

بهبود مقاومت لایه تر و خشک کاغذ حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی با استفاده از پلی آمید پلی کلروهیدرین و نانوالیاف سلولزی در مقایسه با خمیر کاغذ کرافت الیاف بلند وارداتی

چکیده

مقاومت کششی لایه تر کاغذ هنگام تولید در تناوب پارگی و قابلیت حرکت آن در ماشین کاغذ تأثیر دارد. در این پژوهش، امکان استفاده از نانوالیاف سلولزی (NFC) و پلی آمید پلی کلروهیدرین (PAE) در مقایسه با خمیر کاغذ کرافت الیاف بلند وارداتی (LF) برای بهبود خواص استحکامی لایه تر و ورق خشک کاغذهای دست ساز حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP) مورد بررسی قرار گرفت. خواص استحکامی لایه تر کاغذهای هرگز خشک نشده با ۳۵ درصد خشکی و کاغذهای هوا - خشک، از طریق آماده سازی سوسپانسیون خمیر کاغذ با افزودن ۰ و ۲۰ درصد کربنات کلسیم رسوبی، NFC (در ۲ سطح ۲ و ۳ درصد)، PAE (در ۳ سطح ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد) و ۲۰ درصد LF مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین اثر تیمارهای حرارتی بر لایه تر کاغذهای حاوی ۳ درصد NFC و ۰/۷ درصد PAE در دماهای ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد افزودن NFC همراه PAE باعث بهبود در ویژگی های استحکامی لایه تر و ورق خشک کاغذها می شود. در مورد لایه تر کاغذهای با ۳۵ درصد خشکی، تیمار مربوط به افزودن ۳ درصد NFC همراه ۱ درصد PAE انرژی جذب کششی (TEA) را ۸۵ درصد افزایش داد اگرچه این مقدار در حد تأثیر استفاده از ۲۰ درصد LF نبود (۱۱۷ درصد). در مورد کاغذهای هوا خشک، تیمار مربوط به افزودن ۳ درصد NFC و ۱ درصد PAE انرژی جذب کششی و مقاومت کششی کاغذ را در مقایسه با تیمار ۲۰ درصد LF به ترتیب ۳۵ درصد و ۱۸ درصد بیشتر بهبود داد. در اثر تیمارهای حرارتی کاغذهای حاصل از خمیر کاغذ حاوی ۳ درصد NFC و ۰/۷ درصد PAE، مقاومت کششی کاغذهای خشک شده در دماهای ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس نسبت به کاغذ بدون تیمار حرارتی به ترتیب ۲۲ و ۲۲/۵ درصد افزایش یافت. به طور کلی با توجه به افزایش عملکرد مثبت استفاده از NFC به همراه PAE با اعمال تیمارهای حرارتی، استفاده توأم از ۳ درصد NFC و ۱ درصد PAE با خمیر کاغذ CMP، قابلیت جایگزینی با ۱۵ درصد LF برای بهبود مقاومت لایه تر و ورق خشک کاغذ حاصل از خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی را می تواند داشته باشد.

واژگان کلیدی: انرژی جذب کششی (TEA)، استحکام لایه تر و خشک کاغذ، خمیر کاغذ شیمیایی - مکانیکی (CMP)، پلی آمید پلی کلروهیدرین (PAE)، نانوالیاف سلولزی (NFC)

سیده فائقه موسوی^۱

پژمان رضایتی چرانی^{۲*}

محمد هادی مرادیان^۲

قاسم اسدپور ابوتورابی^۳

^۱ دانش آموخته کارشناسی ارشد، گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

^۲ استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

^۳ استادیار گروه مهندسی صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه منابع طبیعی و کشاورزی ساری، ایران

مسئول مکاتبات:

rezayati@bkatu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۳/۲۹

مقدمه

تشکیل شبکه‌ای از مواد، اقدام نمود [۲، ۵، ۶]. رزین‌های مقاومت تر با دو مکانیسم الف- ایجاد شبکه‌ای به هم پیوسته در داخل و اطراف الیاف که از واکنش‌دهی و جذب آب توسط الیاف جلوگیری و پیوندهای هیدروژنی موجود بین الیاف را حفظ می‌کنند و ب- تشکیل پیوندهای کووالانسی جدید و مقاوم به آب بین الیاف که منجر به تشکیل شبکه الیاف می‌شوند به تقویت مقاومت کاغذ در حالت تر کمک می‌کنند [۷] که سرعت واکنش این رزین‌ها وابسته به دما، اسیدیته و مدت‌زمان واکنش است [۸]. اما برای افزایش مقاومت ورق تر کاغذ که هنوز خشک نشده، نمی‌توان از همه رزین‌های متداول جهت افزودن به سوسپانسیون خمیر کاغذ استفاده نمود. زیرا این رزین‌ها ابتدا لازم است در بافت کاغذ تحت گرما بس پاشیده شوند تا اتصالات مقاوم به نفوذ آب ایجاد کنند. به همین دلیل فقط برخی از رزین‌های مقاومت تر این قابلیت را دارند که بدون خشک شدن تحت تیمار گرمایی موجب بهبود مقاومت لایه تر کاغذ هرگز خشک نشده می‌شوند. از بین رزین‌های متداول، به دلیل اینکه اوره فرمالدهید، ملامین فرمالدهید در pH اسیدی حدود ۳/۸ تا ۵ و با غلظت زیاد قابل استفاده هستند، در سوسپانسیون خمیر کاغذ رقیق در ماشین‌های کاغذسازی مدرن امروزی به دلیل استفاده از پرکننده قابل حل در محیط اسیدی قابل توصیه نمی‌باشند اما PAE به دلیل اینکه در pH حدود ۵ تا ۹ در سوسپانسیون رقیق خمیر کاغذ قابل استفاده است بدون هیچ مشکلی قابل توصیه است [۹]. بر همین اساس یکی از مهم‌ترین رزین‌هایی عامل افزایش مقاومت تر در ماشین‌های کاغذسازی مدرن، PAE است که می‌تواند در شرایط قلیایی و خنثی و حتی در آب سرد استفاده شود بدون اینکه موجب کاهش انعطاف‌پذیری کاغذ تولیدی شود [۲، ۹-۱۳]. به منظور ارائه مقاومت تر، 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 آرتیدینیم از رزین PAE است. پس از تثبیت رزین PAE روی الیاف و تحکیم الیاف درون شبکه تر از طریق مکانیزم اتصال عرضی و پیوندهای دوگانه با سطح الیاف استحکامی را فراهم می‌کند که مولکول‌های آب قادر به نفوذ بین این

در فرآیندهای تولید کاغذ، تناوب پارگی‌های ورقه تر معمولاً وابسته به سرعت ماشین کاغذ و استحکام کششی ورق تر کاغذ است [۱]. استحکام کششی ورق تر کاغذ با استفاده از انواع افزودنی‌های مقاومت تر از خانواده بسپارهای طبیعی، مشتقات سلولز و بسپارهای سنتزی مثل اوره فرمالدهید، ملامین فرمالدهید، پلی‌آمین و آمید-اپی کلروهیدرین (PAE)، نشاسته دی آلدهید (DS) و پلی اتیلن‌ایمن (PEI) فراهم می‌شود [۲] که عموماً به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه می‌شوند تا خواص استحکامی کاغذ تر را بهبود دهند. استفاده از افزودنی‌های مذکور معمولاً می‌تواند سبب بهبود محدود خواص استحکامی کاغذ خشک نیز شود [۳]. اما اگر مقاومت تر خیلی زیاد شود، بعدها مشکلات جدی در بازیافت آن بروز خواهد نمود که برای اجتناب از بروز آن‌ها مطالعه فرایند اصلاح مقاومت تر کاغذ ضروری است. معمولاً مقاومت تر کاغذ دو نوع متفاوت است. نوع اول مربوط می‌شود به مقاومت به کشش نوار کاغذ تر هرگز خشک نشده در ماشین کاغذ وقتی تحت کشش قرار می‌گیرد و نوع دوم مربوط می‌شود به توانایی محصول کاغذی برای حفظ مقاومت در صورت خیس شدن کامل با آب. در این تحقیق نوع اول مدنظر است. در حالت معمول، مولکول‌های آب فضای بین الیاف در بافت کاغذ را افزایش می‌دهند، به طوری که استحکام کاغذ ممکن است حداکثر به ۱۰ درصد استحکام کاغذ خشک برسد که ناشی از اصطکاک بین الیاف سلولزی با یکدیگر است [۴]. بهبود استحکام تر در کاغذ فقط با استفاده از رزین‌های ویژه مقاومت تر ایجاد می‌شود که می‌توانند به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه شوند و یا روی سطح کاغذ آهاردهی و یا پوشش‌دهی شوند. این یعنی اینکه طیف وسیعی از رزین‌های مقاومت تر با شرایط کاتیونی، آنیونی و خنثی می‌توانند استفاده شوند. برای بهبود استحکام تر کاغذ لازم است با افزایش تعداد پیوندها یا تقویت و محافظت از پیوندهای موجود یا تشکیل پیوندهای مقاوم در برابر آب یا احاطه الیاف با

