبور بخار استفاده شد.

که در آن:

WVT: سرعت انتقال بخار آب ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$)

S: سطح مقطع ظرف

m: شیب نمودار.

برای اندازه‌گیری میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب از فرمول ۲ استفاده شد.

که در آن:

$$WVP = \frac{WVT}{P(R_1 - R_2)} \cdot X \quad (2)$$

WVP: میزان نفوذپذیری به بخار آب ($\text{g/m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$),

X: ضخامت فیلم (mm),

R1: میزان رطوبت داخل دسیکاتور (۹۸ درصد),

آزمون کشش استاتیک

خواص کششی نمونه‌ها با انجام آزمون کشش مطابق استاندارد ISO 1924-2: 2008 اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها به پهنای ۱۵ میلی‌متر و طول ۲۲۰ میلی‌متر برش داده شدند و قبل از آزمون در شرایط محیطی متعارف دمای ۲۳ درجه سانتیگراد و رطوبت نسبی ۵۰ درصد متعادل سازی شدند. برای انجام آزمون از دستگاه کشش مدل STM-20 ساخت شرکت SANTAM استفاده شد. آزمون با طول اولیه دهانه فک دستگاه ۱۸۰ میلی‌متر و سرعت کرنش ۲۰ میلی‌متر بر دقیقه و لودسل ۵ کیلو نیوتن انجام شد.

آزمون مقاومت به ترکیدن

آزمایش مقاومت به ترکیدن کاغذ با روش مولن و طبق استاندارد ISO 2759:2014 انجام شد. برای این منظور، از دستگاه مدل Zb-NPY ساخت شرکت Hangzhou Zhibang استفاده گردید. این آزمون برای تعیین حداکثر تنشی است که کاغذ می‌تواند قبل از ترکیدن تحمل کند.

آزمون مقاومت سفتی خمشی (تابر)

آزمایش مقاومت سفتی خمشی کاغذ با روش تابر و طبق استاندارد ISO 2493-2:2020 انجام شد. برای این منظور، از دستگاه مدل RI-5000 ساخت شرکت Regmed استفاده گردید. این آزمون برای تعیین گشتاور

$$WVT = \frac{24 \times 10^4 \times m}{S} \quad (1)$$

خمشی مورد نیاز برای خم کردن انتهای آزاد نمونه با عرض ۳۸ میلی‌متر که به صورت عمودی گیره شده، با

زنجیره‌های آلکیلی است. این نتایج با ساختار شیمیایی ترکیبات خالص کاملاً منطبق بوده و مبنایی برای تحلیل تغییرات در سامانه‌های یوتکتیک فراهم می‌کند.

در هر دو سامانه یوتکتیک، باند کششی O-H نسبت به ترکیبات خالص پهن‌تر شده و به سمت عدد موج پایین‌تر جابجا شده است. این پدیده نشان‌دهنده تقویت و بازآرایی شبکه پیوندهای هیدروژنی در سامانه است. در استئاریک اسید خالص، گروه‌های کربوکسیلیک عمدتاً به‌صورت دیمری پایدار هستند؛ با افزودن الکل، این آرایش دیمری تا حدی مختل شده و پیوندهای هیدروژنی جدیدی بین گروه کربونیل اسید و هیدروکسیل الکل شکل می‌گیرد. این تغییرات طیفی از شاخص‌های اصلی تشکیل یک سامانه یوتکتیک عمیق مبتنی بر برهم‌کنش‌های هیدروژنی است [۱۴-۱۶].

پیک کششی C=O در استئاریک اسید (تقریباً cm^{-1} ۱۷۰۰) در سامانه‌های یوتکتیک دچار تغییر شدت و جابجایی جزئی شده است. جابجایی به عدد موج پایین‌تر بیانگر کاهش انرژی ارتعاشی پیوند C=O در اثر درگیر شدن در پیوند هیدروژنی قوی‌تر با گروه هیدروکسیل الکل است. عدم ظهور پیک جدید در ناحیه cm^{-1} ۱۷۵۰-۱۷۳۵ نشان می‌دهد که واکنش استریفیکاسیون رخ نداده و سامانه صرفاً بر پایه برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی پایدار شده که با ماهیت سامانه‌های یوتکتیک عمیق (DES) سازگار است [۱۵].

در مخلوط‌ها، شدت باندهای مربوط به کشش C-O افزایش یافته و همپوشانی باندهای اسید و الکل مشاهده می‌شود. این موضوع بیانگر حضور همزمان هر دو گونه و تغییر محیط شیمیایی اطراف گروه‌های اکسیژنی است. چنین رفتاری با تشکیل شبکه پیوند هیدروژنی گسترده در سامانه سازگار است [۱۶].

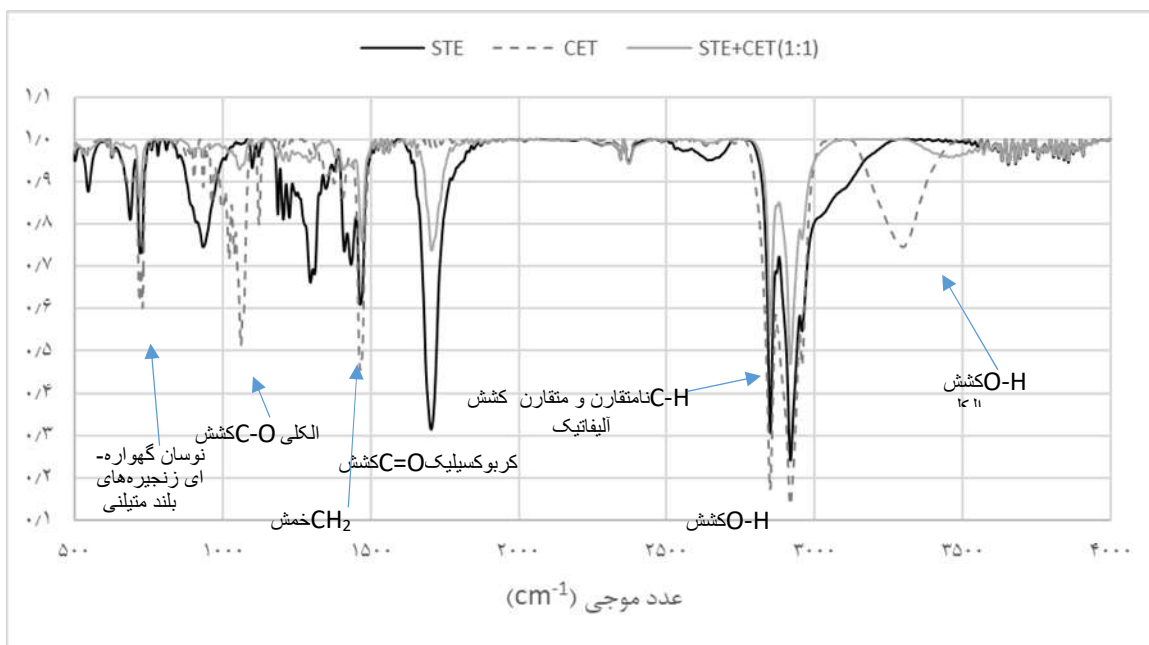
اعمال بار در طول خمش ۵۰ میلی‌متر با زاویه ۱۵ درجه به کار می‌رود.

نتایج و بحث

طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف تبدیل فوریه فروسرخ ترکیبات استئاریک اسید (STE)، ستیل الکل (CET)، لوریل الکل (LAU) و حلال‌های یوتکتیک STE+CET (1:1) و STE+LAU (1:1) در شکل‌های ۲ و ۳ ارائه شده است. در طیف استئاریک اسید، حضور مشخص گروه کربوکسیلیک مشاهده می‌شود. باند پهن در بازه cm^{-1} ۳۳۰۰-۲۵۰۰ مربوط به کشش O-H اسیدی دیمری بوده که مشخصه اسیدهای کربوکسیلیک با پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی و بین‌مولکولی است [۱۲]. پیک قوی در حدود cm^{-1} ۱۷۱۵-۱۷۰۰ به کشش C=O گروه کربوکسیلیک نسبت داده می‌شود [۱۳]. همچنین باندهای cm^{-1} ۲۸۴۸ و ۲۹۱۵ مربوط به کشش نامتقارن و متقارن C-H زنجیره آلیفاتیک و پیک حدود cm^{-1} ۱۴۶۵ ناشی از خمشی گروه‌های CH_2 مشاهده شد. باند مشخص در حدود cm^{-1} ۷۲۰ به نوسان گهواره‌ای ۱ زنجیره‌های بلند متیلنی نسبت داده می‌شود که تأییدکننده ساختار هیدروکربنی بلند است [۱۴].

