Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 25, No. 1, 11-18
April - May 2012
ISSN: 1016-3255

The Effect of Degree of Substitution of Cationic Starch on Multi-layer Formation of Ionic Starches in Recycled Fibers

Hamidreza Rudi[1], Ghanbar Ebrahimi[1], Yahya Hamzeh[*1], Rabi Behrooz[2], and Mousa M. Nazhad[3]

1. Department of Wood and Paper Science and Technology, University of Tehran, P.O. Box: 31585-4314, Tehran, Iran

2. Faculty of Natural Resource and Marine Sciences, University of Tarbiat Modares, P.O. Box: 64414-356, Noor, Iran

3. Pulp and Paper Technology, Asian Institute of Technology, Klong Luang, Pathumthani 12120, Thailand

Received 8 March 2011, accepted 23 April 2012

ABSTRACT

Layer-by-layer self-assembly technique is a novel method in nanotechnology for modification of the surface properties of solid materials. Among these materials cellulosic fibers can undergo surface changes by formation of polyelectrolyte multi-layers (PEM) using layer-by-layer method. In this study, the effect of degree of substitution of cationic starch on multi-layer build up of cationic and anionic starches and on the bonding ability of the waste corrugated container (OCC) recycled fiber with layer-by-layer technique was investigated. Experiments were conducted at pH≈7.5 and 750 rpm stirring rate in a dynamic drainage jar (DDJ) for 10 min deposition time to construct 1 to 8 consecutive layers. The handsheets at 60 g/m^2 on weight basis were made with untreated and layer-by-layer treated fibers and their strengths have been evaluated. The results showed that the interbonding ability indices of fibers such as tensile index and internal bonding improved significantly with multi-layering of cationic starch. However, there was no meaningful change in quality of the specimens formed. Compared to the untreated fibers, the tensile index of cationic starch increased by 129% at 7th layer with DS≈0.045 and internal bonding increased by 400% at the 5th layer. Moreover, with regard to different degrees of substitution of starch, the increasing trend in properties was observed; in which DS≈0.018 for lower number of layers and DS≈0.045 for higher number of layers. In the first case, more starch of lower DS was needed to neutralize the charge of the fiber surface but in the second case greater charge balance of two polymers resulted in further adsorption and greater stability of cationic starch layer, and consequently higher strength has been achieved for the obtained paper.

Key Words:
recycled fibers,
old corrugated container,
layer-by-layer technique,
degree of substitution,
cationic and anionic starch

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

بررسی اثر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی در تشکیل چندلایه‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی روی الیاف بازیافتی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۱،
صفحه ۱۸-۱۱، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255

حمیدرضا رودی[۱]، قنبر ابراهیمی[۱]، یحیی همزه[۱*]، ربیع بهروز[۲]، موسی محمدنژاد[۳]

۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ٤٣١٤-٣١٥٨٥
۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی نور، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ٣٥٦-٦٤٤١٤
۳- تایلند، مؤسسه تکنولوژی آسیا، گروه خمیر و کاغذ

دریافت: ۸۹/۱۲/۱۷، پذیرش: ۹۱/۲/۳

چکیده

روش خودتجمعی لایه به لایه (LbL) در حوزه فناوری نانو از روش‌های جدیدی است که برای اصلاح خواص سطح مواد جامد استفاده می‌شود. الیاف سلولوزی از موادی هستند که می‌توان به کمک این روش با تشکیل چندلایه‌های پلیمری (PEM)، خواص مختلف را در سطح آنها اصلاح کرد. در این پژوهش، با روش لایه به لایه، اثر درجه استخلاف نشاسته کاتیونی در تشکیل چندلایه‌های پلیمری نشاسته کاتیونی و آنیونی بر خواص پیوندپذیری الیاف بازیافتی کارتن‌های کنگره‌ای کهنه بررسی شده است. آزمایش‌ها در pH≈۷/۵، سرعت دستگاه آب‌گیری پویا حدود ۷۵۰ rpm با زمان لایه نشانی ۱۰ min، برای تشکیل یک تا هشت لایه متوالی انجام شد. از خمیرهای عمل‌آوری شده با روش لایه به لایه، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه ٦٠ g/m^2 تهیه و مقاومت‌های مختلف آن ارزیابی شد. نتایج نشان می‌دهد، با لایه نشانی نشاسته‌های کاتیونی، خواص پیوندپذیری بین الیاف از جمله استحکام کششی و شاخص مقاومت پیوند داخلی به طور چشمگیری افزایش یافته است. هرچند تغییرات قابل توجهی در کیفیت شکل‌گیری نمونه‌ها دیده نشد. استحکام کششی در لایه هفتم لایه نشانی نشاسته کاتیونی با DS≈۰/۰٤٥ حدود ۱۲۹٪ و مقاومت پیوند داخلی در لایه پنجم آن تقریباً ٤۰۰٪ نسبت به نمونه عمل‌آوری نشده افزایش یافته است. افزون بر این، روند افزایش مقاومت‌ها با توجه به درجه استخلاف نشاسته کاتیونی متفاوت بوده است. در لایه نشانی نشاسته با DS≈۰/۰۱۸ و تعداد لایه‌های کمتر و در لایه نشانی نشاسته با DS≈۰/۰٤٥ و تعداد لایه‌های بیشتر مقاومت‌های افزون‌تری مشاهده شده است. در حالت اول، مقدار بیشتری از نشاسته با DS کمتر نیاز است تا بار الکتریکی سطح الیاف خنثی‌سازی شود و در حالت دوم، تعادل بیشتر بار الکتریکی دو پلیمر، سبب جذب بیشتر و پایدارتر نشاسته کاتیونی و در نتیجه باعث افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود.

