

اثر بخشی حضور AKD در کاغذهای تحریر شیمیایی - مکانیکی

رامید فروزانفر¹، علی برزن²، محمد تقی منقولی³

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی امکان استفاده از آهاردهنده داخلی آلکیل کتن دیمر (AKD) و تاثیر آن بر خواص کاغذهای تحریر انجام شده است. به همین منظور نتایج تولید کاغذ دست ساز با اختلاط ثابت خمیرهای CMP (80%) و خمیر کرافت رنگبری شده BKP (20%) به همراه افزودنی AKD مورد ارزیابی قرار گرفت. سپس پارامترهای نوری-مقاومتی برای هر ترکیب اندازه گیری و نهایتاً "جهت بررسی اثر معنی داری و مقایسه میانگین ها از آزمون های تجزیه واریانس و دانکن استفاده گردید. طبق نتایج، افزودن عامل AKD موجب افت شدید میزان جذب آب و کاهش اکثر مقاومت های کاغذ (به استثنای مقاومت به عبور هوا) گردیده، و برعکس موجب بهبود خواص نوری کاغذ شده است.

واژه های کلیدی: خمیر شیمیایی - مکانیکی، کاغذ تحریر، AKD، کربنات کلسیم رسوبی

1- کارشناس ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد چالوس، نویسنده مسول

Email : RAMID_100149@ Yahoo.com

2- کارشناس ارشد چوب و کاغذ، دانشگاه تربیت مدرس نور

3- کارشناس مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز

مقدمه

از اتصالات شیمیایی (پیوندهای شیمیایی) در حفظ AKD نقش دارند و در بخش خشک، عکس این حالت به واسطه اثر مثبت دما بر واکنش بین آهاردهنده - فرنیس⁵ در خشک کن⁶ اتفاق می افتد (17,18).

یکی از ابتدایی ترین و مهمترین فاکتورها در تهیه خمیر و کاغذ، افزودنی های غیر فیبری می باشد که به لحاظ ویژگی های ذاتی و تکنولوژیک می توانند از دیدگاه زیست محیطی، اقتصادی و کیفیت محصول نهایی از اهمیت به سزایی برخوردار باشند [1]. در این میان از آنجاکه طی دو دهه اخیر اغلب کاغذسازان گرایش سریع به سمت تغییر از فرایندهای اسیدی به سمت فرایندهای قلیایی/خنثی یافته اند، استفاده از ماده AKD به عنوان عامل آهاردهنده در ساخت کاغذهای چاپ و تحریر با محدوده pH بین 7 تا 10 گسترش وسیعی یافته است [2, 8 و 9]. AKD ماده مومی¹ نامحلول در آب با نقطه ذوب حدود 50 درجه سانتی گراد (بسته به طول زنجیر) بوده و منابع تولید AKD های تجاری عمدتاً "اسیدهای چرب طبیعی"² (نظیر استئاریک اسید) می باشند [18]. مکانیسم واکنش پذیری AKD حین استقرار در شبکه نمد الیاف در شکل 1 ارایه شده است. اما مهمتر از موضوع واکنش پذیری، درک بهتر مکانیسم حفظ و نگهداشت AKD در شبکه نمد الیاف می باشد. امروزه روش معمول جهت ارزیابی و کنترل میزان نگهداشت AKD، از طریق استخراج آن با استفاده از آزمون های GC³ عمدتاً³ در دو بخش تر (انتهای بخش پرس) و بخش خشک (ریل⁴) می باشد (15). در بخش تر ابزارهای فیزیکی (جذب بارهای مخالف) موثرتر