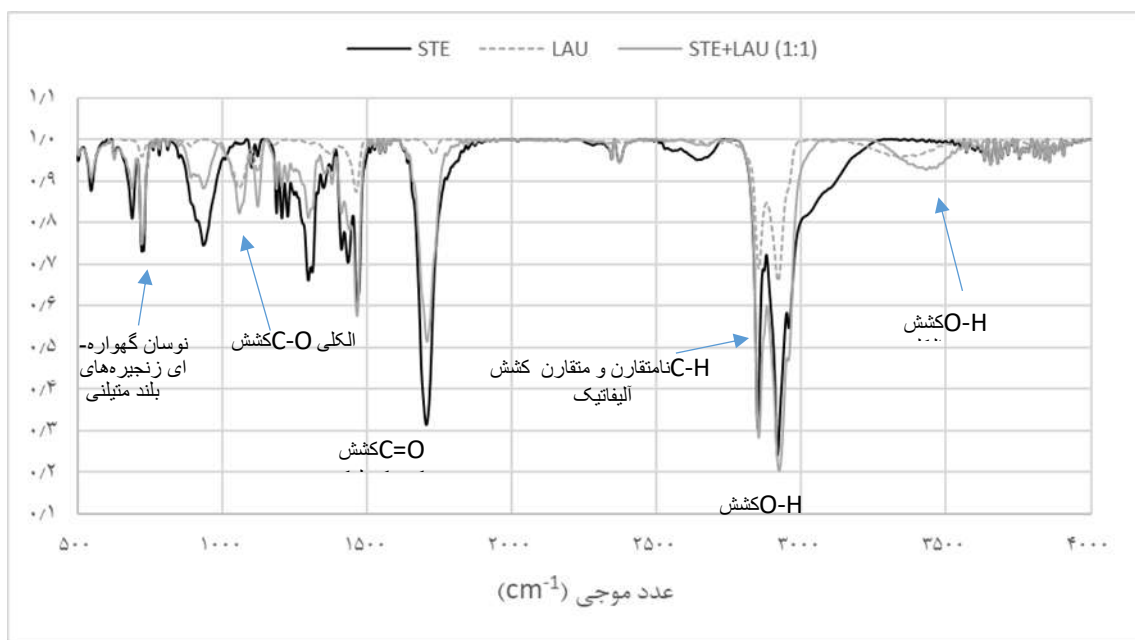
در طیف ستیل الکل (CET) و لوریل الکل (LAU) باند پهن در محدوده cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۲۰۰ به کشش O-H الکلی نسبت داده می‌شود [۱۲]. نبود پیک در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰ ۱ عدم حضور گروه کربونیل را تأیید می‌کند. باندهای قوی در cm^{-1} ۲۸۴۸ و ۲۹۱۵ مربوط به کشش C-H زنجیره‌های آلیفاتیک بوده و باندهای cm^{-1} ۱۱۰۰-۱۰۵۰ به کشش C-O الکلی نسبت داده می‌شوند [۱۳]. حضور باند تقریبی cm^{-1} ۷۲۰ نشان‌دهنده آرایش منظم



شکل ۲- طیف تبدیل فوریه فروسرخ استئاریک اسید (STE)، ستیل الکل (CET) و حلال یوتکتیک STE+CET

زنجیره‌ها در سامانه‌های یوتکتیک باشد [۱۳]. مقایسه STE+CET (1:1) و STE+LAU (1:1) نشان می‌دهد که حضور ستیل الکل (C16) احتمالاً موجب نظم هیدروفوبیک بالاتر نسبت به لوریل الکل (C12) می‌شود، که این موضوع در کاربرد آبریزسازی می‌تواند مؤثر باشد.

در تمامی نمونه‌ها، موقعیت باندهای C-H تقریباً ثابت باقی مانده است که نشان می‌دهد اسکلت هیدروکربنی دچار تغییر شیمیایی نشده است. با این حال، تغییرات جزئی در شدت باند نوسان گهواره ای در $\sim 720 \text{ cm}^{-1}$ می‌تواند ناشی از تفاوت در نظم بلوری و بسته‌بندی



شکل ۳- طیف تبدیل فوریه فروسرخ استئاریک اسید (STE)، لوریل الکل (LAU) و حلال یوتکتیک STE+LAU

هیدروفلیک ذاتی سلولز می‌باشد [۱۸]. ناحیه cm^{-1} ۱۱۶۰-۱۰۰۰ نیز مربوط به ارتعاشات $\text{C}-\text{O}$ و $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ پیوندهای گلیکوزیدی است [۱۲].

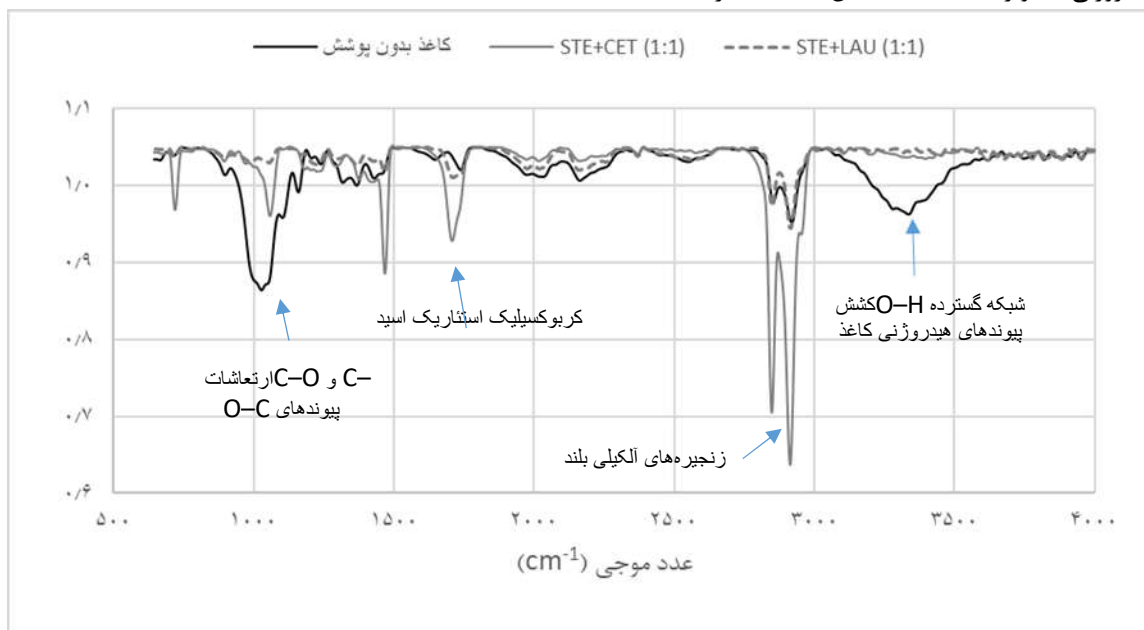
افزایش شدت باندهای cm^{-1} ۲۸۵۰-۲۹۵۰ نشان‌دهنده حضور زنجیره‌های آلکیلی بلند است [۱۳]. این افزایش بیانگر ایجاد لایه‌ای هیدروفوبیک روی سطح کاغذ است [۱۹]. شدت بیشتر باندهای $\text{C}-\text{H}$ در نمونه $\text{STE}+\text{CET}$ نشان‌دهنده مؤلفه هیدروفوبیک قوی‌تر است که با افزایش آب‌گریزی همبستگی دارد [۱۹]. نتایج با یافته‌های آزمون زاویه تماس و جذب آب کاب همخوانی کامل داشت. کاهش شدت باند $\text{O}-\text{H}$ نیز نشان‌دهنده کاهش دسترسی گروه‌های قطبی سلولز و کاهش انرژی سطحی است [۱۸]. حضور باند cm^{-1} ۱۷۰۰ $\sim$ مربوط به گروه کربوکسیلیک استئاریک است [۱۲]. جهت‌گیری زنجیره‌های آلکیلی به سمت فاز هوا موجب کاهش انرژی سطحی و تغییر رفتار ترشوندگی می‌شود.