¹ Polyamino Polyamide Epichlorohydrin

² Dialdehyde Starch

³ Polyethyleneimine

مورد استفاده از NFC در کاغذسازی یکی از چالش‌هایی که گزارش شده است افزایش زمان آگیری است [۲۷]. گزارش شده است که استفاده از NFC به مقدار ۱ درصد و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی به مقدار ۰/۱ درصد در خمیر کاغذ باکاس برای کاغذسازی در زمان آگیری اثر منفی نخواهد داشت، ولی مقاومت به کشش به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد [۲۸]. از این رو تولید به صرفه کاغذ با روش‌های نوین در صنایع کاغذ کشور برای کاهش یا حذف استفاده از خمیر کاغذ الیاف بلند وارداتی (LF^۳) از کشورهای مختلف امری ضروری است. خمیر کاغذ شیمیایی-مکانیکی (CMP) یکی از تولیدات صنایع خمیر و کاغذ مازندران محسوب می‌شود که با خواص استحکامی و فیزیکی محدود، حسب نیاز ضمن اعمال رنگبری محدود با حفظ لیگنین تا درجه روشنی حدود ۷۰ درصد و افزودن پرکننده‌هایی مثل کربنات کلسیم برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی محصول نهایی برای تأمین برخی از نیازهای محصولات کاغذی مصرفی کشور ایران به‌ویژه کاغذ روزنامه استفاده می‌شود. در واحدهای تولیدی محصولات کاغذی که از خمیر کاغذهای باکیفیت ضعیف استفاده می‌کنند معمولاً برای بهبود مقاومت ورق کاغذ تر در ماشین کاغذ جهت کاهش تعداد پارگی‌های متناوب کاغذ در صورت نیاز به افزایش سرعت ماشین کاغذ که سبب توقف ماشین کاغذ می‌شود و از یک‌سو و از سوی دیگر برای بهبود ویژگی‌های استحکامی محصول نهایی، معمولاً از LF به مقدار ۱۵ تا ۲۰ درصد در سوسپانسیون خمیر کاغذ نهایی استفاده می‌شود که با توجه به نرخ ارز هزینه‌های سنگین در بر دارد. نظر به اینکه، تنها یک تحقیق در مورد استفاده از NFC همراه با PAE به‌طور هم‌زمان بر الیاف خمیر کاغذ برای افزایش استحکام تر گزارش شده است [۲۹] که به بررسی عملکرد رفتاری PAE و NFC هنگام استفاده توأم در خمیر کاغذ کرافت پرداخته است و در داخل کشور نیز هنوز گزارشی در مورد خمیر کاغذ CMP منتشر نشده است. بنابراین در این پژوهش، بررسی امکان بهبود استحکام تر ورق کاغذ حین ساخت با استفاده از PAE همراه NFC مشابه استفاده از LF پرداخته شده است ضمن اینکه اثر دمای خشک کردن ورق کاغذ بر

پیوندها را نخواهند داشت، در نتیجه استحکام تر در بخش توری و پرس ماشین کاغذ ایجاد می‌شود که با افزایش درصد خشکی افزایش می‌یابد [۹، ۱۴-۱۶]. اگرچه این رزین به‌عنوان عامل مقاومت تر دارای ویژگی‌های جذابی برای کاغذسازی است، اما استفاده از آن در مقادیر مصرف زیاد هنگام کاغذسازی، دارای چالش‌هایی هنگام خمیرسازی مجدد کاغذهای تولیدی است که خود موجب تحقیقات گسترده‌ای شده است که در آن پیشنهاد شده است از افزودنی‌های مواد شیمیایی مانند هیپوکلریت سدیم و پر سولفات‌ها در pH حدود ۱۰ و دمای حدود ۷۰ درجه سلسیوس [۱۷]، کلریت سدیم همراه هیدروکسید سدیم و پرسولفات سدیم [۱۸] و هیدروکسید سدیم، اسیدسولفوریک، پرسولفات پتاسیم و پراکسید هیدروژن [۱۹] در خمیرسازی مجدد این نوع کاغذها استفاده شود. نظر به اهمیت مصرف PAE در کاغذسازی برای بهبود مقاومت تر کاغذ هرگز خشک نشده و چالش‌های استفاده مقادیر بیشتر آن در خمیرسازی مجدد، در این تحقیق تأثیر استفاده از آن همراه با نانوالیاف سلولزی (NFC) به‌عنوان یک افزودنی پرترفدار در تحقیقات کاغذسازی [۲۰-۲۲] مورد بررسی قرار گرفته است تا بتوان از طریق استفاده توأم PAE با NFC، ضمن کاهش مصرف PAE به مقاومت تر لازم رسید. دهه‌های اخیر NFC به‌عنوان یکی از جذاب‌ترین مواد نانو ساختار در زمینه‌های مختلف از جمله علوم کاغذسازی مورد توجه محققان قرار گرفته است که از آن برای بهبود ویژگی‌های کاغذ باهدف کاهش هزینه‌ها و دستیابی به خواص مناسب‌تر استفاده می‌شود. مثلاً، Hii و همکاران در سال (۲۰۱۲) NFC را به مقدار ۲/۵ و ۵ درصد با خمیر کاغذ ترمومکانیکی (TMP) رنگبری شده و کربنات کلسیم به‌عنوان پرکننده مخلوط کردند که در خمیر کاغذ حاصل سرعت زهکشی کاهش ولی خواص استحکامی آن بهبود یافت [۲۳]. همچنین، گزارش شده است که استفاده از NFC در ساخت کاغذ دست‌ساز، مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز تر (رطوبت نسبی ۵۰ درصد) و خشک را افزایش می‌دهد، به‌طوری‌که می‌تواند جایگزینی برای پالایش بیشتر باشد [۲۴-۲۶]. در

^۱ Nanofibrillated cellulose^۲ Thermo-mechanical pulp^۳ Imported long fiber pulp

(LF) گونه نراد وارداتی از کشور روسیه (با ویژگی‌های جدول ۱) در مخزن مخلوط‌سازی نمونه برداشته شد. همچنین از LF نیز به صورت سوسپانسیون قبل از مخلوط شدن با CMP به صورت تصادفی نمونه‌برداری انجام گرفت. NFC از خمیر کاغذ سودا باگاس رنگبری شده تولیدی در کارخانه کاغذ پارس به روش مکانیکی با استفاده از فرآیند همگن‌ساز با توزیع ابعاد ۳۸-۴۰ نانومتر توسط شرکت صنعتی توسعه بسپارش نانو سلولز کاسپین تهیه شد (شکل ۱). همچنین بسپار PAE از شرکت کلارینت آلمان خریداری شد.

عملکرد این تیمارها در بهبود مقاومت کاغذ هنگام خشک کردن نیز ارزیابی شده است که می‌تواند روشی نوین برای بررسی رفتار تیمارها هنگام خشک کردن کاغذ باشد.

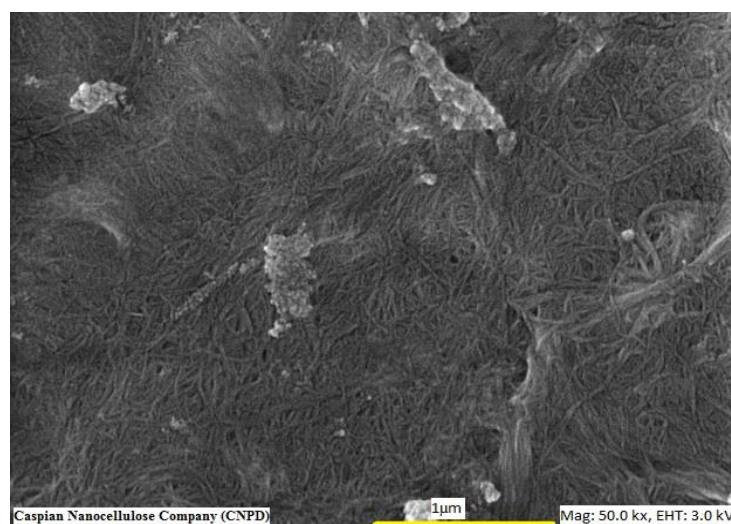
مواد و روش‌ها

مواد

در این تحقیق از خمیر کاغذ CMP صنعتی صنایع چوب و کاغذ مازندران با درجه روانی ۲۸۰ میلی‌لیتر (CSF)، بازده ۸۱ درصد و درجه روشنی ۷۰ درصد استفاده شد که قبل از مخلوط شدن این خمیر کاغذ با خمیر کاغذ برگشتی و خمیر کاغذ کرافت رنگبری نشده

جدول ۱. ویژگی‌های خمیر کاغذ کرافت رنگبری نشده الیاف بلند

شاخص مقاومت کششی (Nm/g)	شاخص مقاومت پارگی (mNm ² /g)	گرمای (g/m ²)	انرژی مصرفی (Wh)	نور پلاشگر (rpm)	درجه روانی (ml)
۹۳/۹	۱۰/۹	۶۲/۶	۲۱۰	۵۴۰۰	۴۹۰