واژه‌های کلیدی

الیاف بازیافتی،
کارتن‌های کنگره‌ای کهنه (OCC)،
روش لایه به لایه،
درجه استخلاف،
نشاسته کاتیونی و آنیونی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
hamzeh@ut.ac.ir

مقدمه

کاغذ مورد مصرف در صنعت بسته‌بندی، به عنوان صنعتی رو به رشد در تجارت خمیر کاغذ، نیاز به مقاومت‌های معینی دارد تا پاسخ‌گوی نیاز بازار مصرف باشد. بازیافت الیاف کاغذهای باطله با وجود مزیت‌ها و پتانسیل‌ها، سبب کاهش اغلب خواص مقاومتی کاغذ می‌شود. این مسئله یکی از مشکلات اساسی اکثر تولیدکننده‌های کاغذهای مورد استفاده در بسته‌بندی است، چرا که کاغذهای باطله و الیاف بازیافتی از مهم‌ترین منابع مواد اولیه برای تولید مقوا و کاغذهای بسته‌بندی است. استفاده از افزودنی‌های شیمیایی یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای حل این مشکل است. اما، به دلایل مختلف از جمله ماندگاری کم افزودنی‌ها بر سطح الیاف بازیافتی، به کارگیری این مواد سبب بهبود زیادی در کیفیت و خواص مقاومتی محصول نهایی نمی‌شود [۱]. از این رو، پژوهشگران تلاش دارند تا با استفاده از فناوری‌ها و روش‌های جدید علمی به موازات کنترل و بهینه‌سازی شاخص‌های فرایند تولید، خواص مقاومتی خمیر و کاغذ را نیز بهبود بخشند [۱].

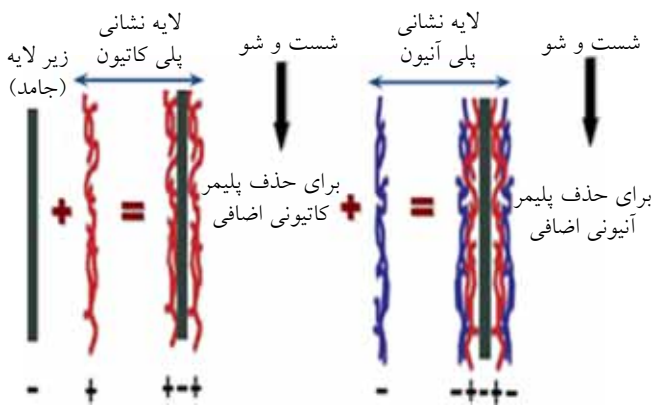
در این راستا، در سال‌های اخیر تلاش برای استفاده از روش‌های نوین نانوفناوری هم‌چون خودتجمعی لایه به لایه (self-assembly layer-by-layer technique, LbL) به عنوان یکی از روش‌های بهبود ماندگاری و افزایش جذب مقدار افزودنی‌ها در سطح الیاف لیگنوسلولوزی و در نهایت افزایش مقاومت کاغذ مطرح شده است. این روش نسبتاً جدید که برای اصلاح خواص سطح مواد جامد به کار می‌رود [۴-۲] و به روش لایه نشانی چندلایه‌ای پلی‌الکترولیت (polyelectrolyte multi-layers deposition, PEM) [۵] نیز معروف است، در سال ۱۹۹۷ توسط Decher معرفی شد و به سرعت در حال گسترش است [۳].

در این روش، سطح باردار جسم جامد (زیر لایه) با پلی‌الکترولیتی با بار مخالف عمل‌آوری می‌شود. طی این کار، پلی‌الکترولیت در اثر جاذبه الکتروستاتیکی به وسیله سطح جذب شده و لایه‌ای بسیار نازک پلی‌الکترولیت روی سطح جسم جامد ایجاد می‌شود. پس از هر مرحله عمل‌آوری، مرحله شست و شو (آب‌کشی) (rinsing (washing) step) است که برای حذف پلی‌الکترولیت‌های اضافی و افزایش کارایی لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده می‌شود (شکل ۱). این فرایند می‌تواند در توالی‌های بیشتری انجام شود که باعث ایجاد چندلایه و جذب بیشتر و متنوع‌تر پلی‌الکترولیت‌های مختلف و نیز اصلاح یا ایجاد خواص جدیدی در سطح مواد می‌شود [۲،۳،۶].