نتایج تأیید می‌کند که سامانه‌های یوتکتیک استئاریک اسید-الکل از طریق برهم‌کنش‌های غیر کووالانسی پایدار شده‌اند [۱۵]. افزایش باندهای آلیفاتیک و کاهش سهم گروه‌های هیدروکسیل بیانگر ایجاد لایه‌ای هیدروفوبیک بدون واکنش شیمیایی جدید است. این رویکرد اصلاح سطحی، راهکاری مؤثر و سازگار با اصول شیمی سبز برای بهبود آب‌گریزی کاغذ محسوب می‌شود [۱۶].

نتایج نشان می‌دهد که سامانه‌های $\text{STE}+\text{CET}$ (1:1) و $\text{STE}+\text{LAU}$ (1:1) از طریق برهم‌کنش‌های هیدروژنی پایدار شده‌اند [۱۴] واکنش شیمیایی جدیدی رخ نداده و زنجیره‌های آلکیلی بلند حفظ شده‌اند. غالب بودن باندهای $\text{C}-\text{H}$ آلیفاتیک نشان می‌دهد که ماهیت هیدروفوبیک سامانه‌ها دست‌نخورده باقی مانده است. در صورت پوشش‌دهی روی کاغذ، انتظار می‌رود سطح با زنجیره‌های آلکیلی کم‌قطب پوشانده شده، انرژی سطحی کاهش یافته و زاویه تماس آب افزایش یابد. عدم تشکیل پیک‌های جدید بیانگر ماهیت غیر کووالانسی برهم‌کنش‌ها است. حفظ ساختار زنجیره‌های آلکیلی بلند، پتانسیل بالای این سامانه‌ها برای ایجاد پوشش‌های آب‌گریز بر پایه کاهش انرژی سطحی را نشان می‌دهد.

به‌منظور ارزیابی تغییرات شیمیایی سطح کاغذ پس از پوشش‌دهی با حلال‌های یوتکتیک، سطح نمونه‌ها با طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ مورد ارزیابی قرار گرفت. طیف تبدیل فوریه فروسرخ کاغذ کرافت بدون پوشش و نمونه‌های پوشش داده شده با حلال‌های یوتکتیک $\text{STE}+\text{CET}$ (1:1) و $\text{STE}+\text{LAU}$ (1:1) در شکل ۴ نشان داده شده است.

طیف FTIR کاغذ بدون پوشش پیک‌های شاخص سلولز را نشان می‌دهد. باند پهن cm^{-1} ۳۵۰۰-۳۲۰۰ مربوط به کشش $\text{O}-\text{H}$ ناشی از شبکه گسترده پیوندهای هیدروژنی سلولز است [۱۷]. این باند بیانگر ماهیت

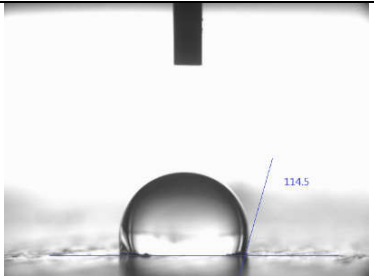
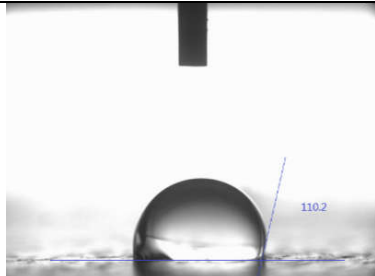
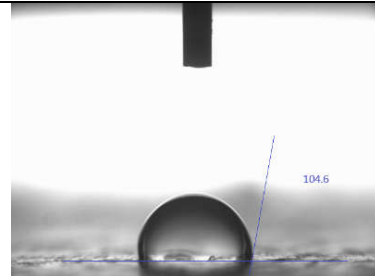
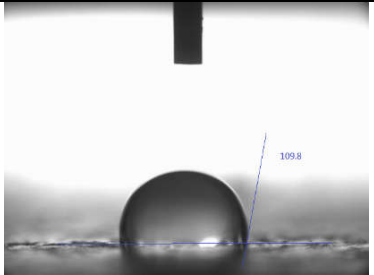
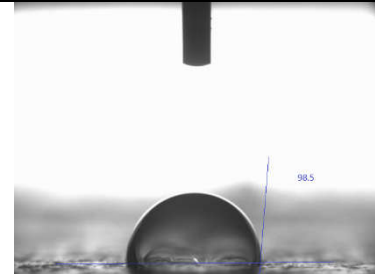
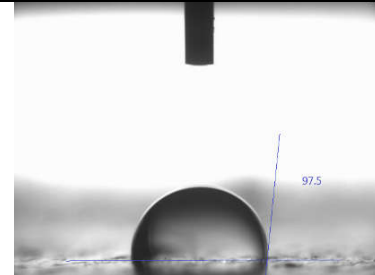


شکل ۴- طیف تبدیل فوریه فروسرخ کاغذ بدون پوشش و کاغذهای پوشش داده شده با حلال یوتکتیک

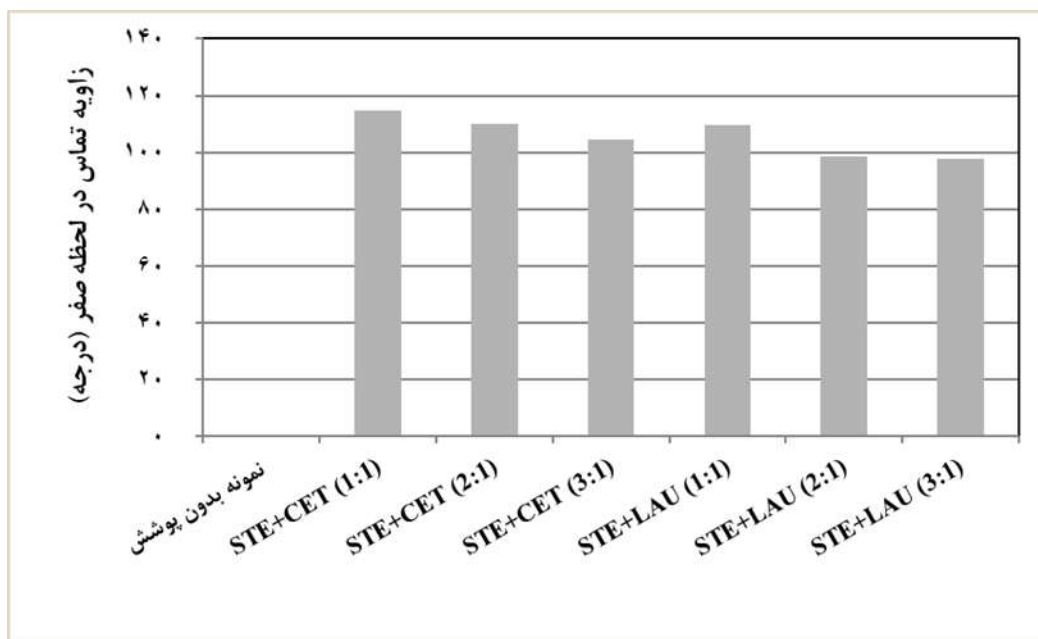
اندازه گیری زاویه تماس دینامیکی

تصاویر و نتایج زاویه تماس در لحظه صفر قطره آب در کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال یوتکتیک در شکل-های ۵ و ۶ نشان داده شده است. طی آزمایش زاویه تماس دینامیکی قطره آب بر روی سطح کاغذ گرفت بدون پوشش شکل نگرفت و زاویه تماسی ثبت نشد و نمونه جزو مواد بسیار آبدوست دسته بندی شد. در کاغذ گرفت بدون پوشش، به دلیل وجود فراوان گروه‌های هیدروکسیل سلولزی و انرژی سطحی بالای مؤلفه قطبی، آب به محض تماس دچار ترشوندگی شدید می‌شود. علاوه بر پخش سطحی، ساختار متخلخل و شبکه الیافی کاغذ موجب جذب مویبگی سریع آب به درون منافذ می‌گردد، به گونه‌ای که پیش از تشکیل یک کلاهک قطره پایدار و قابل فیت‌کردن، حجم قطره به داخل ساختار نفوذ کرده و پروفایل قطره از بین می‌رود. بنابراین، عدم تشکیل قطره پایدار و عدم امکان اندازه‌گیری زاویه تماس در کاغذ گرفت خام ناشی از هم‌افزایی ترشوندگی شیمیایی (پیوند هیدروژنی آب-سلولز) و نفوذ مویبگی در ساختار متخلخل است. اندازه‌گیری زاویه تماس در لحظه صفر قطره آب نشان داد که پوشش‌دهی کاغذ با سامانه‌های

