استفاده از پلی‌آمیدوآمین اپی‌کلروهیدرین به همراه نانوالیاف سلولزی و کربوکسی متیل سلولز برای بهبود مقاومت کششی تر لیوان کاغذی

میثم خلیلیان شلمزاری[1*]
محمد هادی مرادیان[2]
پژمان رضایتی چرانی[3]

[1] دانش آموخته کارشناسی ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیا (ص) بهبهان، ایران

[2] استادیار دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیا (ص) بهبهان، ایران

[3] استادیار دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیا (ص) بهبهان، ایران

مسئول مکاتبات:
meysam.t93@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۶/۰۴
تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۳۰

چکیده

امروزه با معرفی مواد افزودنی جدید و نانوساختارها، تحقیقات در زمینه بهبود ویژگی‌های کاغذ به‌طور گسترده در جریان است که با هدف کاهش هزینه‌ها و دستیابی به خواص مناسب‌تر انجام می‌شود. یکی از موادی که برای بهبود مقاومت تر کاغذ استفاده می‌شود پلی‌آمیدوآمین‌اپی‌کلروهیدرین (PAE) است که استفاده از مقادیر زیاد آن علاوه بر اینکه ازنظر اقتصادی به‌صرفه نیست می‌تواند مشکلاتی سیستمی نظیر چسبندگی را ایجاد کند. به همین منظور جهت کاهش مصرف این ماده و بهبود مقاومت تر کاغذ ساخته‌شده از باگاس در این تحقیق از مواد کمکی مانند نانوالیاف سلولز (CNF) و کربوکسی متیل سلولز (CMC) استفاده شده و بهترین تیمارها که بیشترین مقاومت تر را داشته‌اند معرفی‌شده‌اند. برای اندازه‌گیری مقاومت تر، ابتدا کاغذهای دست‌ساز به مدت ۱۰ دقیقه در آب مقطر ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و سپس آزمون کشش روی نمونه‌های کاغذ دست‌ساز صورت گرفت. در این تحقیق با بررسی ۳۰ تیمار با افزودن CNF، CMC و PAE به‌طور مجزا و ترکیبی مشخص شد که افزودن این مواد به‌صورت تکی تأثیر بسیار کمتری بر مقاومت کششی تر می‌گذارد اما افزودن CNF و CMC به همراه PAE باعث بهبود قابل‌توجهی در مقاومت کششی تر کاغذ می‌شود. یکی از بهترین تیمارها جهت دسترسی به شاخص مقاومت کششی تر بالا، ترکیب ۳ درصد PAE و ۲ درصد CMC است که باعث حفظ ۱۸ درصدی مقاومت تر کاغذ دست‌ساز نسبت به حالت خشک آن شده است ضمن اینکه چسبندگی ناشی از PAE بر روی توری کاغذسازی و جداره مخزن کاغذساز در این سطح مشاهده نشده است. همچنین ترکیب ۳ درصد PAE و ۱ درصد CMC سبب حفظ ۱۶ درصدی شاخص مقاومت خشک در حالت تر شده و همچنین نسبت به افزودن ۲ درصد CMC سبب افت کمتر درجه روانی شده است، بنابراین بهترین تیمار منتخب برای افزایش مقاومت کششی تر معرفی می‌شود.

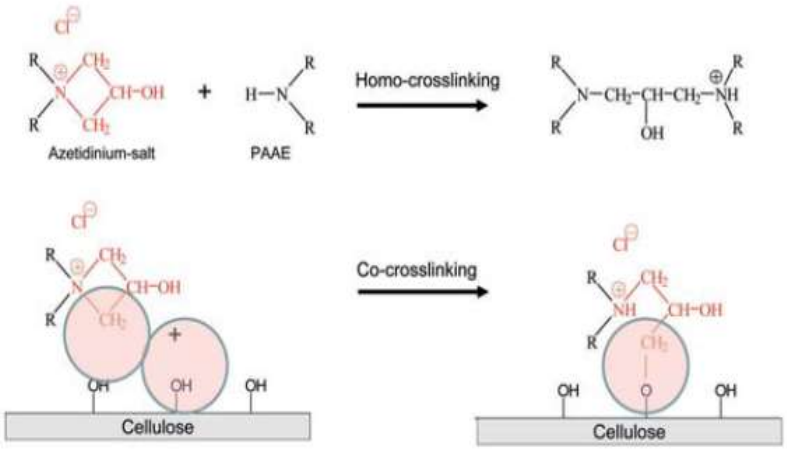
واژگان کلیدی: CNF، PAE، CMC، کاغذسازی، مقاومت تر کاغذ.

مقدمه

تقویت مقاومت کششی تر کاغذ

کاغذ عامل اصلی تمدن بشر طی دو هزار سال گذشته بوده است و ارتباط بسیار نزدیک ما با این ماده سبب شده است تا آن را ماده‌ای با پیچیدگی خاص ندانیم اما این تصور از حقیقت به دور است. گاهی در پایانه تر، بعضی از مواد افزودنی مانند بسپار طبیعی و مصنوعی به خمیرکاغذ