روش LbL در سال ۲۰۰۲ توسط Wagberg روی الیاف سلولوزی آزمایش شد [۷]. Lingstrom و همکاران استفاده از روش LbL را روی الیاف بکر رنگ‌بری شده سوزنی‌برگان مطالعه کردند. هدف آنها بررسی اثر تشکیل پلی‌الکترولیت‌های چندلایه روی ترشوندگی و برهم‌اکنش الیاف ـ الیاف بود. نتایج نشان داد، حداکثر مقاومت به کشش کاغذ موقعی است که به تعداد ۱۱ لایه روی الیاف جذب شود. در این حالت، مقاومت کششی کاغذ تا ۹۰ درصد افزایش می‌یابد. هم‌چنین مشخص شد، بار الکتریکی آخرین لایه جذب شده اثر زیادی روی مقاومت کاغذ دارد، به طوری که اگر خارجی‌ترین لایه جذب‌شده دارای بار مثبت باشد، مقاومت به کشش کاغذ افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد، ترشوندگی کاغذهای تهیه شده نیز کاهش یافته و سطح کاغذ آب‌گریزتر می‌شود [۳].

Lvov و همکاران، در پژوهشی با عنوان لایه نشانی لایه به لایه نانوذرات روی الیاف برگشتی (الیاف فرایندی، broken fibers) برای بهبود خواص کاغذ اظهار داشتند که با لایه‌گذاری نانوذرات سیلیس و هالوسیت (Halloysite) روی این الیاف و اختلاط آن با خمیر بکر با نسبت ۱:۱، استحکام کششی کاغذ دو برابر شده است. علت این امر جاذبه الکتروستاتیکی بین پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی و آنیونی لایه‌گذاری شده روی سطح الیاف سلولوزی است که باعث افزایش پیوندهای بین الیاف شده است [۸]. Ryu و همکاران، اصلاح الیاف خمیر کرافت رنگ‌بری شده پهن برگان را با لایه‌نشانی لایه به لایه با پلیمرهای پلی‌آلیل آمین کلرید و پلی‌آکریلیک اسید بررسی و اشاره کردند که به علت پیوندهای الکتروستاتیکی بین پلیمرهای آنیونی و کاتیونی جذب شده روی سطح الیاف، پتانسیل پیوند بین الیاف بیشتر شده است [۴].

تاکنون کارایی روش لایه نشانی لایه به لایه روی خمیرهای بازیافتی به ویژه خمیرهای حاصل از بازیافت کارتن‌های کنگره‌ای



شکل ۱- طرح کلی روش LbL با لایه‌گذاری یک دولایه کاتیونی ـ آنیونی بر سطح ماده جامد.

کهنه بازیافتی (OCC, old corrugated container) بررسی نشده است. در این پژوهش، با استفاده از LbL، جذب نشاسته با درجه‌های مختلف استخلاف به وسیله سطح الیاف OCC و اثر آن بر خواص مقاومتی کاغذهای تهیه شده ارزیابی شده است.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

خمیر الیاف

در این پژوهش، از کاغذهای OCC تهیه شده از آزمایشگاه خمیر و کاغذ مؤسسه تحقیقاتی AIT کشور تایلند استفاده شد. ابتدا بخش‌های اضافی جداسازی، سپس کاغذها به طور دستی به اندازه‌های تقریبی ۲/۵×۲/۵ cm بریده شد. در ادامه، طبق روش SCAN، پس از خیساندن حداقل ٤ h در آب شهری (میانگین رسانایی الکتریکی ۲۲۵ µS/cm) و جداسازی الیاف با دستگاه کوبنده آزمایشگاهی مدل Valley Type Laboratory Beater ساخت شرکت Weverk، به منظور حذف آشغال‌های موجود در خمیر با غربال مسطح آزمایشگاهی ساخت شرکت Voith Sulzer با شیارهای به اندازه ۰/۰۰۰۸ inch (۰/۲ mm) غربال شدند. سپس، دوغاب الیاف از غربال‌های دستگاه دسته‌بندی الیاف (fiber classifier fractionator) مدل Bauer McNett عبور داده شدند. الیاف بدون نرمه (decrilled pulp) OCC جمع شده روی غربال ۲۰۰ مش با درجه روانی ٦٥٥ mL (CSF) برای ادامه آزمایش‌ها استفاده شدند.

مواد شیمیایی

از نشاسته کاتیونی تولید شرکت LTD Siam Modified Starch کشور تایلند حاوی گروه‌های آمین نوع چهارم و نشاسته آنیونی شده با اکسایش گروه‌های هیدروکسیل به گروه‌های کربوکسیل، که منبع هر دو ماده از گیاه Tapioca است، استفاده شد. مشخصات این مواد در جدول ۱ آمده است. به منظور آماده‌سازی نشاسته کاتیونی، محلول ۱ درصد آن روی اجاق الکتریکی به مدت ۳۰ min به آرامی گرم شد تا به دمای ۹٥°C برسد. سپس، در این دما به مدت ۳۰ min دیگر نگه‌داری شد و در نهایت پس از خنک شدن تا دمای محیط، در طول مدت همان روز استفاده شد. برای جلوگیری از تغییر غلظت نشاسته در اثر تبخیر آب در خلال پخت، دهانه ارلن محتوی محلول نشاسته تا زمان خنک شدن با ورقه آلومینیمی کاملاً مسدود نگه داشته شد.