یوتکتیک بر پایه اسید استئاریک (استئاریک اسید-ستیل الکل و استئاریک اسید-لوریل الکل) موجب افزایش زاویه تماس آب و تبدیل سطح از رفتار آبدوست ($\theta < 90^\circ$) به آب‌گریز ($\theta > 90^\circ$) شده است. به نحوی که زاویه تماس در لحظه صفر در تیمار STE+CET (1:1) به ۱۱۴/۵ درجه و در تیمار STE+CET (2:1) به ۱۱۰/۲ درجه رسید. این تغییر رفتار ترشوندگی، گذار از آبدوستی به آب‌گریزی، بیانگر کاهش انرژی آزاد سطحی مؤلفه جامد در اثر پوشش دهی و در نتیجه کاهش تمایل سطح به برهم‌کنش با فاز آبی است. سامانه‌های یوتکتیک بر پایه استئاریک اسید-ستیل الکل نسبت به سامانه‌های یوتکتیک استئاریک اسید-لوریل الکل موجب افزایش بیشتر زاویه تماس در لحظه صفر شدند. در هر دو حلال یوتکتیک، نسبت اختلاط ۱:۱ دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی، نتایج بهتری را حاصل کرد. بین تیمارهای مورد مطالعه تیمارهای STE+LAU و STE+LAU (2:1) به ترتیب ۹۸/۵ و ۹۷/۵ کمترین زاویه تماس در لحظه صفر را داشتند با این حال زاویه تماس آنها بالای ۹۰ درجه بود.

		
STE+CET (1:1)	STE+CET (2:1)	STE+CET (3:1)
		
STE+LAU (1:1)	STE+LAU (2:1)	STE+LAU (3:1)

شکل ۵- زاویه تماس در لحظه صفر قطره آب در کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال یوتکتیک



شکل ۶- زاویه تماس در لحظه صفر قطره آب در کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال یوتکتیک

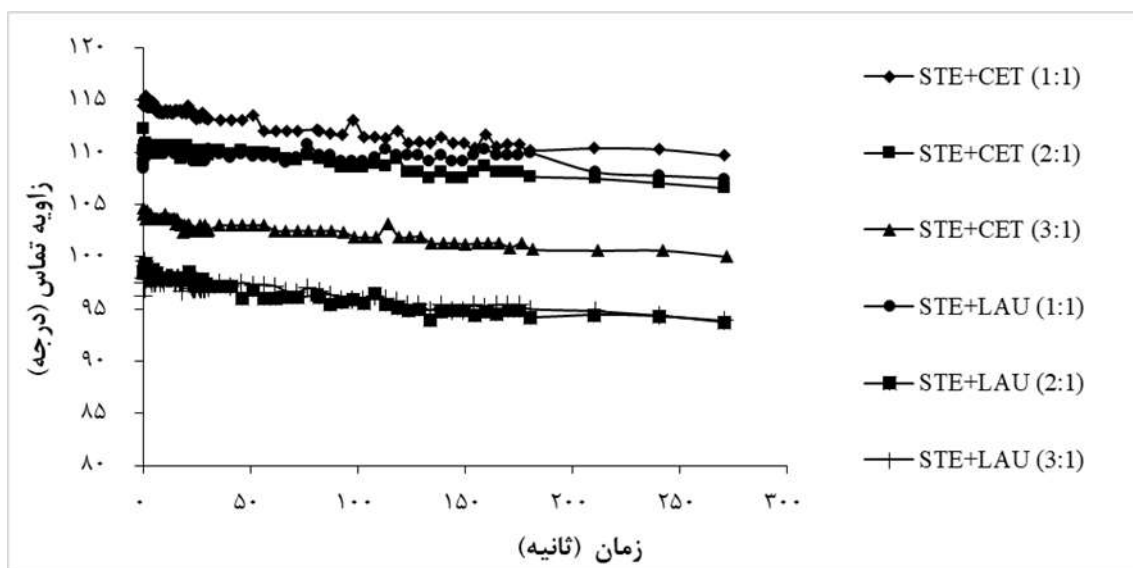
اسید استئاریک، ستیل الکل و لوریل الکل دارای زنجیره‌های هیدروکربنی بلند (C12-C18) هستند. پس از استقرار روی سطح کاغذ، بخش‌های قطبی (-COOH یا -OH) می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل سلولز از طریق پیوند هیدروژنی یا برهم‌کنش‌های قطبی-قطبی برهم‌کنش کنند. زنجیره‌های آلکیلی غیرقطبی به سمت بیرون آرایش می‌یابند. در این وضعیت سطح مؤثر تماس با آب عمدتاً از گروه‌های -CH₂ و -CH₃ تشکیل می‌شود. عملکرد بهتر حلال یوتکتیک اسید استئاریک - ستیل الکل (C16-C18) نسبت به اسید استئاریک - لوریل الکل (C12-C18) را می‌توان به طول زنجیره بلندتر ستیل الکل (C18) نسبت به لوریل الکل (C12) نسبت داد. طول زنجیره بلندتر منجر به انرژی سطحی کمتر و در نتیجه آب‌گریزی بالقوه بیشتر می‌شود. نتایج مشابه در سایر پژوهش‌ها گزارش شده است [۲۰-۲۱].

در کاغذ کرافت بدون پوشش، حضور فراوان گروه‌های قطبی هیدروکسیل (-OH) در ساختار سلولز و تخلخل بالای کاغذ باعث جذب سریع آب و کاهش زاویه تماس می‌شود. در مقابل، پس از پوشش‌دهی با سامانه‌های یوتکتیک حاوی زنجیره‌های آلکیلی بلند، این روند به‌طور چشمگیری تضعیف شده و در نتیجه رفتار سطح از آبدوست به آب‌گریز تغییر یافته است. همچنین علت آب‌گریزی بهتر نمونه‌های حاصل از اختلاط ۱ به ۱ در

شکل ۷ زاویه تماس دینامیک قطره آب در کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال یوتکتیک را نشان می‌دهد. کاغذ پوشش داده شده با استئاریک اسید و ستیل الکل با نسبت ۱ به ۱ بالاترین عملکرد و کاغذ پوشش داده شده با استئاریک اسید و لوریل الکل با نسبت ۳ به ۱ پایین‌ترین عملکرد را داشتند. با این حال همه نمونه‌ها در دسته سطوح آب‌گریز قرار می‌گیرند. با جستجوی منابع، پژوهش مشابهی در زمینه استفاده از حلال‌های یوتکتیک برای پوشش‌دهی کاغذ به منظور آب‌گریز کردن آن یافت نشد ولی در پژوهشی اقدام به آب‌گریز کردن فیلم نانوسلولزی از طریق اصلاح شیمیایی سطح سلولز با وینیل استرها با طول زنجیر مختلف به روش استریفیکاسیون در محیط حلال یوتکتیک (ایمیدازول - تری اتیل متیل آمونیوم کلراید) شد و روش استریفیکاسیون به عنوان روش سریع و کارآمد برای آب‌گریز کردن فیلمهای نانوسلولزی (افزایش زاویه تماس از ۳۸ به ۱۰۷ درجه) معرفی شد [۲۰]. اصلاح شیمیایی سطح سلولزی در محیط حلال‌های یوتکتیک عمیق منجر به کاهش تعداد گروه‌های هیدروکسیل آزاد و جایگزینی آنها با زنجیره‌های آلی قطبیت کمتر می‌شود که در نهایت موجب کاهش مؤلفه قطبی انرژی سطحی و افزایش زاویه تماس آب می‌گردد.

می ماند، در نتیجه به دلیل خواص آب دوستی قسمت قطبی مولکول استتاریک اسید اضافی خواص آبگریزی کاهش می یابد.