اضافه می‌شود تا خواص فیزیکی کاغذ را بهبود دهند. افزودنی‌های مؤثر بر مقاومت درونی کاغذ شامل بسپارهای طبیعی (نشاسته تغییرنیافته، نشاسته تغییریافته و صمغ-ها)، مشتقات سلولز (کربوکسی متیل سلولز، همی‌سلولز) و بسپارهای سنتزی (بسپارهای فنولی، پلی‌آمین‌ها، پلی-اکریل‌آمیدها، رزین اوره فرمالدهید، رزین ملامین-فرمالدهید، پلی‌آمیدها) است که ازاین‌بین سه ترکیب آخر بسپارهای سنتزی عمدتاً برای حفظ مقاومت کاغذ تر به کار می‌روند [۱]. تقویت کاغذ در حالت تر یک نیاز مهم در صنعت کاغذ است، زیرا عوامل مقاومت تر امکان ساخت انواع درجات کاغذ و محصولات آن را فراهم می‌سازند. مهم‌ترین سطح کاربرد آن‌ها در تولید انواع کاغذهای بهداشتی ازجمله ظروف یک‌بارمصرف، دستمال‌کاغذی دست و صورت، حوله آشپزخانه و دستمال‌سفره و سایر محصولات است [۲]. حوزه مهم دیگر از کاربرد عوامل مقاومت تر در بسته‌بندی مایعات خوراکی در کارتن آب‌میوه و شیر، کیسه‌های حامل و ساک‌های کاغذی، جعبه‌های مقوایی حمل‌ونقل میوه، گوشت و موارد دیگر است. همچنین عوامل مقاومت تر در مصارف ویژه مانند چای کیسه‌ای، فیلترهای آب و روغن و هوا، برچسب بطری، کاغذ اسکناس، کاغذدیواری و پوستر استفاده می‌شوند [۲]. ظروف یک‌بارمصرف بنا به موارد کاربرد می‌توانند به‌عنوان محصول واسطه‌ای یا مصرفی تلقی گردند در مواردی که این ظروف برای بسته‌بندی مربا، خامه، سرشیر، عسل، ماست و. مصرف می‌شوند، جنبه محصول واسطه‌ای را دارند که در حمل بهداشتی و توزیع این‌گونه مواد غذایی دخیل می‌باشند و چنانچه از این ظروف بر روی میز غذا و یا اغذیه‌فروشی و رستوران‌ها به‌عنوان وسیله توزیع غذا، بستنی و نوشابه استفاده شود، جنبه کالای مصرفی را پیدا می‌کند. استفاده از ظروف یک‌بارمصرف مانند لیوان کاغذی برای نگهداری و عرضه مایعات ضروری است. یکی از موادی که برای بهبود مقاومت تر کاغذ استفاده می‌شود پلی‌آمیدوآمین اپی‌کلروهیدرین[1](PAE) است. به‌منظور ارائه مقاومت‌تر، رزین PAE باید در سطح الیاف کاغذ حفظ شود. مکانیسم اصلی این ماندگاری جاذبه یونی بین گروه‌های کربوکسیل آنیونی در سطح الیاف و گروه‌های کاتیونی آزتیدینیوم[2]از رزین PAE است. پس از حفظ رزین PAE بر روی الیاف و تحکیم الیاف درون شبکه تر در بخش توری ماشین کاغذ، رزین‌ها مقاومت تر کاغذ را از طریق مکانیسم اتصال عرضی همگن و یا اتصال عرضی دوتایی به وجود می‌آورند [۲].



شکل ۱-تیمار کاغذ با PAE در طی اتصال عرضی همگن و دوتایی [۳]

1-Polyamideamine epichlorohydrin
2-Azetidinium

تحقیقات دیگر پژوهشگران نشان داده است که استفاده از کربوکسی متیل سلولز(CMC) در کنارPAE سبب تشکیل یک کمپلکس پلی‌الکترولیتی در سوسپانسیون خمیرکاغذ می‌شود که عاملی برای افزایش بیشتر مقاومت تر کاغذ نسبت به حالتی است که از PAE به‌صورت تنهایی استفاده‌شده است [۴]. کربوکسی متیل سلولز ابتدا در آلمان کشف شد و سپس در آمریکا و پس‌ازآن در سایر کشورهای غربی گسترش یافت. این ماده به دو صورت صنعتی و غذایی استفاده می‌شود [۵].

کربوکسی متیل سلولز

اصلی‌ترین واکنش شیمیایی در تولید محصول کربوکسی متیل سلولز واکنش قلیایی نمودن سلولز با قلیا برای تولید سلولز قلیایی، سپس واکنش اتری نمودن سلولز قلیایی با منو کلرو استیک اسید است[۵].

استفاده از کربوکسی متیل سلولز در ساخت کاغذ سبب می‌شود پیوندهای ضعیف بین فیبریل‌های به هم متصل شده شکسته شود و پایداری الکترواستاتیکی در فیبریل‌ها ایجاد گردد. درواقع این مکانیسم سبب پراکنده‌تر شدن فیبریل‌ها در سطح الیاف شده درنتیجه سبب افزایش سطح اتصال بین الیاف می‌شود[۶]. از طرفی استفاده از کربوکسی متیل سلولز سبب یکنواختی سوسپانسیون خمیرکاغذ و بهبود عملکرد PAE می‌شود. علت آن نیز می‌تواند تشکیل کمپلکس بین پلیمرهای آنیونیCMCو کاتیونی PAE موجود در سوسپانسیون و افزایش جذب و ماندگاری مواد افزوده‌شده در سطح الیاف باشد[۷،۸]. در این تحقیق امکان استفاده از مواد دیگر مانند نانوالیاف سلولزی[۴](CNF)، برای افزایش شاخص مقاومت تر ضمن استفاده محدود PAE و همچنین مقایسه‌ای بین عملکرد این دو ماده در کنار استفاده از PAE نیز موردبررسی قرار گرفته است. افزودن CNF و CMC همراه PAE باعث بهبود در شاخص مقاومت کششی‌تر کاغذ می‌شود که دلیل آن می‌تواند افزایش پیوندهای بین الیاف باشد به‌طوری‌که CNF مشابه CMC موجب افزایش جذب PAE و درنهایت بهبود بیشتر مقاومت کششی تر کاغذ می‌شود[۹،۱۰].

در این تحقیق تلاش می‌شود با افزودن CMC و CNF ماندگاری و واکنش‌پذیری الیاف با PAE افزایش یابد که درنهایت موجب افزایش مقاومت تر کاغذ شود. درنهایت مقادیر بهینه هریک از این مواد تعیین شده است. لازم به ذکر است به دلیل مشکلاتی که استفاده بیشتر PAE در ساخت کاغذ به وجود می‌آورد [۱۳،۱۴] در این تحقیق امکان استفاده از مواد کمکی مانند CMC و CNF برای افزایش بیشتر این شاخص ضمن استفاده محدود PAE نیز موردبررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

در این بررسی PAE به‌عنوان عامل مقاومت تر و CMC و CNF به‌عنوان یکنواخت کننده سوسپانسیون، افزاینده اتصالات بین لیفی و بهبود مقاومت تر کاغذ استفاده شد. در این تحقیق، خمیرکاغذ رنگ‌بری شده باگاس از کارخانه کاغذ پارس تهیه گردید. درجه روانی خمیرکاغذ مذکور ۴۴۰ میلی‌لیتر بود. نانوالیاف سلولزی تهیه‌شده به‌روش سوپر آسیاب[۵]از آلفاسلولز سوزنی‌برگان از شرکت تعاونی دانش‌بنیان نانو نوین بسپار تهیه شد. همچنین بسپارPAE با غلظت ۱۲/۵ درصد از شرکت محصولات کاغذی لطیف واقع در کرج تهیه شد. CMC مورداستفاده در این تحقیق از شرکت کره‌ای بانام تجاری دوکسان[۶]تهیه شد. سوسپانسیون CNF و CMC به ترتیب با غلظت ۰/۳ و ۰/۵ درصد از ماده اولیه که به ترتیب به‌صورت ژل و پودر سفیدرنگ بودند ضمن رقیق‌سازی با آب مقطر ساخته شد و در طول زمان استفاده با کمک مگنت در حال چرخش به‌صورت ملایم بود.