¹ Wax

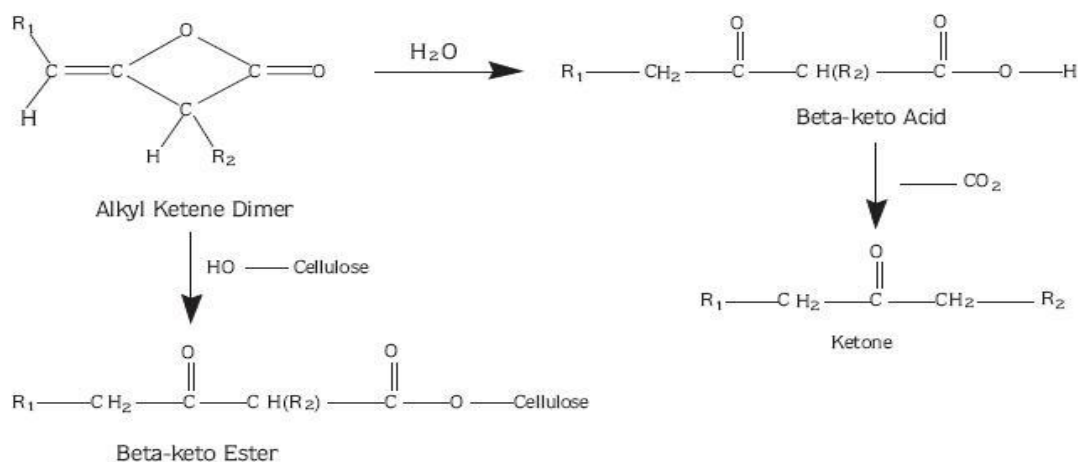
² Natural fatty acid

³ Capillary gas chromatograph

⁴ استوانه پیچش کاغذ تولیدی در انتهای بخش خشک کن

نمد کاغذ بخش خشک کن⁵

⁶ Dryer



شکل 1- مکانیسم واکنش‌های AKD در شبکه نمد الیاف [4]

باتروف⁴ مکانیسم عملکرد و میزان حفظ AKD را در سیستم‌های کاغذسازی مورد بررسی قرار داده‌اند، به نحوی که طبق نتایج برخی تحقیقات انجام شده کل AKD حفظ شده در انتهای ماشین کاغذ حدود 72% محاسبه شده که از این میزان سهم AKD واکنش یافته حدود 15% بوده که با الیاف سلولزی پیوند شیمیایی برقرار نموده و مابقی آنها (AKD واکنش نیافته) به میزان تقریبی 57% بوده که مانند پرکننده‌ها به واسطه نیروهای الکترواستاتیکی در سطح الیاف مستقر می‌باشند و عملاً² در کارایی مکانیسم آهاردهی نقشی ندارند و به مرور زمان هیدرولیز می‌شوند و به عبارتی در کاهش خواص سایشی و اصطکاکی کاغذ موثر می‌باشند [3, 4, 14 و 15].

از سوی دیگر فرایند تهیه خمیر کاغذ، خود دارای مراحل متعدد و متنوعی است و مواد اولیه به کار رفته به منظور آماده شدن برای ساخت هر نوع خاصی از کاغذ، در هنگام عبور از هر یک از این مراحل، تحت تیمارهای با شرایط متعدد و متغیری قرار می‌گیرد. تعیین، تنظیم و کنترل این شرایط باید به نحوی صورت گیرد تا کیفیت و هزینه کاغذ تولید شده در حد قابل قبولی باشد. بنابراین یکی از زمینه‌های مهم تحقیق در فرایند تهیه خمیر و کاغذ، بررسی چگونگی تاثیرگذاری عوامل و شرایط مختلف موجود در هر مرحله از فرایند بر روی خصوصیات و ویژگی‌های محصول نهایی است. لذا در این مقاله، بررسی امکان حضور AKD در تولید کاغذهای تحریر و تاثیر آن بر خواص فیزیکی، مقاومتی و نوری کاغذ-های تولیدی مورد بررسی قرار گرفته است. در تحقیقات مشابه کارادمیر¹، ایزوگای²، بارتز³ و