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوالیاف سلولزی حاصل از خمیر رنگبری شده سودا باگاس به روش مکانیکی تهیه شده توسط شرکت توسعه بسپارش نانو سلولز کاسپین

کشش گراماژ کاغذها به جای روال متداول، 120 gr/m^2 انتخاب شد. توضیح اینکه کاغذهای تیمار افزودن ۲ درصد NFC به همراه ۱ درصد PAE به خمیر کاغذ شاهد (حالی ۸۰ درصد خمیر کاغذ CMP و ۲۰ درصد کربنات کلسیم) به علت چسبندگی ورقه تر به توری دستگاه کاغذسازی آزمایشگاهی ساخته نشد و اندازه‌گیری استحکام در مورد آن انجام نشد. برای ساخت کاغذ با خشکی ۳۵ درصد، به جای ۲ مرحله پرس، فقط ۱ مرحله پرس اعمال شد (در این مرحله رطوبت کاغذ تر ۷۰ - ۶۵ درصد بود). شرایط تیمارها در جدول ۲ معرفی شده است. پس از خروج ورقه-ها از پرس و متعادل‌سازی نمونه برای رسیدن به خشکی ۳۵ درصد، سنجش استحکام کششی انجام شد. توضیح اینکه به دلیل کم بودن مقاومت کششی ورق تر، پهنای نمونه‌های آزمون به جای ۱۵ میلی‌متر طبق استانداردهای آیین‌نامه TAPPI، ۲۵ میلی‌متر انتخاب شد و در نهایت بر اساس گراماژ و پهنای اعمال شده نتایج به صورت شاخص تبدیل شد. برای تهیه کاغذ با اعمال تیمار حرارتی- کاغذ مرطوب با خشکی ۳۵ درصد طی یک مرحله پرس ساخته شد و درون آن در دماهای ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه قرار داده شد تا کاملاً خشک شود. خصوصیات خمیر و کاغذ شامل درجه روانی خمیر کاغذ، شاخص‌های مقاومت به پارگی، مقاومت به ترکیدگی و انرژی جذب کششی طبق استانداردهای آیین‌نامه TAPPI تعیین و مورد بررسی قرار گرفت. به منظور مقایسه میانگین‌های مقادیر خواص فیزیکی و مکانیکی کاغذها از آزمون تجزیه واریانس در قالب طرح کاملاً تصادفی استفاده شد. برای مقایسه میانگین‌ها از آزمون دانکن با استفاده از نرم‌افزار SPSS^۱ استفاده شد و با سطح اعتماد ۹۵ درصد مورد ارزیابی قرار گرفت و مقادیر معرفی شده به عنوان خطا بر اساس انحراف معیار آت‌رسیم شده است.

روش‌ها

با توجه به این‌که در صنایع چوب و کاغذ مازندران از پرکننده کربنات کلسیم با ماندگاری ۲۰ درصد در کاغذ نهایی استفاده می‌شود، تیمارهای سوسپانسیون خمیر کاغذ با این مقدار پرکننده انجام شد. طبق تیمارهای گروه اول اثر استفاده از LF، PAE و NFC بر درجه روانی خمیر کاغذ CMP بررسی شد. سپس با تیمارهای گروه دوم اثر افزودن درصد‌های مختلف LF بر بهبود ویژگی‌های کششی تر کاغذ حاصل از خمیر کاغذ CMP بررسی شد. در ادامه تیمارهای گروه سوم به بررسی اثر استفاده از LF، PAE و NFC بر ویژگی‌های کششی تر کاغذ حاصل از خمیر کاغذ CMP اقدام شد. در ادامه تیمارهای منتخب از گروه سوم؛ به‌عنوان تیمارهای گروه چهارم برای بررسی ویژگی‌های استحکامی خشک کاغذ استفاده شد. در نهایت اثر تیمار منتخب برای بررسی اثر حرارت بر بهبود ویژگی‌های استحکامی کاغذ بررسی شد. برای ساخت کاغذهای ترکیبی در این تحقیق، ابتدا سوسپانسیون خمیر کاغذ دارای پرکننده کربنات کلسیم با ۰/۳ درصد خشکی، بدون ماده کمک ماندگاری، با دستگاه همزن با ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۶۰ ثانیه هم زده شد. سپس سوسپانسیون NFC با همان درصد خشکی (۰/۳ درصد) که از قبل آماده شده بود، به مقدار لازم به سوسپانسیون خمیر کاغذ اضافه شد و به مدت ۶۰ ثانیه دیگر سوسپانسیون حاصل (با همان دور) هم زده شد. در ادامه PAE با غلظت ۱۲ درصد به سوسپانسیون اضافه و به مدت ۶۰ ثانیه دیگر با همان دور همزده شد و سپس مخلوط حاصل در داخل محفظه سیستم ساخت کاغذ دست‌ساز ریخته شد تا کاغذها طبق استاندارد TAPPI شماره T 205 sp-02 ساخته شوند. البته به علت نیاز به سنجش استحکام تر کاغذ و محدودیت حساسیت دستگاه سنجش مقاومت به

^۱Statistical package for social science

^۲Standard Deviation

جدول ۲. شرایط تیمارها در ارزیابی اثر درجه روانی، درصد LF، استفاده از PAE و NFC در مقایسه با L بر استحکام لایه تر و ورق خشک کاغذ

ردیف	گروه تیمار*	CMP(%)	CaCO ₃ (%)	PAE(%)	NFC(%)	LF(%)
۱	۱، ۲ و ۴	۱۰۰	۰	۰	۰	۰
۲	۱، ۲، ۳ و ۴	۸۰	۲۰	۰	۰	۰
۳	۲	۷۰	۲۰	۰	۰	۱۰
۴	۲	۶۵	۲۰	۰	۰	۱۵
۵	۱، ۲، ۳ و ۴	۶۰	۲۰	۰	۰	۲۰
۶	۳ و ۴	۷۷/۵	۲۰	۰/۵	۲	۰
۷	۳	۷۷/۳	۲۰	۰/۷	۲	۰
۸	۱	۷۷	۲۰	۰	۳	۰
۹	۱ و ۳ و ۴	۷۶/۵	۲۰	۰/۵	۳	۰
۱۰	۱ و ۳ و ۴	۷۶/۳	۲۰	۰/۷	۳	۰
۱۱	۱ و ۳ و ۴	۷۶	۲۰	۱	۳	۰
۱۲	۱	۷۹	۲۰	۱	۰	۰

*: ۱: درجه روانی، ۲: اثر درصد LF، ۳: اثر ترکیبی PAE با NFC در مقایسه با LF بر استحکام

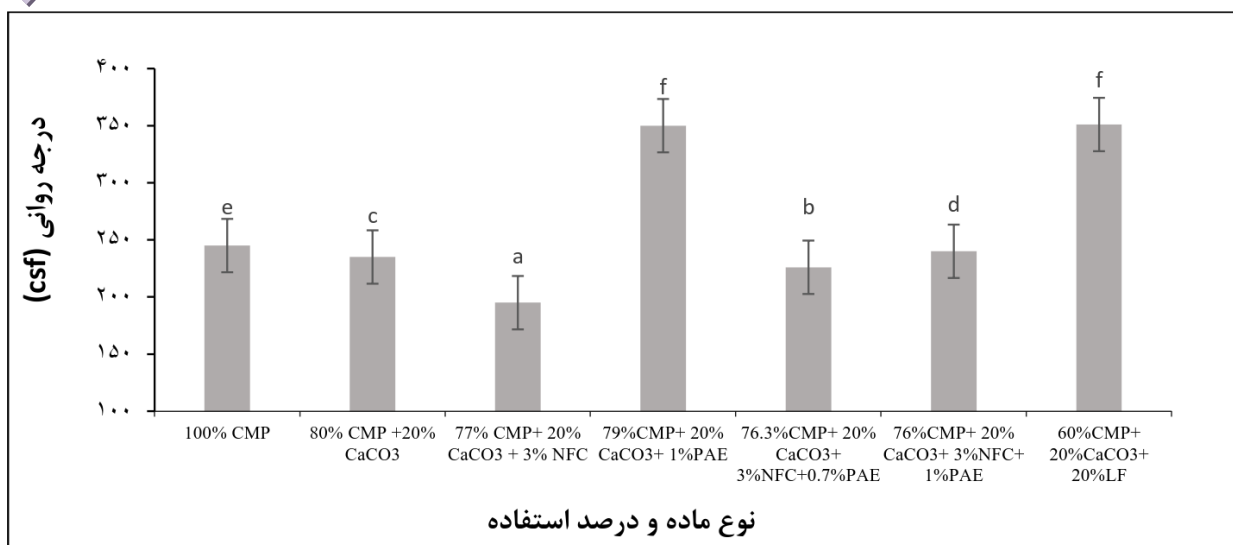
کاغذ تر، ۴: اثر ترکیبی PAE با NFC در مقایسه با LF بر استحکام کاغذ خشک