برای تهیه کاغذهای ترکیبی با افزودنی‌های مختلف ابتدا بسپار PAE، سپس CMC و درنهایت CNF به سوسپانسیون اضافه شد. بسیار متداول است که ابتدا پلی الکترولیت با جرم بالا به خمیرکاغذ رقیق اضافه شود و پس از اتصال به سطوح الیاف و تشکیل حلقه‌ها و دم‌های انتهایی مورد برش هیدرودینامیکی قرار گیرد سپس ذرات آنیونی ریز به سیستم افزوده شود [۱۵]. به این منظور، ابتدا PAE با خلوص ۱۲/۵ درصد به سوسپانسیون اضافه و

3-Carboxymethyl cellulose
4-Cellulosic nanofibers

5- Super Grinder
6- DUKSAN

به مدت ۴ دقیقه با دستگاه همزن با ۲۰۰۰ دور در دقیقه هم زده شد. سپس سوسپانسیون تهیه‌شده از CMC (با غلظت ۰/۵ درصد) به سوسپانسیون اضافه شد و به مدت ۳ دقیقه با همان دور قبلی هم زده شد. درنهایت سوسپانسیون CNF (با درصد خشکی ۰/۳) که از قبل آماده شده بود، به مقدار لازم به سوسپانسیون خمیرکاغذ اضافه شد و به مدت ۳ دقیقه دیگر سوسپانسیون حاصل (با همان دور) هم زده شد. در ادامه مخلوط در داخل محفظه سیستم ساخت کاغذ دست‌ساز ریخته شد تا کاغذهای ۱۲۰gr/m2 ساخته شوند.

کلیه‌ی آزمایش‌ها طبق استانداردهای زیر از آیین‌نامه‌ی Tappi انجام شد.

ساخت کاغذهای دست‌ساز طبق استاندارد T 205 sp-02

درجه روانی خمیرکاغذ طبق استاندارد T 227 om-04

ضخامت طبق استاندارد T411 om-05

گراماژ طبق استاندارد T410 om-02

همچنین برای اندازه‌گیری آزمون کشش تر به روش اوبوکاتا و همکاران (۲۰۰۷) ابتدا کاغذهای دست‌ساز به مدت ۱۰ دقیقه در آب مقطر ۲۵ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند و سپس آزمون کشش روی نمونه‌های کاغذ دست‌ساز صورت گرفت [۱۲].

برای ارزیابی مقاومت تر در این تحقیق پس از انجام پیش تیمارهای اولیه از PAE در پنج سطح (۰،۱،۲،۳،۴ درصد)، CMC در سه سطح (۰،۱،۲ درصد) و CNF در دو سطح (۰،۳ درصد) (همگی بر مبنای وزن خشک الیاف) هرکدام در ۶ تکرار کاغذ در مقیاس آزمایشگاهی ساخته شد (جدول ۱). توضیح اینکه با توجه به نتایج Braga و همکاران (۲۰۰۹)، مصرف PAE برای کاغذهای مختلف متفاوت است. مصرف حدود ۱ الی ۱/۵ درصد ویژه کنترل پارگی‌های هنگام چاپ در اثر خیس شدن با جوهر و موارد مشابه است و برای تأمین مقاومت تر نرمال رزین بین ۲ تا ۸ درصد استفاده می‌شود.

جدول ۱- تیمارهای برگزیده برای آزمون مقاومت تر

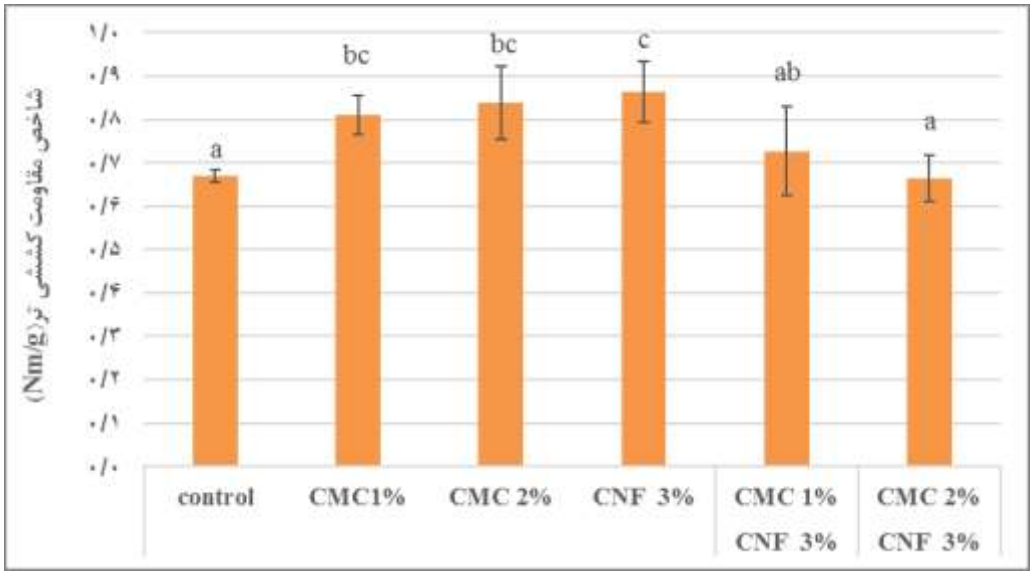
نوع ماده افزودنی	سطوح تیمار (درصد مواد افزودنی)				
PAE	۰	۱	۲	۳	۴
CMC	۰	۱	۲		
CNF	۰	۳			