مقایسه با سایر نسبت های اختلاط، ناشی از این مسئله است که در اختلاط های به غیر از ۱ به ۱، مقداری از استتاریک اسید وارد واکنش نشده و دست نخورده باقی



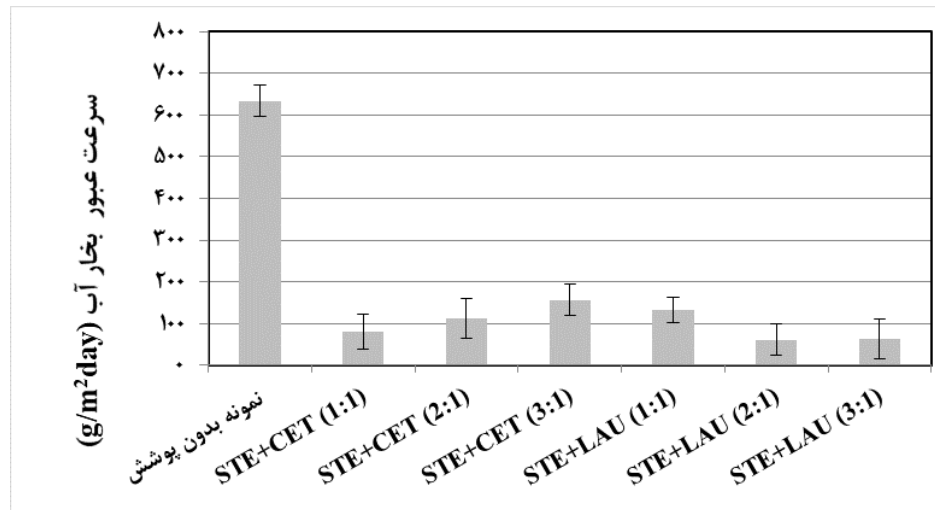
شکل ۷- زاویه تماس دینامیک قطره آب در کاغذهای پوشش دهی شده با حلال یوتکتیک

در نمونه استتاریک اسید و لوریل با 0.645 g/m.Pa.d نسبت ۱:۲ کاهش داد. کاغذ یک شبکه متخلخل الیافی است. انتقال بخار آب از طریق نفوذ در دیواره الیاف و مسیرهای تخلخلی بین الیافی انجام می شود. پوشش دهی سطح کاغذ با حلال های یوتکتیک بخشی از تخلخل های سطحی را پر کرده، حفرات باز را کاهش داده و یک لایه پیوسته کم انرژی روی سطح ایجاد می کند. این تغییرات باعث افزایش طول مسیر مؤثر نفوذ و کاهش سرعت عبور بخار آب می شود. همچنین پوشش دهی با حلال های یوتکتیک حاوی زنجیره های آلکیلی بلند نظیر استتاریک اسید، ستیل الکل و لوریل الکل، منجر به کاهش قطبیت سطح، افزایش تراکم مولکولی و محدودسازی تحرک زنجیره های آلکیلی و کاهش سرعت عبور بخار آب می شود. نتایج با گزارش های موجود درباره اصلاح هیدروفوب سطوح سلولزی و کاهش نفوذپذیری به بخار آب همخوانی دارد [۲۰-۲۳].

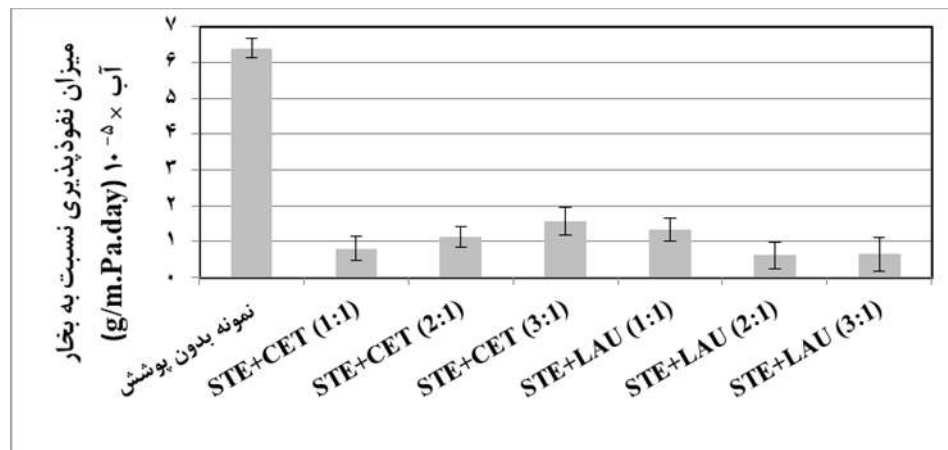
خواص ممانعتی

نفوذپذیری نسبت به بخار آب

نتایج حاصل از آزمون سرعت عبور بخار آب در شکل- های ۸ و ۹ ارائه شده است. همانگونه که مشاهده می شود کاغذ بدون پوشش، بیشترین مقدار سرعت عبور بخار آب به میزان $634 \text{ g/m}^2 \times \text{d}$ و کاغذ پوشش داده شده با حلال یوتکتیک حاصل از استتاریک اسید و لوریل الکل با نسبت ۱:۲ و ۱:۳ به ترتیب به میزان ۶۱ و ۶۴ گرم بر متر مربع در روز کمترین میزان سرعت عبور بخار آب را به خود اختصاص داده اند. در همه نمونه ها با پوشش دهی سطح کاغذ با حلال های یوتکتیک، میزان سرعت عبور بخار آب به شدت کاهش نشان می دهد. شکل ۳-۶ نفوذپذیری به بخار آب کاغذهای پوشش داده شده را در مقایسه با کاغذ بدون پوشش نشان می دهد. همانگونه که مشاهده می شود پوشش دهی با حلال های یوتکتیک نفوذپذیری به بخار آب را از 6393 g/m.Pa.d در نمونه کاغذ بدون پوشش به



شکل ۸- سرعت عبور بخار آب در در نمونه‌های پوشش‌دهی شده با حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با نمونه بدون پوشش



شکل ۹- میزان نفوذپذیری نسبت به بخار آب در نمونه‌های پوشش‌دهی شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش

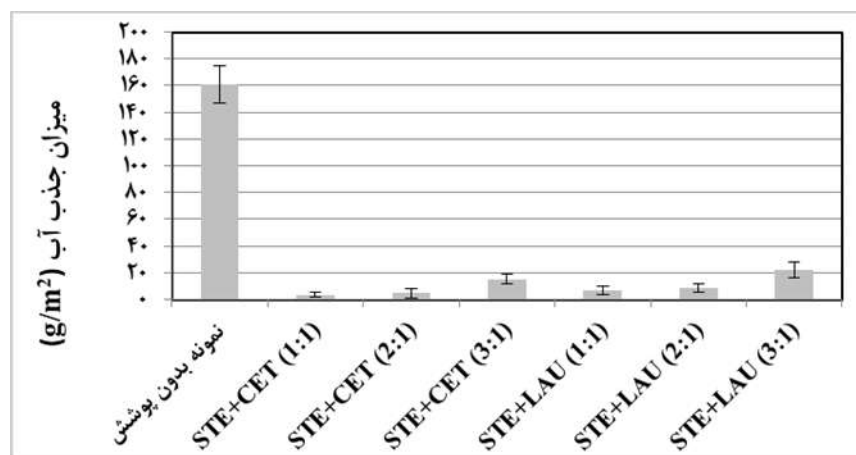
برهم‌کنش‌های هیدروژنی کاهش‌یافته در سطح کاغذ نسبت داد، ایجاد اسیدهای چرب و الکل‌های بلندزنجیر دارای بخش‌های هیدروکربنی غیرقطبی هستند که با تشکیل یک لایه پیوسته بر سطح کاغذ، انرژی سطحی را کاهش داده و مانع از نفوذ آب می‌شوند همچنین نفوذ ترکیبات پوششی به درون خلل و فرج ساختار الیافی موجب مسدود شدن مسیرهای انتقال آب و در نتیجه کاهش جذب مؤینگی می‌شود و در نهایت، تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین اجزای حلال یوتکتیک عمیق و گروه‌های هیدروکسیل سلولز می‌تواند دسترسی آب به این گروه‌های فعال را محدود کند. در میان تیمارهای مختلف، نمونه پوشش‌داده‌شده با مخلوط استئاریک-اسید-ستیل الکل با نسبت مولی ۱:۱ کمترین میزان جذب آب (g/m²) الکل را نسبت مولی ۳/۵۳ را نشان داد. این مقدار بیانگر کاهش بیش از ۹۷