نتایج و بحث

افزودن NFC و PAE بر درجه روانی

بدیهی است سیستم اندازه‌گیری درجه روانی بیانگر سرعت زهکشی آب از دوغاب خمیر کاغذ در قسمت شکل‌گیری فرآیند تولید است که با افزودن ذرات ریز کربنات کلسیم به خمیر کاغذ CMP درجه روانی کم می‌شود که دلالت بر کاهش سرعت زهکشی است. PAE با قابلیت چسباندن ذرات به همدیگر سبب ایجاد کلوخه شده [۳۰] در نتیجه درجه روانی افزایش و زهکشی تسهیل می‌شود. افزودن NFC به سوسپانسیون خمیر کاغذ نیز مشابه ذرات ریز کربنات کلسیم در حالت بدون افزودن

کمک نگه‌دارنده درجه روانی را کاهش می‌دهند [۲۷] در نتیجه سرعت زهکشی را کمتر می‌کند (شکل ۲). این نتایج نشان می‌دهد اگرچه افزودن ۱ درصد PAE سبب افزایش درجه روانی معادل استفاده از ۲۰ درصد LF می‌شود ولی استفاده توأم از PAE و NFC سبب رسیدن به درجه روانی حدود نمونه سوسپانسیون ۱۰۰ درصد خمیر کاغذ CMP می‌شود. تصور می‌شود PAE با جذب NFC به صورت یک کمک نگه‌دارنده [۳۱] در سوسپانسیون خمیر کاغذ عمل نموده و موجب افزایش درجه روانی شده است.



(CMP) بر درجه روانی خمیر کاغذ LF و خمیر کاغذ الیاف بلند (NFC, PAE) شکل ۲. استفاده از

استفاده از LF، TEA افزایش یافته است که با افزودن ۲۰ درصد LF به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد کربنات کلسیم می‌توان به TEA معادل ۱۰۰ درصد خمیر کاغذ CMP رسید.

مقایسه افزودن NFC، PAE و LF

با افزودن NFC و PAE و LF به صورت جداگانه به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم TEA تر کاغذ هرگز خشک نشده با ۳۵ درصد خشکی افزایش یافت که این افزایش در مورد استفاده از LF بیشتر از بقیه بود. گروه بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن NFC و PAE و LF بر شاخص مقاومت کششی تر کاغذ دست‌ساز را در ۳ گروه مجزا قرار داده است. بر اساس نتایج شکل ۴ الف، با افزودن NFC به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم، TEA تر کاغذ افزایش معنی‌داری داشته است، این نتیجه توسط محققین دیگر نیز گزارش شده است [۲۳، ۲۴]. در رابطه با علت افزایش محدود TEA در صورت افزودن NFC به نظر می‌رسد به دلیل عدم استفاده از کمک نگه‌دارنده بخشی از ذرات ریز خمیر کاغذ شامل نرمه‌ها و NFC از توری خارج شده است که در صورت ماندگاری می‌توانست سبب بهبود بیشتر این شاخص شود. در صورت افزودن ۱ درصد PAE به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم، TEA تر کاغذ افزایش معنی‌داری نداشت.

انرژی جذب انرژی کششی لایه تر کاغذهای تر

هرگز خشک نشده

معمولاً شاخص مقاومت کششی لایه تر کاغذ هنگام تولید به منظور جلوگیری از پارگی نوار کاغذ در مناطق باز ماشین کاغذ استفاده می‌شود که به علت اینکه کاغذ بدون حامل انتقال می‌یابد تحت کشیدگی قرار می‌گیرد. در صورتی که میزان کشیدگی به بیش از حد قابل تحمل برسد نوار کاغذ پاره می‌شود [۳۲]. با توجه به اینکه کشیدگی در اثر نیروی کششی وارده به نوار کاغذ به وجود می‌آید، برای بررسی مقاومت به پارگی نوار کاغذ حین ساخت معمولاً به ارزیابی انرژی جذب کششی (TEA) به‌عنوان معیاری حاصل از ترکیب دو ویژگی مقاومت به کشش و میزان کشیدگی نوار کاغذ تر پرداخته می‌شود

اثر افزودن LF

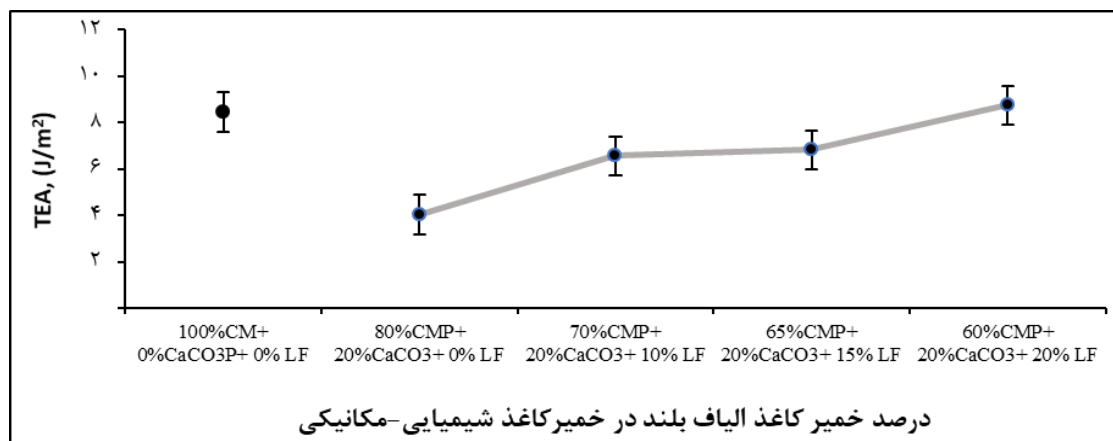
معمولاً شاخص مقاومت کششی کاغذ تر با افزایش درصد LF روند افزایشی پیدا می‌کند [۳۳]. به‌طور کلی LF به علت طول زیاد و افزایش ضریب درهم رفتگی الیاف سبب افزایش پیوند شده و مقاومت‌ها را افزایش می‌دهد [۳۴]. بر طبق نتایج شکل ۳، TEA با افزودن کربنات کلسیم به خمیر کاغذ CMP کاهش می‌یابد اما با