نتایج و بحث

شاخص مقاومت کششی تر کاغذهای دست‌ساز حاوی PAE، CNF و CMC

معمولاً شاخص مقاومت کششی تر خمیرکاغذ با افزودن PAE به خمیرکاغذ افزایش پیدا می‌کند. در این تحقیق به‌منظور افزایش شاخص مقاومت کششی تر کاغذ از ۳۰ تیمار با افزودنی‌های CNF، PAE و CMC در سطوح مختلف استفاده شد. برای بررسی آماری شاخص مقاومت کششی تر کل تیمارها در ۵ گروه مجزا موردبررسی قرار گرفت. در گروه اول ۵ تیمار و نمونه شاهد موردبررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل ۲، گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن CNF و CMC را به‌صورت جداگانه و ترکیبی در سه گروه مجزا (a,b,c) قرار داده است که دلالت بر اختلاف معنی‌دار تغییرات این شاخص در تیمارهای موردبررسی دارد. بر طبق این نتایج، استفاده از ۳ درصد CNF نسبت به کاغذ شاهد حاوی ۱۰۰ درصد خمیر شیمیایی باگاس، شاخص مقاومت کششی تر به میزان ۲۸/۵ درصد افزایش یافته است. این میزان افزایش برای تیمارهای حاوی ۱ و ۲ درصد CMC به ترتیب ۲۱ و ۲۵ درصد به دست آمد که ناشی از افزایش سطح ویژه و سطح پیوند نانو ذرات و افزایش مقاومت ورق کاغذ پس از خشک شدن باشد که پس از تر شدن مجدد مقاومت خود را نسبت به نمونه شاهد بیشتر حفظ کرده است... درصورتی‌که با استفاده ترکیبی از CMC و CNF نسبت به نمونه شاهد اختلاف معنی‌داری مشاهده نشد که علت آن می‌تواند ناشی از افزایش زیاد بار آنیونی و کاهش سهم الیاف در خمیرکاغذ باشد. به‌طورکلی می‌توان گفت با توجه به نتایج به‌دست‌آمده بهترین تیمار این بخش نسبت به شاهد تنها

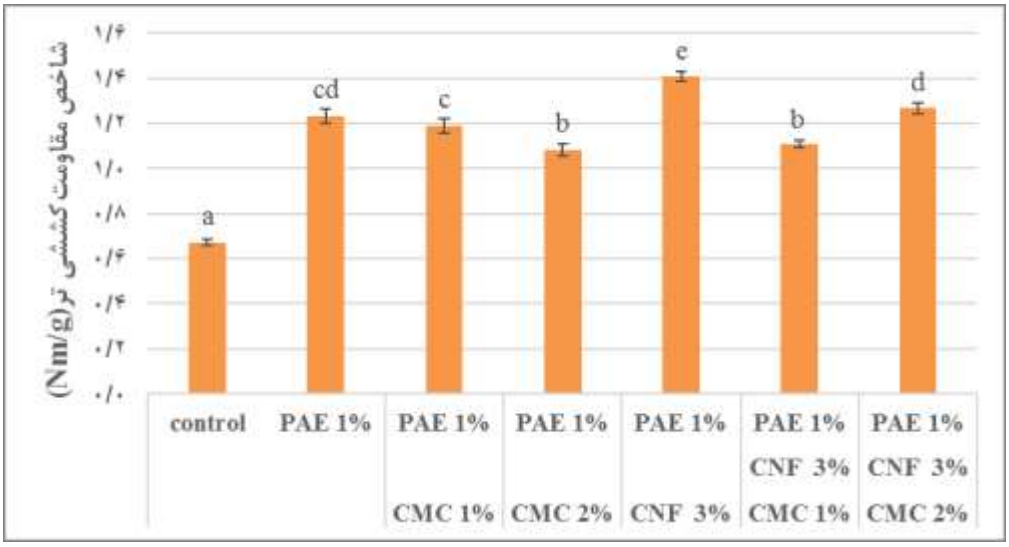
۲۸/۵ درصد افزایش مقاومت کشش تر ایجاد کرده است که تنها ۲ درصد از مقاومت خشک کاغذ شاهد (مقدار شاخص مقاومت کشش خشک ۳۹/۵ نیوتن متر بر گرم اندازه‌گیری شده است) را حفظ کرده که قابل‌توجهی نیست؛ بنابراین استفاده از PAE در کنار CMC و هم-چنین CNF به‌عنوان مواد کمکی، شاخص مقاومت کشش تر خمیرکاغذ را نسبت به حالتی که از PAE به‌تنهایی در ساختار کاغذ استفاده‌شده باشد، افزایش می‌دهد.



شکل ۲- تأثیر اختلاط CMC و CNF با خمیرکاغذ شیمیایی باگاس بر شاخص مقاومت کششی تر

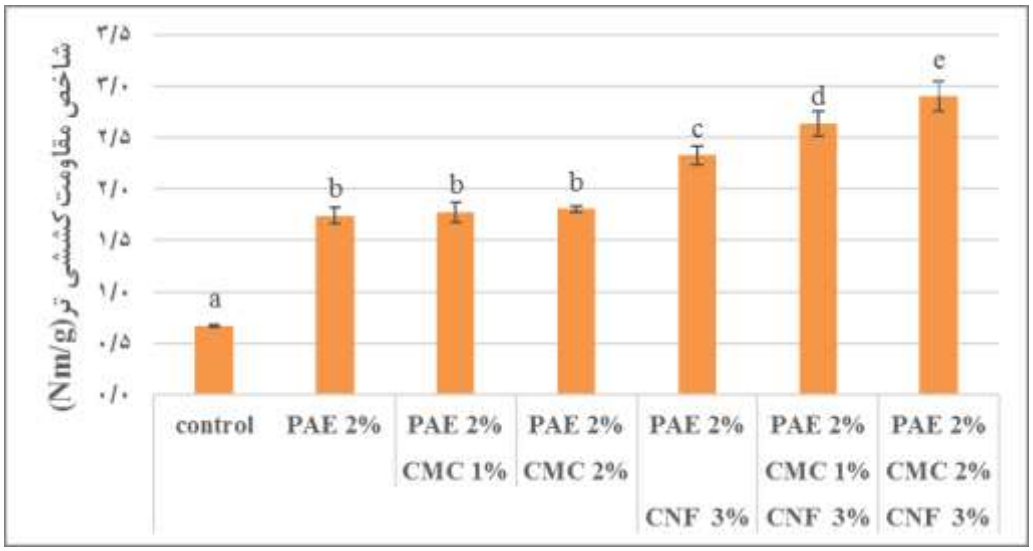
در گروه دوم، ۶ تیمار همراه نمونه شاهد موردبررسی قرار گرفتند. با توجه به شکل ۳، گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن PAE، CMC و CNF را به‌صورت جداگانه و ترکیبی در ۵ گروه مجزا (a,b,c,d,e) قرار داده است، که دلالت بر اختلاف معنی‌دار تغییرات این شاخص در تیمارهای موردبررسی دارد. طبق این نتایج، به نظر می‌رسد استفاده از ۱ درصد PAE نسبت به کاغذ شاهد حاوی ۱۰۰ درصد خمیر شیمیایی باگاس، شاخص مقاومت کششی تر به میزان ۸۳/۵ درصد افزایش یافته است. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده استفاده از ۳ درصد CNF و ۱ درصد PAE به‌صورت ترکیبی نسبت به حالتی که ۱ درصد PAE به‌صورت مجزا در ساخت کاغذ استفاده‌شده ۱۴/۵ درصد بیشتر رشد داشته است که این رشد نسبت به نمونه حاوی ۱۰۰ درصد خمیر باگاس رشدی معادل ۱۱۰ درصد داشته است. ابوکاتا و ایسوگای[1] در سال ۲۰۰۷ بهبود مقاومت کششی‌تر ورقه‌های کاغذ از الیاف سلولزی تیمار شده در محلول PAE به مدت ۱۰ ثانیه را به دلیل تشکیل پیوند کووالانسی گروه ازتیدینیوم از PAE و گروه کربوکسیل از الیاف سلولزی گزارش داده-اند [۱۲]. به‌طورکلی از این ۶ تیمار، تیمار استفاده از ۱ درصد PAE و ۳ درصد CNF بیشترین مقاومت کششی تر را داشت.