آزمون جذب آب کاغذ به روش کاب

نتایج آزمون جذب آب ارائه شده در شکل ۱۰ نشان داد که کاغذ بدون پوشش دارای مقدار جذب آب بسیار بالا و در حدود ۱۶۰ g/m² است. این مقدار بالا بیانگر ماهیت آب‌دوست الیاف سلولزی و وجود تخلخل‌های متعدد در ساختار کاغذ می‌باشد که امکان نفوذ سریع آب به درون شبکه الیافی را فراهم می‌کند. حضور گروه‌های هیدروکسیل فراوان در زنجیره‌های سلولز نیز از عوامل اصلی تمایل شدید کاغذ به جذب رطوبت محسوب می‌شود. با اعمال پوشش بر پایه حلال‌های یوتکتیک عمیق متشکل از استئاریک اسید و الکل‌های چرب (ستیل الکل و لوریل الکل)، میزان جذب آب به‌طور چشمگیری کاهش یافت. این کاهش قابل توجه را می‌توان به ایجاد لایه آب‌گریز سطحی، کاهش تخلخل مؤثر و

به طور کلی، نتایج نشان می‌دهد که استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق بر پایه اسیدهای چرب و الکل‌های بلندزنجیر می‌تواند به عنوان روشی مؤثر و بالقوه سبز برای بهبود مقاومت کاغذ در برابر رطوبت مطرح شود. کاهش چشمگیر مقدار جذب آب کاب حاکی از آن است که اصلاح سطحی انجام شده توانسته است ویژگی آب‌دوستی ذاتی کاغذ را به طور مؤثری کنترل نماید.

درصدی جذب آب نسبت به نمونه شاهد است که نشان‌دهنده عملکرد بسیار مؤثر این ترکیب در ایجاد خاصیت آب‌گریزی است. به نظر می‌رسد نسبت ۱:۱ موجب تشکیل ساختار یوتکتیکی پایدارتر، توزیع یکنواخت‌تر پوشش و ایجاد لایه‌ای متراکم‌تر بر سطح کاغذ شده است. همچنین طول زنجیره بلند ستیل الکل در مقایسه با لوریل الکل می‌تواند موجب افزایش آرایش منظم‌تر و ایجاد سد فیزیکی قوی‌تر در برابر نفوذ آب شود.



شکل ۱۰- میزان جذب آب به روش کاب در نمونه‌های پوشش‌دهی شده در مقایسه با نمونه بدون پوشش

به ترکیدن نداشته و تنها افزایش جزئی مشاهده شد. این امر قابل انتظار است، زیرا آزمون ترکیدن وابسته به استحکام کششی شبکه الیافی و تعداد پیوندهای بین‌الیافی است، در حالی که پوشش اعمال شده عمدتاً یک اصلاح سطحی کم‌ضخامت بوده و ساختار باربر اصلی کاغذ را تغییر نداده است. افزایش جزئی مشاهده شده می‌تواند ناشی از پر شدن محدود تخلخل‌های سطحی، توزیع یکنواخت‌تر تنش و کاهش جذب رطوبت باشد که به حفظ انسجام شبکه در شرایط آزمون کمک می‌کند.

خواص فیزیکی و مکانیکی

مقاومت به ترکیدن

نتایج آزمون مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به ترکیدن نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش شده است. از آنجاییکه مقاومت به ترکیدن کاغذ تحت تاثیر گرماژ آن قرار دارد، برای حذف اثر گرماژ بر روی نتایج اندازه‌گیری، مقادیر مقاومت به ترکیدن بر گرماژ نمونه تقسیم می‌شود. همانگونه که جدول ۲ نشان می‌دهد، پوشش‌دهی کاغذ با حلال یوتکتیک بر پایه اسید استئاریک- الکل‌های چرب تأثیر محسوسی بر مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت

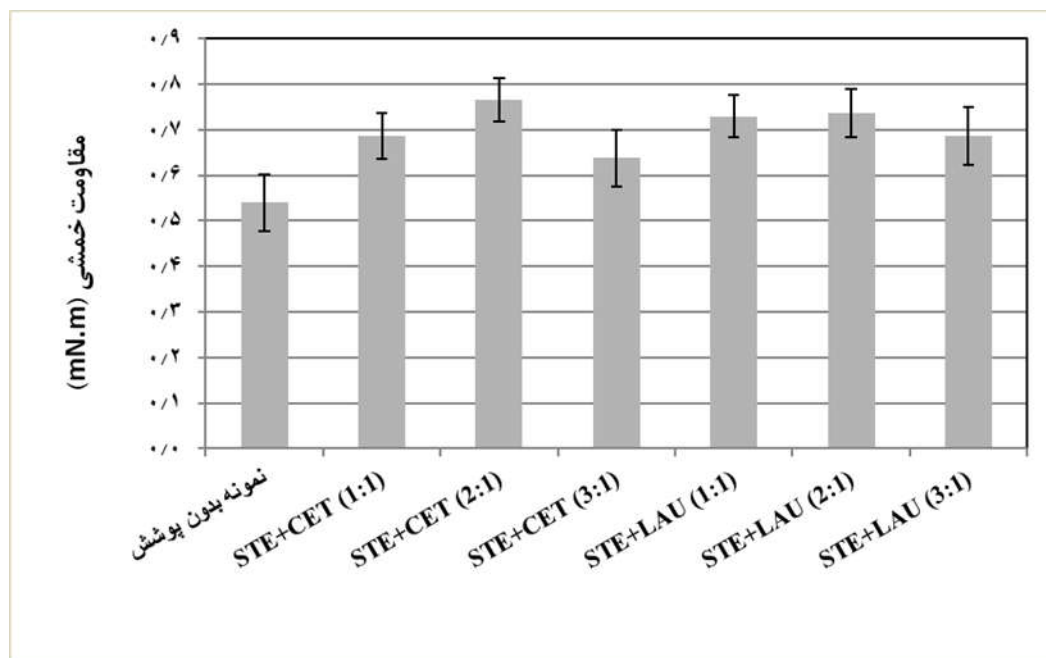
جدول ۲- مقاومت به ترکیدن کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با کاغذ بدون پوشش

شماره	تیمار	مقاومت به ترکیدن (kPa)	شاخص مقاومت به ترکیدن (kPa.m ² /g)
۱	کاغذ بدون پوشش	۴۲۶	۴/۴۸
۲	STE+CET (1:1)	۵۰۳	۴/۷۸
۳	STE+CET (2:1)	۴۹۸	۴/۷۴
۴	STE+CET (3:1)	۵۷۶	۵/۴۸
۵	STE+LAU (1:1)	۴۹۵	۳/۷۶

شماره	تیمار	مقاومت به ترکیدن (kPa)	شاخص مقاومت به ترکیدن (kPa.m ² /g)
۶	STE+LAU (2:1)	۴۸۵	۴/۶۱
۷	STE+LAU (3:1)	۴۷۱	۴/۴۸

آزمون مقاومت خمشی (تابر)

آزمون مقاومت خمشی کاغذ با استفاده از روش تابر و مطابق با استاندارد ISO 2493-2:2020 انجام شد. در این روش، گشتاور خمشی لازم برای انحراف انتهای آزاد نمونه‌ای با عرض ۳۸ میلی‌متر که به‌صورت عمودی گیره شده است، در طول خمش ۵۰ میلی‌متر و تحت زاویه ۱۵ درجه اندازه‌گیری می‌شود. این آزمون شاخصی از سفتی خمشی و مقاومت کاغذ در برابر تغییر شکل تحت بار خمشی است. نتایج ارائه‌شده در شکل ۱۱ نشان می‌دهد که پوشش‌دهی سطح کاغذ با حلال‌های یوتکتیک موجب افزایش جزئی مقاومت خمشی نمونه‌ها شده است. کمترین مقدار مقاومت خمشی مربوط به کاغذ بدون پوشش با