¹ Open draw

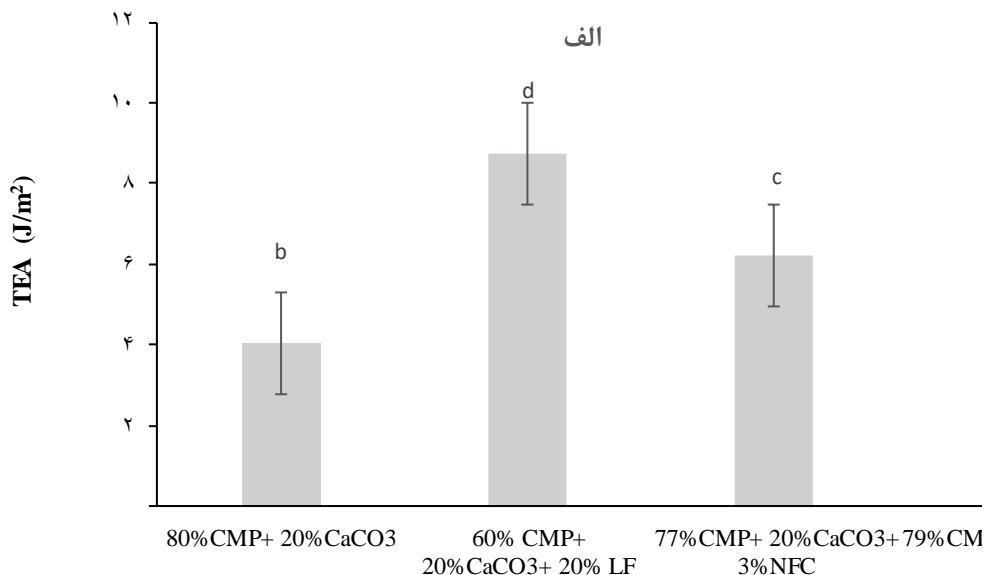
² Elongation

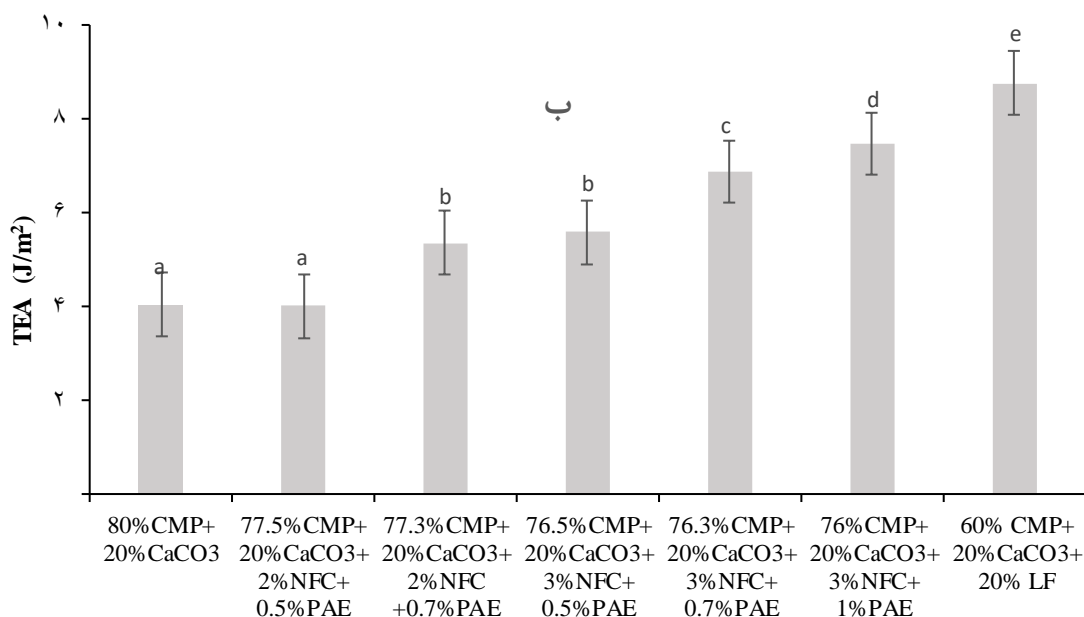
بود که به نظر می‌رسد موجب اثر منفی در TEA کاغذ شده است. بر اساس این شرایط بهتر است در صورت استفاده از PAE برای بهبود TEA کاغذ، از مقادیر کمتر PAE استفاده شود تا مشکل چسبندگی بروز نکند و یا از یک ماده کمکی مثل NFC [۲۹] و یا کربوکسی متیل سلولز (CMC) [۳۷, ۱۵] استفاده شود.

در حالی که انتظار می‌رفت این مقدار بیش از مقدار به دست آمده باشد که محققین دیگر گزارش داده‌اند [۳۵, ۳۶]. این تناقض می‌تواند ناشی از اختلاف ترتیب افزودن PAE و NFC به سوسپانسیون خمیر کاغذ باشد. توضیح اینکه، استفاده از ۱ درصد PAE بدون NFC سبب بروز چسبندگی به توری ساخت کاغذ شد به طوری که جداسازی ورق تر کاغذ از توری با مشکلات جدی همراه



شکل ۳. درصد‌های مختلف اختلاط خمیر کاغذ الیاف بلند (LF) با خمیر کاغذ CMP بر شاخص جذب انرژی کششی ورقه‌های کاغذ تر هرگز خشک نشده با ۳۵ درصد خشکی.





نوع ماده و درصد استفاده

شکل ۴. افزودن NFC و PAE و خمیر کاغذ الیاف بلند (LF) به تنهایی (الف) و NFC و PAE همراه هم (ب) در خمیر کاغذ CMP بر TEA کاغذ تر هرگز خشک نشده.

کاغذ طبق تیمارهای ردیف ۵ و ۱۱ جدول ۲ شد که نتایج نشان داد با استفاده از ۱ درصد PAE و ۳ درصد NFC می‌توان معادل استفاده از ۲۰ درصد LF به مقادیر بیشتری از شاخص مقاومت کششی تر (۰/۹۹) در مقایسه با ۰/۹۳ نیوتن متر بر گرم) در کاغذ دست یافت. این نتایج نشان می‌دهد با توجه به بیشتر بودن شاخص مقاومت کششی لایه تر کاغذ با استفاده از NFC همراه PAE نسبت به استفاده از LF، علت کم بودن TEA در صورت استفاده از NFC همراه PAE نسبت به استفاده از LF، ناشی از کمتر بودن درصد کشیدگی^۱ در صورت استفاده توأم از NFC و PAE نسبت به استفاده از LF بوده است. بر اساس نتایج، درصد کشیدگی مربوط به استفاده از ۲۰ درصد LF ۳۵ درصد بیشتر از شرایط استفاده توأم از ۳ درصد NFC و ۱ درصد PAE بود (۴,۷۸ در برابر ۳,۵۳). تصور می‌شود با توجه به اثرات متقابل مثبت استفاده از NFC همراه PAE بر TEA بتوان با افزایش مصرف این

مقایسه افزودن NFC به همراه PAE نسبت به

LF

طبق شکل ۴ با افزودن NFC همراه PAE به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم، TEA تر کاغذهای هرگز خشک نشده با خشکی ۳۵ درصد حداکثر تا ۸۵ درصد افزایش یافت. گروه‌بندی دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن NFC همراه PAE بر TEA تر کاغذها را در ۵ گروه مجزا قرار داده است. بر اساس این نتایج اثرات متقابل استفاده توأم از NFC و PAE بر TEA مثبت بوده است به طوری که استفاده توأم از هنوز به مقدار استفاده از ۲۰ درصد LF (۱۱۷ درصد) نرسیده است ولی توانسته است به آن نزدیک شود اگرچه این مقدار، بیشتر از مقدار حاصل از افزودن ۱۵ درصد LF (۶۹ درصد) طبق شکل ۲ بود. در واقع بهترین تیمار در مورد TEA لایه تر کاغذ با PAE و NFC در مقایسه با ۲۰ درصد LF به میزان حدود ۳۷ درصد کمتر بود. برای بیان روشن‌تر، اقدام به ارزیابی شاخص مقاومت کششی تر

¹ Elongation

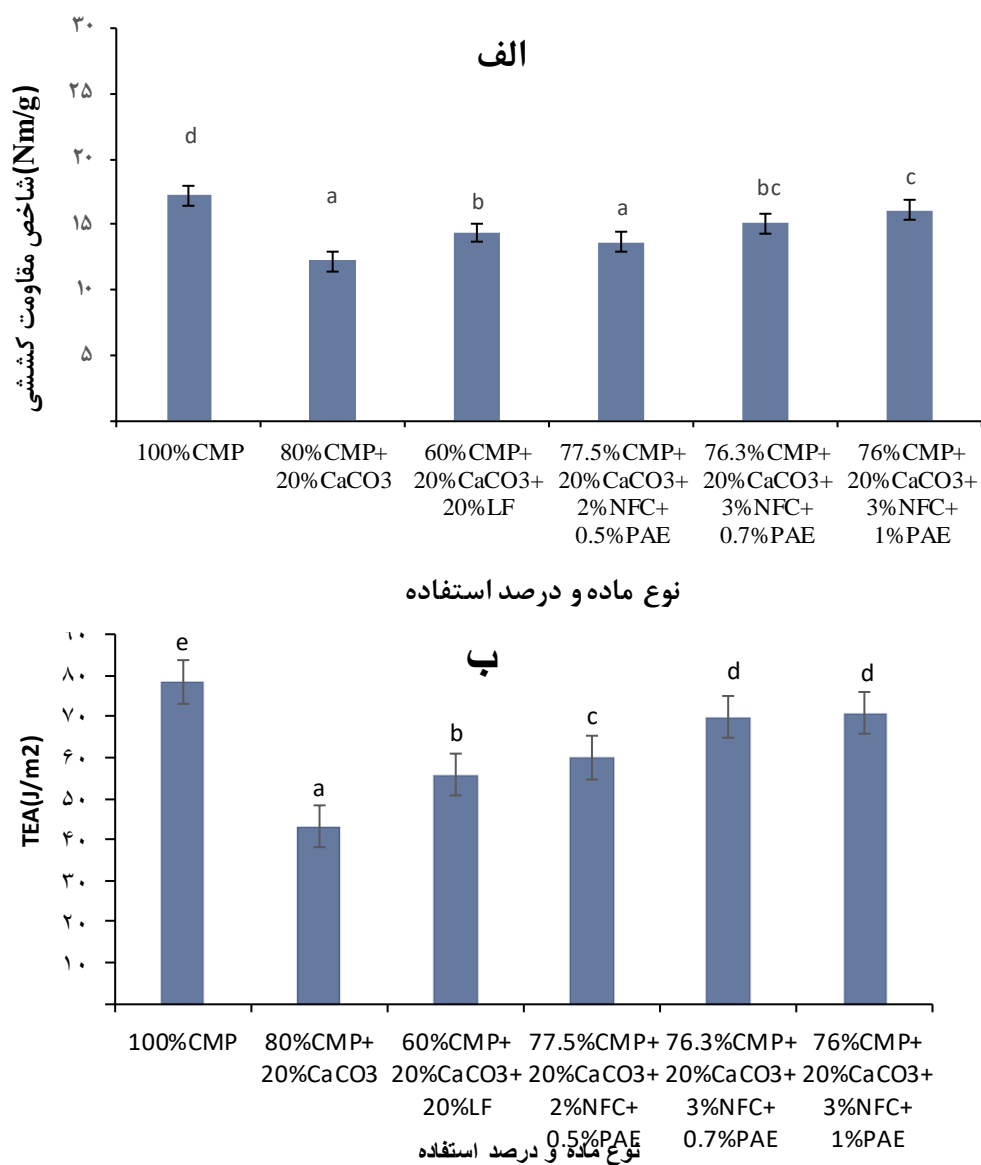
به خمیر کاغذ CMP دارای ۲۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم نیز می‌تواند مقاومت کششی کاغذ خشک را افزایش دهد. گروه‌بندی آماری دانکن میانگین‌های تأثیر افزودن NFC به همراه PAE بر شاخص مقاومت کششی خشک کاغذ دست‌ساز را در ۴ گروه قرار داده است. بر طبق این نتایج تیمار حاوی ۳ درصد NFC به همراه ۱ درصد PAE، شاخص مقاومت کششی را ۱۲ درصد بیش از تیمار ۲۰ درصد LF در سوسپانسیون خمیر کاغذ CMP، بهبود داد است. معمولاً برای تولید کاغذ از کربنات کلسیم به‌عنوان پرکننده برای بهبود ویژگی‌های فیزیکی کاغذ و کاهش هزینه‌های تولید استفاده می‌شود که منتهی به افت ویژگی‌های استحکامی تر و خشک کاغذ می‌شود. استفاده از ۲۰ درصد کربنات کلسیم در بافت کاغذ منتهی به افت ۳۰ درصدی این شاخص در کاغذ خشک شده است (از ۱۷/۲۱ به ۱۲/۱۸)، که در صنایع کاغذسازی معمولاً برای جبران این افت از عوامل مقاومت خشک و تر مثل LF استفاده می‌کنند. طبق شکل ۵، می‌توان نتیجه گرفت استفاده از ۳ درصد NFC همراه ۱ درصد PAE قابلیت جایگزینی با ۲۰ درصد LF در کاغذسازی به‌طور موفقیت‌آمیزی وجود دارد. بررسی نتایج TEA نیز دلالت بر بیشتر بودن اثر مثبت استفاده توأم NFC و PAE در مقایسه با LF به مقدار ۳۵ درصد (۶۴ درصد در مقابل ۲۹ درصد) در جبران بخشی از افت TEA ناشی از استفاده از کربنات کلسیم در سوسپانسیون خمیر کاغذ CMP دارد (شکل ۵ ب).