7- Obokata, isogai



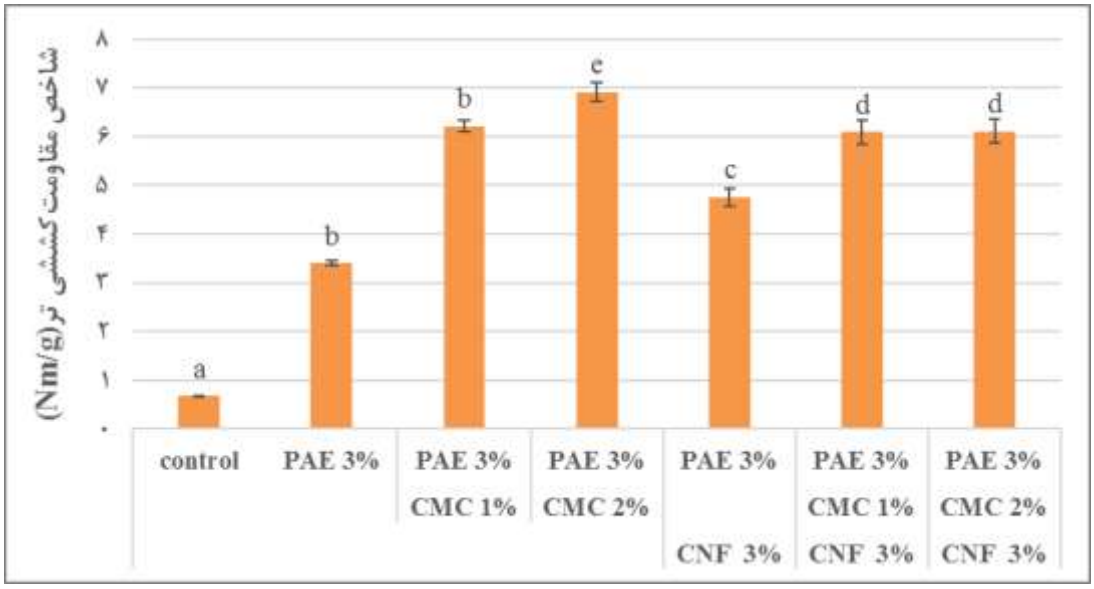
شکل ۳- تأثیر ۱ درصد PAE، ۱ و ۲ درصد CMC و ۳ درصد CNF بر شاخص مقاومت کششی تر

در گروه سوم نیز ۶ تیمار به همراه نمونه شاهد موردبررسی قرار گرفتند، با این تفاوت که این بار تنها سطح PAE به ۲ درصد افزایش پیدا کرده است. با توجه به شکل ۴، گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن PAE،CMC و CNF را به‌صورت جداگانه و ترکیبی در ۵ گروه مجزا (a,b,c,d,e) قرار داده است، که دلالت بر اختلاف معنی‌دار تغییرات این شاخص در تیمارهای موردبررسی دارد. با افزایش PAE به ۲ درصد شاخص مقاومت کششی تر نسبت به ۱ درصد PAE رشدی ۴۱ درصدی داشته است. هنگام استفاده از ۳ درصد CNF همراه ۲ درصد PAE شاخص مقاومت کششی تر نسبت به حالتی که ۲ درصد PAE به‌تنهایی استفاده‌شده افزایش ۳۴ درصدی داشته است. با افزودن CMC در دو سطح ۱ و ۲ درصد به‌عنوان ماده کمکی همراه PAE، در شاخص مقاومت کششی تر بهبود معنی‌داری مشاهده نشده است. با توجه به نتایج به‌دست‌آمده به نظر می‌رسد در سطوح ۱ و ۲ درصد PAE، CMC به‌عنوان یک ماده افزودنی کمکی کارایی لازم را نداشته است، درحالی‌که انتظار می‌رفت با افزودن CMC به خمیرکاغذ حاوی PAE شاخص مقاومت کششی رشد قابل‌توجهی داشته باشد. به این دلیل که افزودن CMC همراه PAE به دلیل افزایش پیوندهای بین الیاف باعث بهبود در شاخص مقاومت کششی‌تر کاغذ می‌شود [۱۰،۱۲].