روش‌ها

لایه نشانی لایه به لایه (LbL)

برای اختلاط خمیر الیاف و محلول‌های نشاسته کاتیونی و آنیونی و تشکیل چندلایه‌های متوالی پلیمری کاتیونی ـ آنیونی، از دستگاه همزن Dynamic Drainage Jar (DDJ)، ساخت شرکت Electro-Craft® مدل Motomatic II استفاده شد. بدین منظور ۵۰۰ mL تعلیق خمیر الیاف OCC حاوی ۳ g خمیر خشک (۰/٦≈ غلظت) با pH≈۷/۵ را در بشر یک لیتری ریخته و با دستگاه DDJ با سرعت ثابت ۷۵۰ rpm با محلول‌های نشاسته تهیه شده به هم‌زده شد. برای اولین لایه نشانی، نشاسته کاتیونی به مقدار ۱٪ بر مبنای وزن خشک خمیر به آن اضافه شد. زمان لایه نشانی (زمان اختلاط) نیز ۱۰ min در نظر گرفته شد [۵].

در همه مراحل آزمایش، تهیه تعلیق الیاف و شست و شوی خمیر عمل‌آوری شده از آب یون‌زدوده تهیه شده با روش اسمز معکوس (≈١٤/٥ µS/cm) استفاده شد. پس از پایان زمان اختلاط، محتویات ظرف DDJ با قیف بوخنر روی کاغذ صافی Wattman شماره ٤ آب‌گیری و خمیر با آب یون‌زدایی شد و پس از شست و شو دوباره آب‌گیری شد. پس از لایه نشانی اول، پتانسیل زتای سطح الیاف اندازه‌گیری شد و در حالتی که دارای بار الکتریکی مثبت بودند، مرحله بعدی لایه نشانی با نشاسته آنیونی همانند مرحله اول انجام شد.

در این پژوهش، از یک تا هشت مرحله برای تشکیل یک تا هشت

جدول ۱- مشخصات نشاسته‌های استفاده شده.

نوع نشاسته	نام تجارتی	حلال	DS (mol/mol)	چگالی بار (µeq/g)
کاتیونی (DS 0.018)	ExcelCat 18	آب گرم	۰/۰۱٦ -۰/۰۲۰	-
کاتیونی (DS 0.027)	ExcelCat 27	آب گرم	۰/۰۲۵ -۰/۰۲۹	-
کاتیونی (DS 0.045)	ExcelCat 45	آب گرم	۰/۰٤۳ -۰/۰٤۷	-
آنیونی	ExcelSize IA1101	آب سرد	-	-۹٤۰

لایه متوالی کاتیونی ـ آنیونی روی الیاف انجام شد. بار الکتریکی سطح الیاف و تغییرات آن (کاتیونی و آنیونی شدن سطح الیاف پس از هر مرحله لایه نشانی) با دستگاه Mütek مدل SZP 06 ساخت شرکت آلمانی اندازه‌گیری شد. شکل ۱ طرح کلی روش LbL با لایه‌گذاری یک دولایه کاتیونی ـ آنیونی را نشان می‌دهد.

آزمون کاغذهای دست‌ساز

پس از تهیه خمیر LbL، کاغذهای دست‌ساز به ابعاد ۱۶/۵×۱۶/۵ mm با وزن پایه ۶۰ g/m^2 به کمک دستگاه Laboratory Sheet Former، مدل KCL TYPE ساخت فنلاند طبق استاندارد TAPPI T205 SP-95 تهیه شدند. سپس، نمونه‌ها در شرایط استاندارد (رطوبت نسبی ٪۵۰±۲ و دمای ۲۳±۱°C) نگه‌داری شدند. اندازه‌گیری ضخامت کاغذهای دست‌ساز با دستگاه L&W Micrometer 51 طبق استاندارد SCAN P-7 انجام شد. شاخص کیفیت شکل‌گیری با دستگاه Formation Analyzer مدل OPTEST LAD94 و بر اساس دستور کار TAPPI T563، شاخص استحکام کششی کاغذ با دستگاه Tensile Tester ساخت شرکت MTS مدل Synergie 200 براساس دستور کار SCAN-P ۶۷:۹۳ و آزمون پیوند داخلی کاغذ (نوع Scott) با استفاده از دستگاه Strength Tester, Scott Internal Bond مدل B طبق استاندارد TAPPI T-833 pm-98 اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