دو افزودنی و یا اصلاحاتی در روند استفاده از این دو افزودنی مثلاً افزودن ابتدا PAE به سوسپانسیون و بعد NFC به بهبود بیشتری در TEA تر کاغذ دست‌یافت [۲۹]. نتایج تأیید می‌کند که افزودن NFC همراه PAE سبب بهبود در TEA تر کاغذ می‌شود که دلیل آن احتمالاً افزایش پیوندهای بین الیاف و تقویت پیوندهای موجود باشد به‌طوری‌که NFC از طریق سطح ویژه زیاد مشابه کربوکسی متیل سلولز موجب افزایش جذب PAE و در نهایت بهبود بیشتر مقاومت کششی تر کاغذ و در نهایت بهبود TEA تر کاغذ می‌شود [۱۵، ۳۷، ۳۸].

افزودن NFC به همراه PAE بر شاخص استحکام

کاغذهای هوا خشک استحکام کششی

PAE علاوه بر اینکه به‌عنوان رزین استحکام تر کاغذ محسوب می‌شود سبب بهبود استحکام خشک کاغذ نیز می‌باشد [۱۴، ۳۵]. تأثیر مثبت NFC نیز در تقویت مقاومت کششی کاغذ خشک قبلاً گزارش شده است [۲۵، ۲۹، ۳۸]. اثرات مثبت استفاده توأم PAE و NFC در سوسپانسیون خمیر کاغذ نیز قبلاً گزارش شده است [۱۵، ۲۶، ۲۹]. با توجه به شکل ۵ الف استحکام کششی کاغذ حاصل از CMP با افزودن ۲۰ درصد کربنات کلسیم کاهش می‌یابد که معمولاً با استفاده از LF بخشی از این افت جبران می‌شود. طبق این نتایج، افزودن NFC همراه PAE

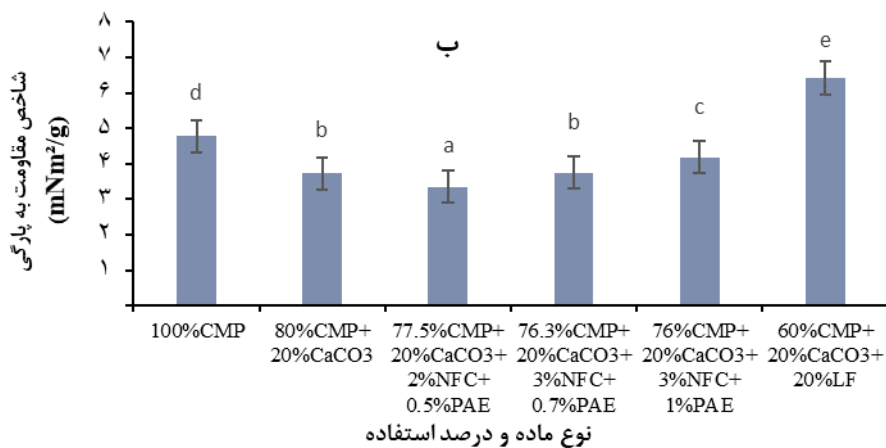
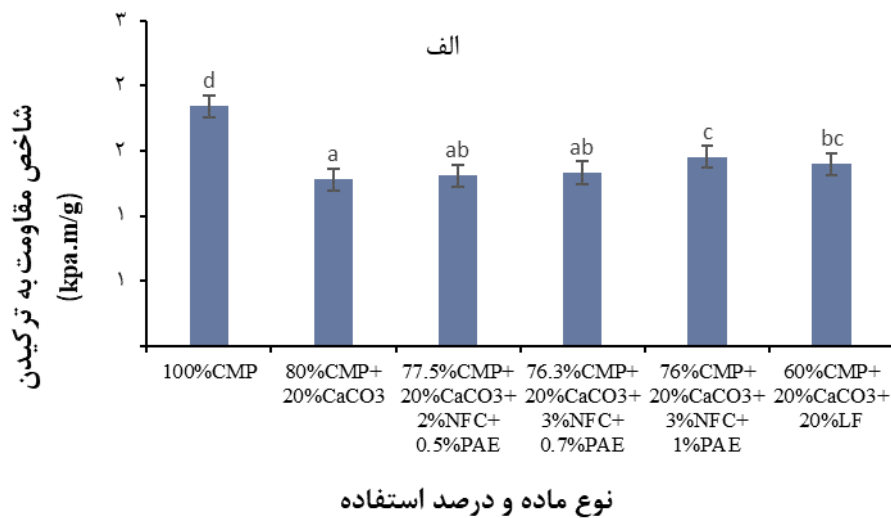


شکل ۵. افزودن NFC و PAE به خمیر کاغذ CMP بر شاخص مقاومت کششی (الف) و TEA (ب) کاغذ دست‌ساز.

شاخص مقاومت به ترک‌یدن

مطابق شکل ۶ الف در صورت استفاده از ۲۰ درصد کربنات کلسیم، شاخص مقاومت به ترک‌یدگی حدود ۳۰ درصد افت نشان داده است که مشابه روند افت شاخص مقاومت کششی کاغذ است که با افزودن ۲۰ درصد LF بخشی از آن جبران می‌شود. افزودن NFC و PAE به دلایل مشابه که برای شاخص مقاومت کششی بیان شد،

سبب بهبود مقاومت به ترک‌یدگی کاغذ می‌شود این موضوع توسط محققین دیگر نیز اثبات شده است [۳۵]. بر طبق این نتایج تیمار حاوی ۱ درصد PAE همراه ۳ درصد NFC نیز نسبت به کاغذ شاهد، شاخص مقاومت به ترک‌یدگی را به مقدار ۱۳ درصد افزایش داده است که ۴ درصد بیشتر از بهبود حاصل از شاخص مقاومت به ترک‌یدگی خمیر کاغذ حاوی ۲۰ درصد LF است.



شکل ۶. افزودن NFC و PAE به خمیر کاغذ CMP بر شاخص مقاومت به پارگی (الف) و شاخص مقاومت به ترکیدن (ب) کاغذ خشک دست-ساز.