شکل ۴- تأثیر ۲ درصد PAE، ۱ و ۲ درصد CMC و ۳ درصد CNF بر شاخص مقاومت کششی تر

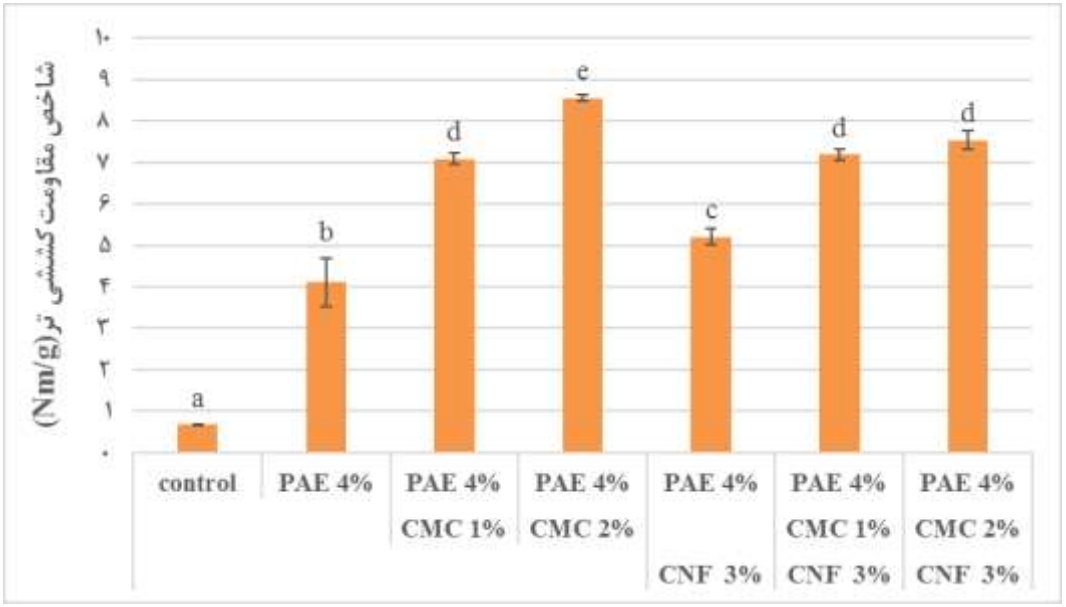
در گروه چهارم ۶ تیمار همراه نمونه شاهد موردبررسی قرار گرفتند، با این تفاوت که این بار تنها سطح PAE به ۳ درصد افزایش پیدا کرده است و هم‌چنین شاخص مقاومت کششی تر با شاخص مقاومت کششی خشک که معادل ۳۹/۵ نیوتن متر برگرم است مقایسه شده است. با توجه به شکل ۵، گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن PAE،CMC و CNF را به‌صورت جداگانه و ترکیبی در ۵ گروه مجزا (a,b,c,d,e) قرار داده است که دلالت بر اختلاف معنی‌دار تغییرات این شاخص در تیمارهای موردبررسی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به نظر می‌رسد با افزایش PAE به سطح ۳ درصد شاخص مقاومت کششی تر نسبت به نمونه شاهد رشد چشم‌گیری معادل ۵ برابر داشته است که معادل ۸/۲ درصد مقاومت کششی حالت خشک است. درصورتی‌که کاغذ شاهد، تنها ۱/۷ درصد از مقاومت کششی در حالت خشک را حفظ می‌کند. افزودن به ترتیب ۱ و ۲ درصد CMC سوسپانسیون دارای ۳ درصد PAE به ترتیب سبب حفظ ۱۶ و ۱۸ درصد از مقاومت آن در حالت خشک می‌شود. در صورت استفاده از ۳ درصد PAE و ۳ درصد CNF شاخص مقاومت کششی تر نسبت به حالتی که ۳ درصد PAE به‌تنهایی استفاده شده است رشد معنی‌داری معادل ۴۰ درصد داشته است که این رشد نسبت به شاخص مقاومت خشک (۳۹/۵ نیوتن متر بر گرم) معادل ۱۲ درصد است. به عبارتی در صورت استفاده از ترکیب ۳ درصد PAE و ۳ درصد CNF کاغذ حاصل در حالت تر تنها قادر به حفظ ۱۲ درصد از مقاومت آن در حالت خشک است. با مقایسه بین CNF و CMC به نظر می‌رسد که CMC ماده کمکی مناسب‌تری برای استفاده همراه PAE برای افزایش مقاومت‌تر کاغذ با غلظت‌های موجود است. نتایج نشان می‌دهد که افزودن CNF همراه PAE باعث بهبود در شاخص مقاومت کششی‌تر کاغذ می‌شود که دلیل آن می‌تواند افزایش پیوندهای بین الیاف باشد به‌طوری‌که CNF مشابه CMC موجب افزایش جذب PAE و درنهایت بهبود بیشتر مقاومت کششی تر کاغذ می‌شود [۱۰،۱۲]. نتایج نشان داده است استفاده از CMC سبب یکنواختی سوسپانسیون خمیرکاغذ و پراکندگی اجزاء (برعکس کلوخه شدن) درنتیجه بهبود عملکرد PAE می‌شود. علت این بهبود نیز می‌تواند تشکیل کمپلکس بین بسپارهای آنیونی CMC و کاتیونی PAE موجود در سوسپانسیون و درنتیجه افزایش جذب و ماندگاری مواد افزوده‌شده در سطح الیاف و نرمه‌ها در ورقه باشد [۱۴].



شکل ۵- تأثیر ۳ درصد PAE، ۱ و ۲ درصد CMC و ۳ درصد CNF بر شاخص مقاومت کششی تر

در گروه پنجم نیز ۶ تیمار همراه نمونه شاهد موردبررسی قرار گرفتند، با این تفاوت که این بار تنها سطح PAE به ۴ درصد افزایش پیدا کرده است و هم‌چنین شاخص مقاومت کششی تر با شاخص

کششی خشک که معادل ۳۹/۵ نیوتن متر بر گرم است مقایسه شده است. با توجه به شکل ۶، گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن CMC،PAE و CNF را به‌صورت جداگانه و ترکیبی در ۶ گروه مجزا (a,b,c,d,e,g) قرار داده است، که دلالت بر اختلاف معنی‌دار تغییرات این شاخص در تیمارهای موردبررسی دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به نظر می‌رسد با افزایش PAE به سطح ۴ درصد شاخص مقاومت کششی تر نسبت به نمونه شاهد (۰/۷ نیوتن متر بر گرم) رشد چشم‌گیری معادل ۶/۷ برابر داشته است که معادل ۱۱/۵ درصد مقاومت کششی حالت خشک است. درصورتی‌که کاغذ حاصل دارای هیچ ماده افزودنی مقاومت‌تری نباشد تنها ۱/۷ درصد از مقاومت آن در حالت خشک را حفظ می‌کند. افزودن به ترتیب ۱ و ۲ درصد CMC سوسپانسیون دارای ۴ درصد PAE به ترتیب سبب حفظ ۱۸ و ۲۲ درصد از مقاومت آن در حالت خشک می‌شود که یک ترکیب ایده آل جهت بالابردن مقاومت کششی تر است ولی استفاده از مقادیر زیاد PAE (۴ درصد) چسبندگی ایجاد کرد؛ بنابراین می‌توان با استفاده از مواد کمکی نظیر CMC و CNF ضمن کاهش استفاده از PAE مشکلات سیستمی نظیر چسبندگی ناشی از مصرف مقادیر زیاد PAE را کاهش داد. در صورت استفاده از ۴ درصد PAE و ۳ درصد CNF شاخص مقاومت کششی تر نسبت به حالتی که ۴ درصد PAE به‌تنهایی استفاده شده است رشد معنی‌داری معادل ۱۸ درصد داشته است که این رشد نسبت به شاخص مقاومت خشک معادل ۱۳ درصد است. به عبارتی در صورت استفاده از ترکیب ۴ درصد PAE و ۳ درصد CNF کاغذ حاصل در حالت تر تنها قادر به حفظ ۱۳ درصد از مقاومت آن در حالت خشک است. با مقایسه بین CNF و CMC به نظر می‌رسد که CMC ماده کمکی مناسب‌تری جهت کاربرد با PAE در غلظت‌های موردنظر است، به‌علاوه CNF امروزه ماده گران‌تری نسبت به CMC است.