شکل ۱۱- مقاومت خمشی کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با کاغذ بدون پوشش

یوتکتیک و کاغذ بدون پوشش در شکل ۱۲ ارایه شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزودن لایه حلال یوتکتیک بر روی سطح کاغذ، شاخص مقاومت کششی تغییر چندانی نکرده است و در تمام تیمارها افزایش جزئی مشاهده شد. بیشترین شاخص مقاومت کششی به اندازه

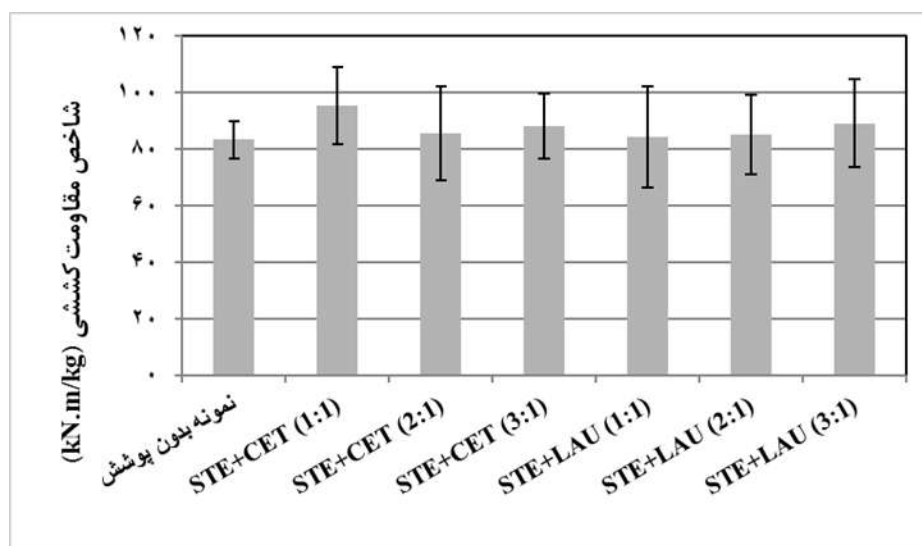
آزمون کشش

شاخص مقاومت کششی

استحکام کششی کاغذ عمدتاً توسط شبکه داخلی الیاف و پیوندهای بین آن‌ها کنترل می‌شود. شاخص مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال‌های

انتظار افزایش چشمگیر در شاخص مقاومت کششی منطقی نیست. این موضوع با گزارش‌های مربوط به پوشش‌های هیدروفوب سطحی روی کاغذ همخوانی دارد که نشان می‌دهند تأثیر اصلی آن‌ها بر خواص سدگری و سطحی است، نه تقویت مکانیکی ساختار کاغذ. استحکام کششی عمدتاً توسط شبکه داخلی الیاف و پیوندهای بین آن‌ها کنترل می‌شود و اصلاحات سطحی نازک معمولاً تغییر بنیادینی در این ساختار ایجاد نمی‌کنند [۲۳].

۹۵/۳ kN.m/kg مربوط به تیمار STE+CET (1:1) و کمترین آن به اندازه ۸۳/۱ kN.m/kg آن متعلق به کاغذ بدون پوشش بود. به طور کلی، از آنجا که شاخص مقاومت کششی تابع مستقیم استحکام شبکه فیبری است، و پوشش اعمال شده صرفاً یک اصلاح سطحی بوده است، تغییرات محدود و افزایش جزئی مشاهده شده با مبانی مکانیک کاغذ سازگار است. این افزایش جزئی را می‌توان به کاهش رطوبت، افزایش انسجام سطحی و توزیع مناسب تنش در اثر پوشش حلال یوتکتیک نسبت داد. بنابراین



شکل ۱۲- شاخص مقاومت کششی کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با کاغذ بدون پوشش

درصد) بوده و تمامی نمونه‌های پوشش‌داده شده مقادیر پایین‌تری نشان داده‌اند. این رفتار نشان می‌دهد که پوشش اعمال شده اندکی از قابلیت تغییر شکل شبکه الیافی کاسته است. این کاهش را می‌توان به چند عامل مرتبط دانست. کاهش جذب رطوبت، افزایش نسبی انسجام سطحی و بهبود توزیع تنش در سطح کاغذ. مولکول‌های آب در ساختار سلولزی نقش پلاستیسیزر دارد؛ حضور رطوبت باعث افزایش تحرک زنجیره‌های سلولزی و تسهیل لغزش بین‌الیافی می‌شود که در نتیجه کرنش شکست افزایش می‌یابد. پوشش هیدروفوب یوتکتیک با کاهش جذب رطوبت، تحرک زنجیره‌ای را محدود کرده و شبکه را سخت‌تر می‌کند، بنابراین قابلیت تغییر شکل پلاستیک کاهش می‌یابد [۲۳].

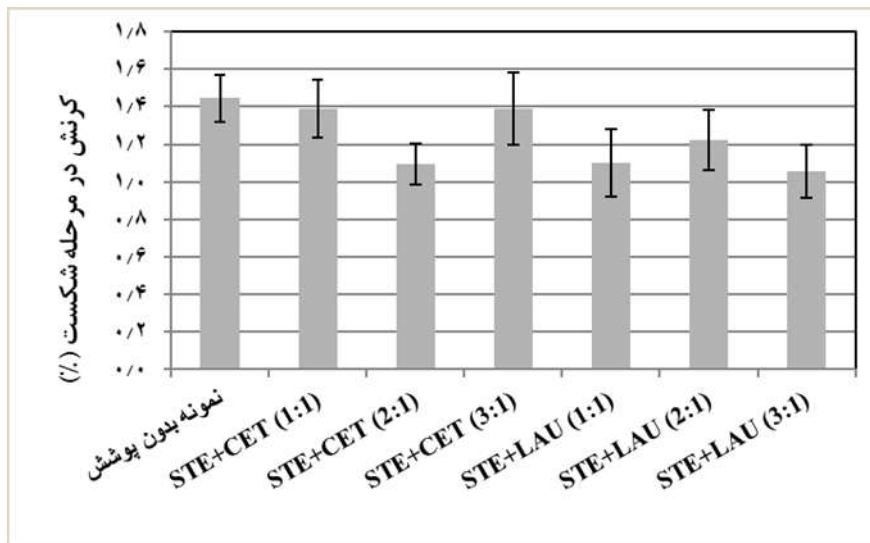
درصد کرنش در مرحله شکست

کرنش در مرحله شکست ۱ شاخصی از میزان تغییر شکل پلاستیک و قابلیت تغییر فرم شبکه الیافی پیش از گسیختگی است. این پارامتر بیانگر توانایی کاغذ در تحمل تغییر طول تحت بار کششی تا لحظه شکست بوده و به صورت درصد افزایش طول نسبت به طول اولیه تعریف می‌شود. از دیدگاه مکانیک کاغذ، کرنش شکست تابعی از انعطاف‌پذیری الیاف، قابلیت لغزش بین‌الیافی، میزان پیوندهای هیدروژنی و رطوبت موجود در ساختار است. مطابق شکل ۱۳، افزودن پوشش حلال یوتکتیک موجب کاهش جزئی درصد کرنش در مرحله شکست نسبت به کاغذ بدون پوشش شده است. بیشترین مقدار کرنش در شکست مربوط به کاغذ بدون پوشش (۱/۴۴)

¹ Strain at break

این نتیجه از منظر کاربردی مطلوب است، زیرا بهبود خواص سدگری با حداقل تغییر در رفتار مکانیکی حاصل شده است.

در مجموع، کاهش جزئی کرنش در شکست نشان می‌دهد که پوشش یوتکتیک موجب افزایش نسبی سختی و کاهش انعطاف‌پذیری شبکه شده است، بدون آنکه تخریب ساختار فیبری یا افت شدید چقرمگی ایجاد کند.



شکل ۱۳- درصد کرنش در مرحله شکست کاغذهای پوشش‌دهی شده با حلال‌های یوتکتیک در مقایسه با کاغذ بدون پوشش

سازگار با اصول شیمی سبز برای بهبود آب‌گریزی کاغذ محسوب می‌شود.