شاخص مقاومت به پارگی

معمولاً مقاومت به پارگی را به تعداد کل الیاف شرکت کننده در پارگی (گسیختگی)، استحکام تک تک الیاف، قدرت اتصال فیبر به فیبر مربوط می دانند. بر این اساس، طی عمل پارگی دو اتفاق رخ می دهد: ۱- باز شدن اتصالات بین الیاف و ۲- گسیختگی الیاف. در کل، دومین عامل کمتر از اولین عامل رخ می دهد. طبق شکل ۶ ب، استفاده از ۲۰ درصد کربنات کلسیم در بافت کاغذ منتهی به افت ۲۲ درصدی این شاخص شد که مشابه روند افت شاخص مقاومت کششی کاغذ است این شاخص با افزودن ۲۰ درصد LF علاوه بر جبران افت ناشی از استفاده از پرکننده، نزدیک به ۵۰ درصد بهبود یافت. در خصوص عملکرد PAE و NFC، بدیهی است که ضمن تبدیل الیاف

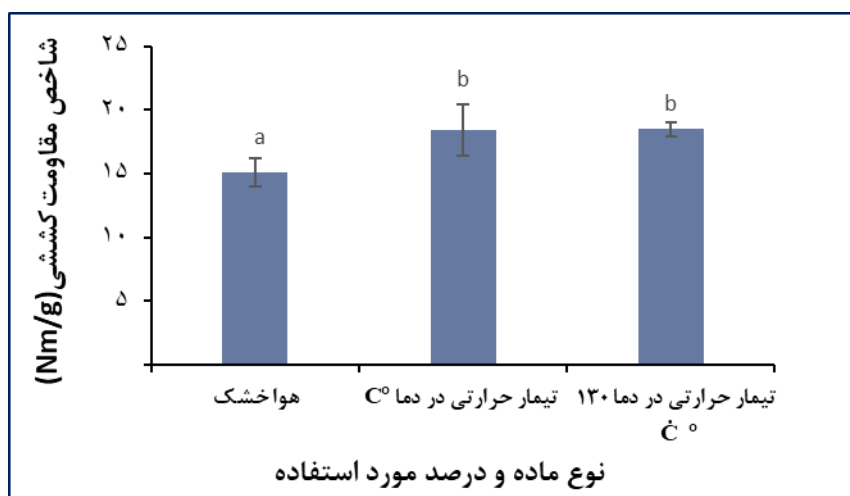
به NFC، به دلیل کاهش طول و قطر آن ها شاخص مذکور به شدت کاهش می یابد، از این رو می توان انتظار افت مقاومت به پارگی را در صورت جایگزینی بخشی از الیاف با NFC در ساخت کاغذ داشت [۳۹] و PAE در عوض به دلیل ساختار بسپاری خود و گزارش تحقیقات پیشین می تواند نقشی مثبت در بهبود مقاومت های مکانیکی مثل کشش و پارگی ایجاد کند [۴۰]. همچنین اگر چه انتظار می رفت با افزودن NFC در بافت کاغذ، این شاخص کاهش یابد ولی در استفاده توأم آن با PAE بخشی از این افت جبران شده و در نهایت توانسته است سبب بهبود شاخص مقاومت به پارگی شود. بر اساس ادامه نتایج شکل ۶ ب، در صورت استفاده از ۱ درصد PAE و ۳ درصد NFC، شاخص مقاومت به پارگی به میزان ۱۲ درصد نسبت به

نسبت به کاغذ هوا خشک داشته است. این تأثیر می‌تواند در اثر واکنش بین NFC و یون‌های آرتیدینیوم مشتق شده از PAE در اثر حرارت باشد. مشابه این اثر در واکنش بین کربوکسی متیل سلولز با یون‌های آرتیدینیوم مشتق شده از PAE که قبلاً گزارش شده است می‌باشد [۱۵]. همچنین با مقایسه اثر دو دمای مورد استفاده در تیمار حرارتی کاغذهای ساخته شده بر شاخص مقاومت کششی به نظر می‌رسد دمای بیش از ۱۰۰ درجه سلسیوس تأثیر مثبت قابل توجهی در کاغذ ایجاد نمی‌کند. ارزیابی نتایج آماری هم دلالت بر عدم معنی‌داری اثرات این دو دما دارد اگرچه نسبت به شرایط هوا خشک معنی‌دار بود. بنابراین انتظار می‌رود در اثر تیمار حرارتی امکان ایجاد پیوندهای استری از طریق گروه‌های هیدروکسیل افزایش یافته در نتیجه شاخص مقاومت کششی بهبود معنی‌داری نسبت کاغذهای هوا خشک همان تیمار داشته است.

کاغذ حاصل از خمیر کاغذ شاهد افزایش یافته است. با وجود این نمی‌توان از طریق افزودن PAE و NFC انتظار دستیابی به شاخص مقاومت به پارگی معادل استفاده از LF را داشت.

تأثیر تیمار حرارتی خشک کردن بر شاخص مقاومت کششی کاغذهای خشک

با توجه به این که در حین ساخت کاغذ در بخش خشک‌کن ماشین کاغذ حرارت به کاغذ اعمال می‌شود و حرارت نیز در عملکرد PAE مؤثر است [۱۵]، برای ارزیابی تأثیر تیمار حرارتی بر میزان اثرگذاری PAE و NFC هنگام ساخت کاغذ بر ویژگی‌های استحکامی خشک کاغذ، ترکیب سوسپانسیون کاغذها طبق شرایط تیمار ردیف ۱۰ جدول ۲ آماده شدند و هنگام خشک شدن تیمار حرارتی دریافت کردند. بر اساس نتایج شکل ۷ با استفاده از تیمار حرارتی ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس شاخص مقاومت کششی کاغذ خشک به ترتیب ۲۲ و ۲۲/۵ درصد بهبود



شکل ۷. اثر تیمار حرارتی بر شاخص مقاومت کششی کاغذ خشک دست‌ساز (۳/۷۶ درصد خمیر کاغذ CMP، ۲۰ درصد کربنات کلسیم، ۳ درصد NFC، ۰/۷ درصد PAE).

PAE همراه با ۳ درصد NFC می‌تواند به عنوان جایگزین ۲۰ درصد LF در ساخت کاغذ شاهد برای تأمین مقاومت تر و خشک کاغذ به کار گرفته شود.

بر اساس ارزیابی‌های انجام شده از طریق مقایسه کلی میزان شاخص‌های مورد بررسی به دست آمده با افزودن PAE و NFC در مقایسه با افزودن ۲۰ درصد LF به خمیر کاغذ شاهد می‌توان پیشنهاد نمود که ۰/۷ درصد

نتیجه گیری

این پژوهش با هدف بررسی استفاده از NFC همراه PAE به منظور جایگزینی با LF برای بهبود انرژی جذب کششی تر کاغذ هرگز خشک نشده با ۳۵ درصد خشکی و امکان حذف آن از فرآیند تولید کارخانه چوب و کاغذ مازندران انجام شد. بر اساس نتایج حاصل، افزودن NFC و PAE، هر یک به طور مجزا، سبب افزایش جزئی TEA لایه تر کاغذ شد. افزودن NFC همراه PAE سبب بهبود در TEA لایه تر کاغذ می شود که معادل افزودن ۱۵ درصد خمیر الیاف بلند بود. در بخش استحکام خشک نیز افزودن NFC همراه PAE می تواند سبب افزایش شاخص های مقاومت های کششی و ترکیب کاغذ مشابه تیمار حاوی ۲۰ درصد LF شود. مقاومت به پارگی نیز اگرچه با افزودن ۳ درصد NFC همراه ۱ درصد PAE نسبت به نمونه سوسپانسیون خمیر کاغذ CMP حاوی ۲۰ درصد کربنات کلسیم بهبود می یابد ولی به مقاومت تیمار حاوی ۲۰ درصد LF نمی رسد. تیمار حرارتی کاغذ های مرطوب

حاوی NFC همراه PAE در دماهای ۱۰۰ و ۱۳۰ درجه سلسیوس، می تواند سبب بهبود معنی دار شاخص مقاومت کششی کاغذ نسبت به کاغذ بدون تیمار حرارتی برای خشک شدن شود. به طور کلی در مقیاس آزمایشگاهی، استفاده توأم از NFC و PAE امکان جایگزینی با ۱۵ درصد LF با حفظ مقاومت تر ورق کاغذ وجود دارد و برای ویژگی های استحکامی خشک کاغذ این شرایط حتی قابل جایگزین به جای استفاده از ۱۵ درصد LF است.

سپاسگزاری

این تحقیق در قالب پایان نامه دانشجویی با حمایت مالی دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان در سال ۱۳۹۵ انجام شده و بدین وسیله از آن دانشگاه و همچنین صنایع چوب و کاغذ مازندران برای در اختیار قرار دادن مواد اولیه تشکر می شود.

منابع

- [1] Hamzeh, Y., Sabbaghi, S., Ashori, A., Abdulkhani, A. and Soltani, F., 2013. Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. *Carbohydrate polymers*, 94(1): 577-583.
- [2] Lindström, T., Wågberg, L. and Larsson, T., 2005. On the nature of joint strength in paper-A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing. In: 13th fundamental research symposium. Cambridge, UK: The Pulp and Paper Fundamental Research Society, 1: 457-562.
- [3] Mirshokraei, S., 2003. *Pulp and paper Technology*. Second edition, Aeezh, 501p. (translated to Persian).
- [4] Salmen, N.L., 1985. Mechanical properties of wood fibers and papers, in *Cellulose Chemistry and its Applications*, eds Nevell, T.P. and Zeronian, S.H., Ellis Horwood, Chichester, Ch. 20, 505-530.
- [5] Yang, D., DiFlavio, J.L., Gustafsson, E. and Pelton, R., 2018. Wet-peel: a tool for comparing wet-strength resins. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 33(4): 632-646.
- [6] Belle, J. and Odermatt, J., 2016. Initial wet web strength of paper. *Cellulose*, 23(4): 2249-2272.
- [7] Hamzeh, Y., and Rostampour, A., 2008. *Principals of papermaking chemistry*. University of Tehran press, Tehran. 424p.
- [8] Lu, C., Grigoriev, V., Nguyen, D. and Rosencrance, S., Kemira Oyj, 2014. Polyamine polyamidoamine epihalohydrin compositions and processes for preparing and using the same. U.S. Patent 8,742,030.
- [9] Dunlop-Jones, N., 2014. Wet-strength chemistry. In: *Paper Chemistry*, Head of Department of Paper Science University of Manchester Institute of Science and Technology, 247p.