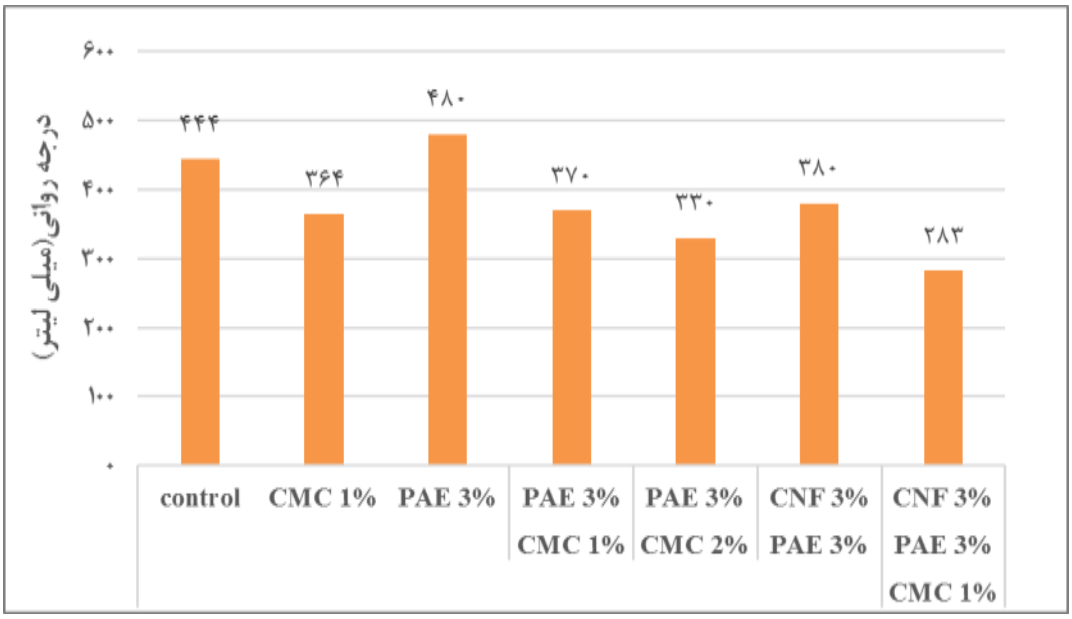


شکل ۶- تأثیر ۴ درصد PAE، ۱ و ۲ درصد CMC و ۳ درصد CNF بر شاخص مقاومت کششی تر

اثر PAE، CNF و CMC بر درجه روانی کاغذ

با افزودن CMC و CNF به خمیرکاغذ زهکشی کم می‌شود و درجه روانی نیز کاهش می‌یابد. ذرات ریز CNF و CMC زهکشی را سخت‌تر کردند درنتیجه درجه روانی کاهش یافت. PAE ذرات را به هم می‌چسباند سبب ایجاد کلوخه می‌شود درنتیجه زهکشی آسان‌تر می‌شود و درجه روانی افزایش می‌یابد. ازآنجاکه صنعت به دنبال افزایش سرعت تولید با افزایش سرعت آبگیری از سوسپانسیون خمیرکاغذ بر روی توری کاغذسازی است لذا پیشنهاد می‌شود از ترکیب یک درصد CMC و سه درصد PAE در ساخت کاغذ استفاده شود چراکه علاوه بر افت اندک درجه روانی نسبت به نمونه شاهد، مقاومت‌تر مطلوبی نیز ایجاد

کرده است. استفاده از مقادیر زیاد PAE همراه CMC و CNF سبب افت شدید درجه روانی می‌شود. از طرفی با توجه به نتایج به‌دست‌آمده (شکل ۷) مشخص شد که CNF در مقایسه با CMC موجب افت بیشتر درجه روانی شده است.



شکل ۷- تأثیر اختلاط ۳ درصد PAE، ۱ و ۲ درصدCMC و ۳ درصد CNF با خمیرکاغذ شیمیایی باگاس بربر درجه روانی خمیرکاغذ

نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که استفاده بیشتر از ۱/۵ درصد PAE (بر مبنای وزن خشک الیاف) می‌تواند موجب چسبندگی و یا عدم جذب مناسب به سطح الیاف سلولزی شود. در این صورت برای جذب بیشتر آن می‌توان از افزودنی‌های آنیونی بهره گرفت. در تحقیق حاضر با استفاده از CMC و CNF مشاهده شد که قابلیت جذب PAE در خمیرکاغذ باگاس رنگبری شده کارخانه پارس تا ۳٪ امکان‌پذیر بوده و موجب افزایش مقاومت به کشش تر قابل‌توجهی می‌شود ولی در ۴ درصد با بروز چسبندگی با مشکلات جدی مواجه گردید. به‌طورکلی در این تحقیق با توجه به مقادیر به‌دست‌آمده، ترکیب ۴ درصد PAE و ۲ درصد CMC بیشترین درصد افزایش شاخص مقاومت کششی تر را داشته است ولی به دلیل چسبندگی ناشی از مقدار زیاد PAE این ترکیب توصیه نمی‌شود. ترکیب ۳ درصد PAE و ۲ درصد CMC باعث حفظ ۱۸ درصدی مقاومت‌تر نسبت به حالت خشک آن (۳۹/۵ نیوتن متر بر گرم) شده است ضمن اینکه چسبندگی ناشی از PAE بر روی توری و داخل مخزن کاغذساز در این سطح مشاهده نشده است بنابراین می‌تواند مناسب‌ترین ترکیب برای ارائه به صنعت باشد. با این‌وجود استفاده از ۱ درصد CMC به‌جای ۲ درصد آن با توجه به اختلاف جزئی در حفظ مقاومت تر (۱۶ درصد به‌جای ۱۸ درصد) می‌تواند ترکیب منتخبی باشد، چراکه افت کمتری از درجه روانی را نسبت به حالت قبل ایجاد می‌کند (شکل ۷). در مقایسه اثرات متقابل مثبت بین استفاده ترکیبی PAE با CNF و CMC نتایج گواه این است که اثرات متقابل مثبت بین PAE با CMC در صورت استفاده از PAE با درصدهای متفاوت، همواره بیشتر از اثرات متقابل مثبت بین استفاده ترکیبی PAE با ۳ درصد CNF در بهبود مقاومت‌تر کاغذ است. با توجه به مصرف خمیرکاغذ باگاس رنگبری شده و دستیابی به مقاومت تر مطلوب می‌توان برای استفاده در ساخت لیوان کاغذی توصیه کرد.