بررسی تغییرات پتانسیل زتا

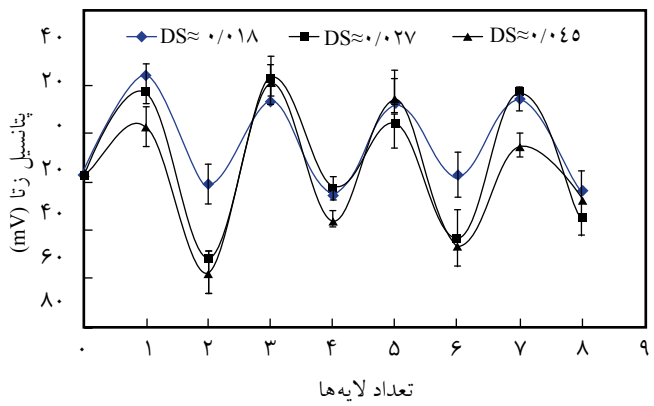
پس از هر مرحله لایه نشانی، پتانسل زتای سطح الیاف اندازه‌گیری شد تا از تشکیل لایه کاتیونی یا آنیونی اطمینان حاصل شود. پتانسیل زتای الیاف OCC عمل‌آوری نشده در حدود ۱۶/۹ mV اندازه‌گیری شد. پس از اولین لایه نشانی با نشاسته کاتیونی با DS مختلف، پتانسیل زتا به سمت ناحیه مثبت تغییر کرد. این تغییرات حاکی از تشکیل لایه کاتیونی و نیز آمادگی سطح الیاف برای لایه نشانی نشاسته آنیونی و جذب پلیمر آنیونی است (شکل ۲).

همان‌طور که در شکل۲ ملاحظه می‌شود، تغییرات متوالی پتانسیل زتا نشان‌دهنده جذب پیاپی نشاسته کاتیونی و آنیونی روی سطح الیاف OCC است. هم‌چنین، همان‌طور که از روند تغییرات پتانسیل زتا در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش DS نشاسته کاتیونی بر شدت تغییرات پتانسیل زتا نیز افزوده شده است. به عبارت دیگر، در مرحله اول لایه نشانی با نشاسته کاتیونی، هرچه چگالی بار کمتر شده است، پتانسیل زتای الیاف کاتیونی‌تر شده است که به معنی جذب نشاسته بیشتر روی الیاف است. در مرحله بعدی لایه نشانی با نشاسته آنیونی، الیاف کاتیونی شده با نشاسته کاتیونی با چگالی بار کمتر، با وجود کاتیونی‌تربودن، نشاسته آنیونی کمتری جذب کرده‌اند و بار الکتریکی منفی کمتری دارند. این موضوع می‌تواند به دلیل جدا شدن ذرات نشاسته کاتیونی با DS کم به وسیله ذرات نشاسته آنیونی با چگالی بار زیاد باشد [۹].

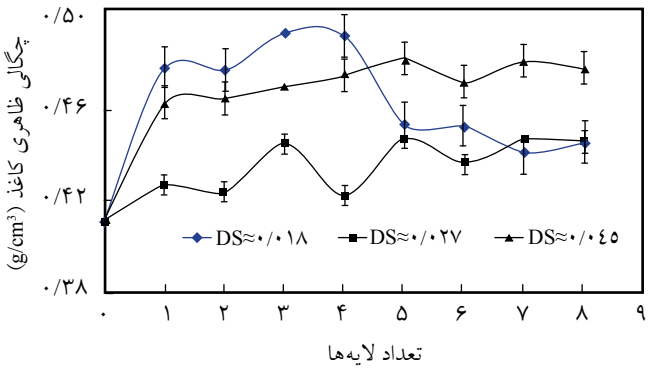
به طور کلی، لایه نشانی با نشاسته کاتیونی با چگالی بار کمتر سبب تغییرات کمتر و یکنواخت‌تری در پتانسیل زتای الیاف، به ویژه در محدوده پتانسیل آنیونی الیاف در مراحل بعدی لایه نشانی شده است. به نظر می‌رسد، این موضوع به علت عدم تعادل بار الکتریکی بین نشاسته کاتیونی با DS کمتر با نشاسته آنیونی استفاده شده در این آزمایش است که دارای چگالی بار زیاد است. در نتیجه، تعادل جذب کمتری نسبت به سایر نشاسته‌های کاتیونی استفاده شده نشان داده است [۹،۱۰].

چگالی ظاهری کاغذ

چگالی ظاهری کاغذ از جمله خواص فیزیکی پایه‌ای کاغذ است که سایر خواص فیزیکی و مکانیکی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. چگالی ظاهری کاغذ با محاسبه نسبت وزن پایه به ضخامت آن به دست می‌آید. بنابراین، با ثابت ماندن وزن پایه (۶۰ g/m^2)، با کاهش ضخامت، چگالی ظاهری کاغذ و در پی آن مقاومت‌های کاغذ افزایش می‌یابد. به طور کلی با افزایش آب‌دوستی، تورم و انعطاف‌پذیری الیاف که در اثر پالایش یا جذب پلی‌الکترولیت‌های آب‌دوست روی می‌دهد، چگالی کاغذ افزایش و ضخامت آن در گراماژ ثابت کاهش



شکل ۲- تغییرات پتانسیل زتای سطح الیاف OCC با لایه نشانی نشاسته‌های کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است).