کاهش معنی‌دار سرعت عبور بخار آب و میزان جذب آب (آزمون کاب) نشان داد که پوشش یوتکتیک علاوه بر ایجاد خاصیت آب‌گریزی، به بهبود خواص ممانعتی نیز منجر شده است. این بهبود را می‌توان ناشی از پر شدن بخشی از تخلخل‌های سطحی، کاهش مسیرهای نفوذ و تشکیل لایه‌ای نسبتاً پیوسته و کم‌قطب بر سطح الیاف دانست. در این میان، عملکرد بهتر سامانه اسید استئاریک-ستیل الکل نسبت به اسید استئاریک-لوریل الکل نقش تعیین‌کننده طول زنجیره آلکیلی و کاهش انرژی سطحی را در ارتقای خاصیت آب‌گریزی تأیید می‌کند. همچنین نسبت مولی ۱:۱ در هر دو سامانه، به‌عنوان ترکیب بهینه، بیشترین کارایی را از نظر اصلاح سطحی و بهبود خواص نشان داد که می‌تواند ناشی از تعادل مناسب میان برهم‌کنش‌های هیدروژنی و نظم ساختاری فاز یوتکتیک باشد.

ارزیابی‌های مکانیکی بیانگر آن بود که اصلاح سطحی با این سامانه‌ها موجب تضعیف ساختار فیبری نشده و حتی افزایش جزئی در برخی شاخص‌ها مشاهده گردید.

نتیجه‌گیری

بر اساس یافته‌های این پژوهش، حلال‌های یوتکتیک عمیق بر پایه اسیدهای چرب بلندزنجیر را می‌توان به‌عنوان سامانه‌ای کارآمد، پایدار و زیست‌سازگار برای اصلاح سطح کاغذ معرفی کرد. برهم‌کنش مؤثر این سامانه‌ها با گروه‌های هیدروکسیل سلولز، زمینه ایجاد یک لایه سطحی با قطبیت پایین و آرایش‌یافتگی مناسب زنجیره‌های آلکیلی را فراهم نمود که منجر به تغییر بنیادین رفتار ترشوندگی کاغذ از حالت آبدوست به آب‌گریز شد. افزایش قابل‌توجه زاویه تماس دینامیکی و تشکیل پایدار قطره آب بر سطح نمونه‌های پوشش‌داده‌شده، بیانگر موفقیت فرایند اصلاح سطحی در کاهش انرژی آزاد سطحی و محدودسازی نفوذ آب بود. نتایج طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) تأیید کرد که سامانه‌های یوتکتیک استئاریک اسید-الکل از طریق برهم‌کنش‌های غیرکووالانسی پایدار شده‌اند. افزایش باندهای آلیفاتیک و کاهش سهم گروه‌های هیدروکسیل بیانگر ایجاد لایه‌ای هیدروفوبیک بدون واکنش شیمیایی جدید است. این رویکرد اصلاح سطحی، راهکاری مؤثر و

- Flavonoids from Natural Sources. *Appl. Sci.* 2019, 9, 4169.
- [8] Gurkan, B., Squire, H. and Pentzer, E., 2019 Metal-Free Deep Eutectic Solvents: Preparation, Physical Properties, and Significance. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 7956–7964.
- [9] Mako's, P., Slupek, E. and Gebicki, J., 2020. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques - A review. *Microchem. J.* 2020, 152, 104384.
- [10] Shishov, A., Pochivalov, A., Nugbienyo, L., Andruch, V. and Bulatov, A., Deep eutectic solvents are not only effective extractants. *TrAC Trends Anal. Chem.* 2020, 129, 115956.
- [11] Cao, J., Yang, M., Cao, F., Wang, J. and Su, E., 2017. Tailor-made hydrophobic deep eutectic solvents for cleaner extraction of polyprenyl acetates from Ginkgo biloba leaves. *J. Clean. Prod.* 2017, 152, 399–405.
- [12] Coates, J., Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* 2000, (pp. 10815–10837). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- [13] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds* (8th ed.). John Wiley & Sons.
- [14] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 2003 (1), 70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- [15] Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and their applications. 2014, *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- [16] Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R. (2021). Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. 2021, *Chemical Reviews*, 121(3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- [17] Oh, S. Y., Yoo, D. I., Shin, Y., & Seo, G. (2005). FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. 2005, *Carbohydrate Research*, 340(3), 417–428. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2004.11.027>
- [18] Hubbe, M. A., Ferrer, A., Tyagi, P., Yin, Y., Salas, C., Pal, L., & Rojas, O. J. (2015). Nanocellulose in thin films, coatings, and plies for packaging applications: A review. 2015, *BioResources*, 10(3), 6093–6202.
- [19] Samyn, P. (2013). Wetting and hydrophobic modification of cellulose surfaces for paper
- این موضوع نشان می‌دهد که پوشش یوتکتیک عمدتاً یک اصلاح سطحی کنترل‌شده ایجاد کرده و بدون تخریب شبکه الیاف، با کاهش جذب رطوبت و افزایش انسجام سطحی، توزیع تنش را بهبود بخشیده است.
- در مجموع، نتایج این پژوهش حاکی از آن است که استفاده از حلال‌های یوتکتیک عمیق می‌تواند رویکردی مؤثر برای تولید کاغذهای آب‌گریز با خواص ممانعتی بهبودیافته و عملکرد مکانیکی پایدار باشد. این فناوری، با حذف حلال‌های آلی سمی و بهره‌گیری از ترکیبات زیست‌پایه، ظرفیت بالایی برای توسعه بسته‌بندی‌های سلولزی پیشرفته، پایدار و همسو با الزامات زیست‌محیطی دارد و می‌تواند گامی مهم در مسیر جایگزینی پوشش‌های پلیمری متداول در صنعت کاغذ و بسته‌بندی محسوب شود.

منابع

- [1] Yang, J., Liu, Y., Zhang, X., Wang, H. and Chen, L., 2025. Synergistic enhancement of hydrophobicity and mechanical properties of cellulose paper by (3-glycidioxypropyl) trimethoxy silane and rosin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 268, 131456.
- [2] Li, Y., Chen, Z., Wang, S. and Zhou, X., 2024. Improving hydrophobicity and water vapor barrier properties of paper coatings using cellulose nanofiber-stabilized emulsions. *Coatings*, 14(10), 1310.
- [3] Ashrafi Rad, B., Azadfallah, M., Kolaei Moakhar, F., Izadyar, S. and Rahmaninia, M., 2017. Hydrophobization of paper using organosilane and titanium dioxide nanoparticles applying layer by layer method. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*. 2017, Vol. 32 No. (4)
- [4] Zhang, J.P., Wu, L., Zhang, Y.J. and Wang, A.Q., 2015. Mussel and fish scale-inspired underwater superoleophobic kapok membranes for continuous and simultaneous removal of insoluble oils and soluble dyes in water. *J. Mater. Chem. A*, 3, 18475–18482.
- [5] Zhao, Y., Qiu, J. and Li, J., 2023. Superhydrophobic modification of cellulosic paper-based materials: Recent progress and challenges. *Progress in Organic Coatings*, 176, 107358.
- [6] El Achkar, T., Greige-Gerges, H. and Fourmentin, S., 2021. Basics and properties of deep eutectic solvents: A review. *Environ. Chem. Lett.* 2021, 19, 3397–3408.
- [7] Skarpalezos, D. and Detsi, A., 2019 Deep Eutectic Solvents as Extraction Media for Valuable

- biopolymers and precipitated calcium carbonate modified with stearic acid. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 15, 4:393–409.
- [22] Hubbe, M. A., Gardner, D. J. and Shen, W., 2015. Contact angles and wettability of cellulosic surfaces: A review of proposed mechanisms and test strategies, *BioRes.* 2015, 10(4), 8657-8749.
- [23] Hubbe, M. A., 2006. Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents - A review, 2006, *BioRes.* 1(2), 281-318.
- applications. 2013, *Industrial Crops and Products*, 47, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.02.020>
- [20] Lakovaara, M., Sirviö, J. A., Sliz, R., Vida, J., Homola, T. and Liimatainen, H., 2022. Modification of nanocellulose films in deep eutectic solvents using vinyl esters. *Cellulose*, 2022, 29:9073–9087. <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04840-y>
- [21] Akbari, M., Afra, E., Dehghani Firouzabadi, M. and Zabihzadeh, S. M., 2024. Preparation of hydrophobic paper by layer-by-layer assembly method of