منابع

[1] Smook, Gary A.., 1934, Translated by Seyyed Ahmad Mirshokraei., 2003, Pulp and Paper Technology, Aeej, Second Part. (In Persian).

[2] Crisp, M.T., Riehle, R.J., 2009. Wet Strengthening of Paper in Neutral pH Papermaking Conditions, in: Thorn, I., Au, C.O. (Eds.), Applications of Wet-End Paper Chemistry. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 147-169.

[3] Braga, D., Kramer, G., Pelzer, R. and Halko, M., 2009. Recent Developments in Wet Strength Chemistry Targeting High Performance and Ambitious Environmental Goals, Professional .Papermaking, 3-4: 30-34.

[4] Gernandt, R., Wågberg, L., Gärdlund, L., Dautzenberg, H., 2003. Polyelectrolyte Complexes for Surface Modification of Wood Fibres: I. Preparation and Characterisation of Complexes for Dry and Wet Strength Improvement of Paper. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 213, 15-25.

[5] Hasanoğrul., Nurhan, A., 2003. Production of Carboxymethyl Cellulose from Sugar Beet Pulp Cellulose and Rheological Behaviour of Carboxymethyl Cellulose. Carbohydrate Polymers, 54 (1): 73-82.

[6] Mitikka-Eklund, M., Halttunen, M., Melander, M., Ruuttunen, K. and Vuorinen, T., 1999. Fibre engineering. 10th international symposium on wood and pulping chemistry, 1: 423-439.

[7] Blomstedt, M., 2007. Modification of Cellulosic Fibers by Carboxymethyl Cellulose: Effects on Fiber and Sheet Properties. Helsinki University of Technology, Helsinki, Picaset, Finland, Oy, 90 p.

[8] Behzadi, F, M., Sepidayedam, C., Jahan Latibari, A., Khaki Firouz, A., 1392. A Study of the Dual-Resistivity System for Flexible Paper Healthcare from Becker. Journal of Paper and Paper Research, 28(3): 451-452.(In persian).

[9] Xhanari, K., Syverud, K. and Stenius, P., 2011. Emulsions Stabilized By Microfibrillated Cellulose: The Effect of Hydrophobization, Concentration. Dispersion Science and Technology, 32:447-452.

[10] Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å. Naderi, A., Lindström, T., 2013. Production of Microfibrillated Cellulose from Unbleached Kraft Pulp of Kenaf and Scotch Pine and Its Effect on the Properties of Hardwood Kraft: Microfibrillated Cellulose Paper. Cellulose, 20, 2559-2567.

[11] Siqueira, E.J., Salon, M.-C.B., Belgacem, M.N., Mauret, E., 2015. Carboxymethylcellulose (CMC) as a model compound of cellulose fibers and polyamideamine epichlorohydrin (PAE)–CMC interactions as a model of PAE–fibers interactions of PAE-based wet strength papers. Journal of Applied Polymer Science, 132: 1-10.

[12] Obokata, t. and isogai, a.,2007. the mechanism of wet-strength developmentof cellulose sheets prepared with polyamideamine–epichlorohydrin (pae)resin. colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects, 302: 525–531.

[13] Pelton, R., Ren, P., Liu, J. and Mijolovic, D., 2011. Polyvinylamine-graft-TEMPO adsorbs onto, oxidizes, and covalently bonds to wet cellulose. Biomacromolecules,12: 942– 948.

[14] Pourmosa, S.and Yadollahi, R. Optimization of Polymerization of the Effect of Epichloride Resin of Chlorohedrin on the Production of Paper Products with Ink Desiccated Application of Permanent and Carboxymethyl Cellulose. Scientific Journal of Paper and Paper Research, 28(3): 497- 489.(In persian).

[15] Jahan Latibari, A., Khosravani, A., Nabavi, S.M.H., Micro. and Nanoparticles in Papermaking, AEEIZH press, By Papermaking Additive Committee, Editted by Roddrigues, 201 p, (In Persian).

Improving wet tensile strength of paper glass using PAE, CNF and CMC

Abstract

Today, with the introduction of new additives and nanostructures, investigations have been widely focused on improving paper properties while decreasing costs. One of the paper wet strengths is Polyamideamine Epichlorohydrin (PAE) that using high amounts of it is costly and may cause some systemic problems such as adhesion. In order to reduce the consumption of this material and improve bagasse paper wet strength, cellulosic nanofibers (CNF) and carboxymethyl cellulose (CMC) were used and the best treatments with the highest wet strength introduced. To measure paper wet strength, first, handsheets were immersed in 25ºC distillated water for 10 minutes, then tensile tests done. In this study, 30 treatments were evaluated including separate and combined addition of CNF, CMC and PAE. Results showed adding these materials separately has lower influence on wet tensile strength, while adding CNF and CMC together with PAE significantly improved wet tensile strength of handsheets. One of the best treatments with higher wet tensile index was the combination of 3% PAE and 2% CMC, which kept 18% of dry tensile index of paper in wet state, while no sign of adhesion of materials on paper handsheet maker screen and cylinder was observed. In addition, the combination of 3% PAE and 1% CMC kept 16% of dry tensile index of paper in wet state. This treatment decreased suspension freeness less than the former one. Thus, it is introduced as the best treatment which increases wet tensile strength.

Keywords: CMC, CNF, PAE, paper making, paper wet strength.

M. Khalilian Shalamzari[1*]
M.H. Moradian[2]
P. Rezayati Charani[3]

[1] M.Sc. graduated, Department of wood and paper science and technology, Behbahan Khatam al Anbia university of Technology, Behbahan, Iran

[2] Assistant prof., Behbahan Khatam Alanbia university of technology, Behbahan, Iran

[3] Assistant prof., Behbahan Khatam Alanbia university of technology, Behbahan, Iran

Corresponding author:
meysam.t93@gmail.com

Received: 2017/08/26
Accepted: 2017/11/21