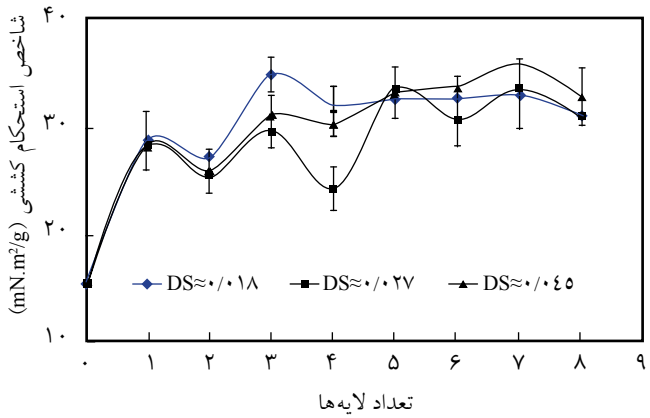
شکل۳- تغییرات چگالی ظاهری کاغذ با لایه نشانی متوالی با نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است).

می‌یابد [۱۱].

شکل ۳ تغییرات چگالی ظاهری کاغذ را در اثر عمل‌آوری‌های مورد مطالعه نشان می‌دهد. به طور کلی مشاهده می‌شود، چگالی ظاهری کاغذهای حاصل زیاد شده است. روند تغییر چگالی ظاهری کاغذها طوری است که در اثر لایه نشانی با نشاسته کاتیونی، چگالی ظاهری افزایش یافته است، طوری که نشاسته کاتیونی DS≈۰/۰۱۸ در تعداد لایه‌های کمتر و نشاسته کاتیونی DS≈۰/۰۴۵ در تعداد لایه‌های بیشتر، چگالی ظاهری کاغذ را بیشتر افزایش داده است. اما، جذب نشاسته آنیونی، این ویژگی را در اغلب موارد کاهش داده است. نشاسته کاتیونی از یک طرف با تقویت اتصال بین الیاف [۱۲] و افزایش ماندگاری ذرات ریز موجود در خمیر [۱۱،۱۳] سبب افزایش چگالی ظاهری کاغذها می‌شود، اما نشاسته آنیونی به دلیل کاهش پیوندپذیری بین الیاف سبب کاهش چگالی کاغذها شده است.

استحکام کششی

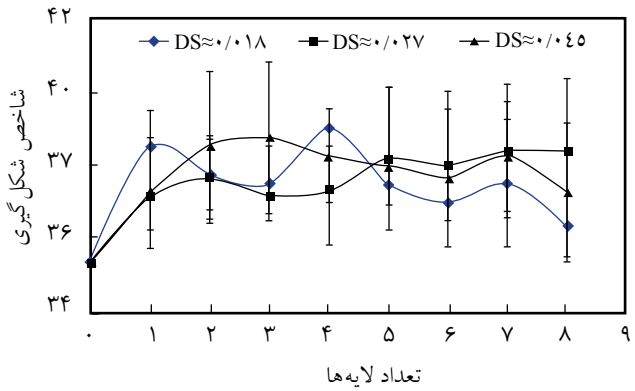
استحکام کششی از جمله خواص مهم مقاومتی کاغذ است که تحت تأثیر عواملی از قبیل مقاومت ذاتی الیاف، مقاومت پیوند بین الیاف، تعداد پیوند (سطح پیوند یافته) و توزیع الیاف (کیفیت شکل‌گیری کاغذ) است. دو عامل مقاومت پیوند و سطح پیوند یافته به طور قابل ملاحظه‌ای به وسیله مواد افزودنی مقاومت خشک، نظیر نشاسته کاتیونی قابل افزایش‌اند [۱۱]. با افزایش جذب نشاسته کاتیونی، سطح الیاف ژلاتینی‌تر شده و انعطاف‌پذیری الیاف افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش سطح تماس و تشکیل پیوند بیشتر و محکم‌تری بین الیاف می‌شود. بنابراین، نشاسته کاتیونی با دو ساز و کار افزایش سطح پیوند و افزایش قدرت پیوند بین الیاف باعث افزایش مقاومت‌ها می‌شود [۱۱].



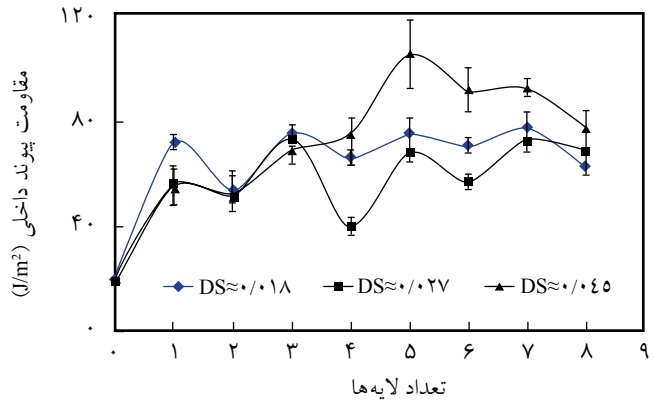
شکل٤- تغییرات شاخص استحکام کششی کاغذ در اثر لایه نشانی با نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است).