- [10] Obokata, T., Yanagisawa, M. and Isogai, A., 2005. Characterization of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin: Roles of azetidinium groups and molecular mass of PAE in wet strength development of paper prepared with PAE. *Journal of applied polymer science*, 97(6): 2249-2255.
- [11] Su, J., Mosse, W.K., Sharman, S., Batchelor, W. and Garnier, G., 2012. Paper strength development and recyclability with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE). *BioResources*, 7(1): 0913-0924.
- [12] Onur, A., Shanmugam, K., Ng, A., Garnier, G. and Batchelor, W., 2019. Cellulose fibre-perlite depth filters with cellulose nanofibre top coating for improved filtration performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583:123997.
- [13] Onur, A., Ng, A., Garnier, G. and Batchelor, W., 2019. The use of cellulose nanofibres to reduce the wet strength polymer quantity for development of cleaner filters. *Journal of cleaner production*, 215: 226-231.
- [14] Thom, I., and Au, C.O., 2009. *Applications of wet-end paper chemistry*. Springer. 215p.
- [15] Siqueira, E.J., Salon, M.C.B., Belgacem, M.N., and 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(26):1-10.
- [16] Obokata, T., and Isogai, A., 2007. The mechanism of wet-strength development of cellulose sheets prepared with polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) resin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302(1-3): 525-531.
- [17] Espy, H.H. and Geist, G.W., 1993. Persulfates as repulping reagents for neutral/alkaline wet-strength broke. *Tappi journal*, 76(2):139-142.
- [18] Gigac, J., Fiserova, M. and Osvaldik, Z., 2005. Recycling of wet-strength paper. *Wood Research*, 50(3): 73-83.
- [19] Siqueira, E., Naoui, W., Marlin, N., Schott, S., and Mauret, E., 2018. Effect of chemical additives on the degradation of polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) films and PAEbased papers made from bleached kraft pulps. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 28(4): 529-540.
- [20] Hubbe, M.A., 2019. Nanocellulose, cationic starch and paper strength. *Appita Journal*, 72(2): 82-94.
- [21] Lengowski, E.C., Júnior, E.A.B., Kumode, M.M.N., Carneiro, M.E. and Satyanarayana, K.G., 2019. Nanocellulose in the paper making. In: *Sustainable Polymer Composites and Nanocomposites*, Springer, Cham. 1027-1066.
- [22] Kim, K.M., Lee, J.Y., Jo, H.M. and Kim, S.H., 2019. Cellulose Nanofibril Grades' Effect on the Strength and Drainability of Security Paper. *BioResources*, 14(4): 8364-8375.
- [23] Hii, C., Gregersen, Ø.W., Chinga-Carrasco, G., and Eriksen, Ø., 2012. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 27(2): 388-396.
- [24] Sehaqui, H., Zhou, Q., and Berglund, L.A., 2013. Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 28(2):182-189.
- [25] Rezayati-Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å., Naderi, A., and 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(5): 2559-2567.
- [26] Su, J., Zhang, L., Batchelor, W., and Garnier, G., 2014. Paper engineered with cellulosic additives: effect of length scale. *Cellulose*, 21(4): 2901-2911.
- [27] Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J. and Laine, J., 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17(5):1005-1020.

- [28] Petroudy, S.R.D., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemain, A., and Resalati, H., 2014. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydrate polymers*, 99: 311-318.
- [29] Ahola, S., Österberg, M., and Laine, J., 2008. Cellulose nanofibrils—adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. *Cellulose*, 15(2): 303-314.
- [30] Su, J., Mosse, W.K., Sharman, S., Batchelor, W.J. and Garnier, G., 2013. Effect of tethered and free microfibrillated cellulose (MFC) on the properties of paper composites. *Cellulose*, 20(4): 1925-1935.
- [31] Pourmousa, S. and Yadollahi, R., 2013. Optimization of the performance of PAE resin combined with retention aid and CMC in tissue paper production using deinked pulp. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 28(3): 477-497.
- [32] Lindqvist, H., Salminen, K., Kataja-aho, J., Retulainen, E., Fardim, P. and Sundberg, A., 2012. The effect of fibre properties, fines content and surfactant addition on dewatering, wet and dry web properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 27(1): 104-111.
- [33] Sood, Y.V., Pande, P.C., Tyagi, S., Payra, I. and Kulkarni, A.G., 2005. Quality improvement of paper from bamboo and hardwood furnish through fiber fractionation. *Journal of Scientific and Industrial Research (JSIR)*, 64(04): 299-305
- [34] Larsson, P.T., Lindström, T., Carlsson, L.A., and Fellers, C., 2018. Fiber length and bonding effects on tensile strength and toughness of kraft paper. *Journal of Materials Science*, 53(4): 3006-3015.
- [35] Yadollahi, R., Hamzeh, Y., Mahdavi, H., and Pourmousa, S., 2014. Synthesis and Evaluation of Glyoxalated Polyacrylamide (GPAM) as a Wet and Dry-Strengthening Agent of Paper. *Science and Technology*, 27(2):121-129.
- [36] Alince, B., Vanerek, A., de Oliveira, M.H., and van de Ven, T.G., 2006. The effect of polyelectrolytes on the wet-web strength of paper. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(5): 653-658.
- [37] Gernandt, R., Wågberg, L., Gärdlund, L., and 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(1): 15-25.
- [38] Eriksen, O., Syverud, K., and Gregersen, O. (2008). The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 23(3): 299-304.
- [39] Hadilam, M. M., Afra, E., and Yousefi, H. (2013). Effect of cellulose nanofibers on the properties of bagasse paper. *JFWP*, 66(3): 351-366.
- [40] Hamzeh, Y., Yadollahi, R., Mahdavi, H., and Pourmousa, S., 2015. Effect of Application Method of Wet Strength Additives on Paper Properties. *JFWP*, 68(3): 469-478.

Improvement of wet and dry layer strengths of paper from chemi-mechanical pulp using polyamide epichlorohydrin and cellulose nanofibers vs imported long fiber Kraft pulp

Abstract

The wet layer tensile strengths of the paper during production affects the frequency of breaking and its runability in the papermachine. In this study, the possibility of using cellulose nanofibers (NFC) and polyamide epichlorohydrin (PAE) vs imported long fiber kraft pulp (LF) was investigated to improve the wet and dry layer strengths of handsheet papers made from chemi-mechanical pulp (CMP). Strength properties of never-dried wet layer of papers with 35% consistency and air-dried papers were evaluated by pulp suspension and addition of 0 and 20% mineral calcium carbonate, NFC (at 2 levels, 2% and 3%), PAE (at 3 levels, 0.5%, 0.7% and 1%) and 20% of LF. Also, the effect of thermal treatments on the wet layer strength of papers containing 3% NFC and 0.7% PAE at 100 and 130 °C temperatures was evaluated. Results showed that the addition of NFC together with PAE improves the wet and dry layer strength properties of papers. In the case of wet layers of papers with 35% consistency, the addition of 3% NFC together with 1% PAE increased the tensile absorption energy (TEA) to 85%, although this was not as effective as using 20% LF (117%). In the case of air-dried papers, addition of 3% NFC and 1% PAE improved the papers TEA and tensile strength by 35% and 18%, respectively comparing with the addition of 20% LF. As a result of thermal treatments at 100 and 130 °C, the tensile strength of dried papers increased to 22 and 22.5%, respectively compared with the non-thermal treated papers. Overall, due to the positive performance of using NFC and PAE with thermal treatments, the combined use of 3% NFC and 1% PAE in CMP can be replaced by 15% LF to improve wet and dry papers strengths.

Keywords: Tensile energy absorption (TEA), Wet and Dry paper strength, Polyamide epichlorohydrin (PAE), Nanofibrillated Cellulose (NFC), Chemi-mechanical pulp (CMP).

S. F. Mousavi^{1*}
P. Rezayati-Charan^{2*}
M. H. Moradian³
G. Asadpour⁴

¹ MSc student, Department of Cellulose Industries Engineering, Natural resources faculty, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

² Department of Cellulose Industries Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

³ Assistant professor, Department of Cellulose Industries Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

⁴ Assistant professor, Department of wood and paper engineering, Sari agriculture and natural resources university (SANRU), Sari, Iran

Corresponding author:
p.rezayati@gmail.com

Received: 2020/03/03
Accepted: 2020/06/18