شکل ٤ تغییرات شاخص استحکام کششی کاغذ را در اثر لایه نشانی متوالی سطح الیاف OCC با نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی نشان می‌دهد. با افزایش تعداد لایه‌های نشاسته، مقدار بیشتری از نشاسته جذب شده و این امر باعث تقویت اتصال بین الیاف شده است. در نتیجه استحکام کششی کاغذهای تهیه شده نیز افزایش یافته است، بدون این که تفاوت قابل توجهی در کیفیت شکل‌گیری نمونه‌ها مشاهده شود (شکل ۵).

برای اندازه‌گیری شاخص شکل‌گیری، دستگاه مورد استفاده با روش تجزیه و تحلیل تصاویر را بر اساس عبور نور از سطح ورقه کاغذ پیمایش می‌کند. با ارزیابی نقشه برجسته (contour map) تصویر تهیه شده از متن ورقه کاغذ به ابعاد ۱۰×۱۰ cm براساس چگالی نوری نقاط توده‌شده و نقاط بدون توده الیاف (نقاط سبک وزن)، شاخص کیفیت شکل‌گیری را به شکل کمی ارایه می‌کند.



شکل ۵ – تغییرات شاخص کیفیت شکل‌گیری کاغذ در اثر لایه نشانی با استفاده از نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است).



شکل ٦- تغییرات مقاومت پیوند داخلی کاغذ به روش لایه نشانی با استفاده از نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف و نشاسته آنیونی (لایه‌های فرد کاتیونی و لایه‌های زوج آنیونی است).

شکل ۵ تغییرات شاخص کیفیت شکل‌گیری کاغذ را در اثر لایه نشانی نشاسته کاتیونی با DS مختلف نشان می‌دهد. نکته مهم دیگر این که در لایه نشانی با نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف کاتیونی کمتر (DS≈۰/۰۱۸)، مقاومت به کشش، بیشتر در تعداد لایه‌های کمتر افزایش یافته است، در حالی‌که در لایه نشانی نشاسته با درجه کاتیونی بیشتر (DS≈۰/۰۴۵)، افزایش بیشتری در استحکام کششی در تعداد لایه‌های بیشتر دیده می‌شود. در مورد اول مقدار بیشتری از نشاسته با DS کمتر نیاز است تا سطح الیاف خنثی شود و در مورد دوم تعادل بیشتر جذب نشاسته کاتیونی با نشاسته آنیونی علت آن است.

مقاومت پیوند داخلی کاغذ (آزمون نوع Scott)

در این آزمون کیفیت پیوند بین الیاف در جهت Z یا همان پیوند داخلی بین الیاف در ضخامت ورقه کاغذ بررسی می‌شود. از ویژگی‌های این آزمون، اثرپذیری زیاد آن از افزودنی‌های مقاومت خشک است. در نتیجه باعث افزایش مقاومت پیوند داخلی کاغذ می‌شود. اثر افزایش نشاسته کاتیونی بر این ویژگی را می‌توان با توجه به تغییرات چگالی ظاهری کاغذهای تهیه شده (شکل ۳) پیش‌بینی کرد. اضافه کردن متوالی نشاسته کاتیونی در سامانه LbL باعث کاهش ضخامت ورقه کاغذ و افزایش چگالی آن شده است که حاکی از تشکیل پیوندهای قوی‌تری بین الیاف در جهت ضخامت است.

شکل ٦ تغییرات مقاومت پیوند داخلی کاغذ را در اثر عمل‌آوری LbL نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، اولین لایه نشانی با نشاسته کاتیونی با درجه استخلاف کمتر (DS≈۰/۰۱۸)، مقاومت پیوند داخلی را به طور معنی‌داری افزایش داده است. در همه درجه‌های استخلاف، در اثر افزایش تعداد لایه‌های نشاسته کاتیونی، این ویژگی به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش در نشاسته کاتیونی با DS≈۰/۰۴۵ با شیب بیشتری نسبت به نشاسته کاتیونی با DS کمتر دیده می‌شود. نوع لایه انتهایی (کاتیونی یا آنیونی بودن لایه آخر) نیز اثر متفاوتی بر مقاومت پیوند داخلی کاغذها داشته است، به طوری که پس از هر لایه نشانی با نشاسته آنیونی (AS) استفاده شده در این آزمایش، این مقاومت کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری

به طور کلی عمل‌آوری LbL، فرایند مؤثری برای اصلاح خواص سطح الیاف است. با افزایش جذب الکتروستاتیکی یک ماده روی الیاف می‌توان خواص آن را بهبود بخشید یا حتی خواص جدیدی در آن ایجاد کرد. نتایج این پژوهش نشان داد، با لایه نشانی لایه به لایه با نشاسته کاتیونی با DSهای مختلف به همراه نشاسته آنیونی روی الیاف بازیافتی OCC، مقاومت‌های مکانیکی آن به طور قابل توجهی افزایش یافته است. هر چند تغییرات قابل توجهی در کیفیت شکل‌گیری نمونه‌ها دیده نشد، طوری که در اندازه‌گیری‌ها، میانگین شاخص شکل‌گیری کاغذهای تهیه شده تفاوت معنی‌داری با هم نداشت. در لایه نشانی به روش LbL به نظر می‌رسد، در تعداد لایه‌های کمتر که هنوز زیرلایه (سطح الیاف) اثر زیادی بر خواص لایه‌ها دارد، با کاهش DS نشاسته، مقدار بیشتری از آن نیاز است تا بار سطح الیاف خنثی شود و این امر باعث افزایش مقدار جذب نشاسته کاتیونی و افزایش مقاومت‌ها شده است. در حالی که در تعداد لایه‌های بیشتر، خواص لایه‌ها متأثر از محیط اطراف (تعلیق الیاف) است که حاوی محلول پلی‌الکترولیت‌های با بار مخالف است. وجود تعادل بار الکتریکی ذرات یون‌های مثبت- منفی در سطح مشترک آخرین لایه و محیط اطراف، عامل مهمی در تعادل و پایداری جذب ذرات کاتیونی یا آنیونی است. ذرات نشاسته کاتیونی با DS≈۰/۰۴۵ نسبت به نشاسته کاتیونی با DS کمتر، تعادل بار بیشتری با ذرات نشاسته آنیونی با چگالی بار ۹۴۰ µeq/g- داشته و بدین دلیل باعث جذب بیشتر و پایداری آن در تعداد لایه‌های بیشتر شده و در نتیجه باعث افزایش مقاومت‌ها شده است.

مراجع

1. Rahmaninia M., Mirshokraei S.A., Ebrahimi G., and Nazhad M.M., *Improving Drainage and Strength of OCC Pulp Using Cationic Starch-Nanosilica System*, PhD Thesis, University of Tehran, February 2009.
2. Agarwal M., Xing Q., Shim B.S., Kotov N., Varahramyan K., and Lvov Y.M., Conductive Paper from Lignocellulose Wood Microfibers Coated with a Nanocomposite of Carbon Nanotubes and Conductive Polymers, *Nanotechnology*, **20**, 2009.
3. Lingstrom A. and Wagberg L., Polyelectrolyte Multilayers on Wood Fibers: Influence of Molecular Weight on Layer Properties and Mechanical Properties of Papers from Treated Fibers, *J. Colloid Interface Sci*., **328**, 233-242, 2008.
4. Ryu J., Youn H.J., Chin S.M., and Lee S., *Properties of Handsheet Made of Multilayered Fibers with Polyelectrolytes at Different Ph and Conductivity*, PhD Thesis, Department of forest Sciences, College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Korea, 2009.
5. Eriksson M., Notley S.M., and Wagberg L., The Influence on Paper Strength Properties When Building Multilayers of Weak Polyelectrolytes onto Wood Fibers, *J. Colloid Interface Sci*., **292**, 38-45, 2005.
6. Wang Z., Hauser P.J., Laine J., and Rojas O.J., Multilayers of Low Charge Density Polyelectrolytes on Thin Films of Carboxymethylated and Cationic Cellulose, *J. Adhesion Sci. Technol*., **25**, 643-660, 2011.
7. Wagberg L., Forsberg S., Johansson A., and Juntti P., Engineering of Fiber Surface Properties by Application of The Polyelectrolyte Multilayer Concept, Part 1: Modification of Paper Strength, *J. Pulp Paper Sci.*, **28**, 222-228, 2002.
8. Lvov Y.M., Grozdits G.A., Eadula S., Zheng Z., and Lu Z., Layer-by-Layer Nanocoating of Mill Broken Fibers for Improved Paper, *Nordic Pulp Paper Res. J*., **21**, 552-557, 2006.
9. Lu Z., Eadula S., Zheng Z., Xu K., Grozdits G., and Lvov Y., Layer-by-Layer Nanoparticle Coatings on Lignocellulose Wood Microfibers, *Colloids Surfaces*, **292**, 56-62, 2007.
10. Lundstrom-Hamala L., Johansson E., and Wagberg L., Polyelectrolyte Multilayers from Cationic and Anionic Starch: Influence of Charge Density and Salt Concentration on the Properties of Adsorbed Layers, *Starch*, **62**, 102-114, 2010.
11. Maurer H., Opportunities and Challenges for Starch in the Paper Industry, *Starch/Stärke*, **50**, 396-402, 1998.
12. Hubbe M., Bonding between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agent-A Review, *Bioresource*, **1**, 281-318, 2006.
13. Pal S., Mal D., and Singh R.P., Cationic Starch: an Effective Flocculating Agent, *Carbohyd. Polym*., **59**, 417-423, 2005.