² Isogai

³ Bartz

⁴ Battroff

¹ Karademir

سایر محققان نظیر کوپر^۶، آبل^۷، دumas^۸، بون^۹ و کروز^{۱۰} نقش سایر افزودنی‌ها (انواع رنگ‌ها، پلیمرها و آهاردهنده‌ها) را مورد ارزیابی قرار داده‌اند، به نحوی که طبق این تحقیقات در بخش تر عامل حفظ و ماندگاری AKD، جذب بارهای الکتریکی مخالف و ایجاد لخته‌های مختلف بوده و هنوز اتصال پیوندی قوی میان AKD و سایر مواد موجود در شبکه‌تر (فیلرها، لیاف سلولزی و سایر افزودنی‌های غیرفیبری) تشکیل نشده‌است، در حالی‌که در بخش خشک، گرمای خشک‌کن باعث افزایش سهم AKD و اکتنش یافته می‌گردد [2, 5, 6, 8, 9]. البته در تحقیقی دیگر اسپیردونووا^{۱۱} امکان بهبود خواص نوری - مقاومتی کاغذهای حاصل از خمیر CMP را مورد بررسی قرار داده‌است و به‌نفس کلیدی پرکننده‌های غیرفیبری در این خصوص تاکید داشته‌است [19].

مواد و روش‌ها

خمیر مورد نیاز این تحقیق حاصل اختلاط خمیرهای CMP (رنگبری‌شده با پراکسید برای تولید کاغذ تحریر) و BKP^{۱۲} با نسبت ۸۰ به ۲۰ بوده که از محل کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه شده‌است. فرایند CMP جزء فرایندهای راندمان بالا به‌شمار رفته که در آن از ماده شیمیایی فعال سولفیت سدیم (Na_2SO_3) استفاده می‌شود. در این فرایند دامنه pH بین ۵ تا ۷ بوده

همچنین فایرچیلد^۱، مالونی^۲، سابرامانیان^۳، گیل^۴ و هدبورگ^۵ نقش پرکننده‌های کربناتی را در کاغذسازی مطالعه نموده‌اند. طبق این بررسی‌ها اگر چه به‌دلیل نقش مثبت PCC در حفظ AKD نهایی در شبکه کاغذ انتظار می‌رود که درجه آهاردهی کاغذهای محتوی پرکننده در مقایسه با کاغذهای بدون پرکننده از مقادیر بیشتری برخوردار باشد، ولیکن طبق نتایج تحقیقات انجام شده عکس این حالت رخ داده که علت آن را به سطح ویژه بالای ذرات PCC نسبت داده‌اند، به‌گونه‌ای که در تحقیقی میزان تقریبی سطح ویژه ذرات پرکننده PCC تقریباً "بیش از ۱۰ برابر سطح ویژه لیاف رنگبری شده سوزنی‌برگان گزارش شده‌است. لذا کاغذهای حاوی پرکننده PCC جهت بهبود مقاومت در برابر جذب آب به مواد آهاردهنده بیشتری در مقایسه با کاغذهای بدون فیلر نیاز دارند. پس در محاسبات باید ساختار منفذدار پرکننده لحاظ گردد تا اطلاعات میزان نفوذ AKD ذوب شده در بین ذرات فیلر و منافذ آنها در شبکه‌خشک کاغذ قابل محاسبه باشد. زیرا این بخش از AKDهای به‌دام افتاده نمی‌توانند مانند بقیه AKD که سطوح لیاف و پرکننده‌ها را پوشش داده‌اند ایفای نقش نمایند. بنابراین بهتر است از فیلرهای با ابعاد بزرگتر و منافذ کمتر در آهاردهی استفاده نمود [11، 12، 13، 16 و 20].

⁶ Cooper
⁷ Abell
⁸ Dumas
⁹ Bown
¹⁰ Crouse
¹¹ Spiridonova
¹² Bleached kraft pulp

¹ Fairchild
² Maloney
³ Subramanian
⁴ Gill
⁵ Hedborg

سپس با استفاده از دستورالعمل آزمون‌های استاندارد TAPPI و CPPA کاغذهای دست‌ساز 60 گرمی ساخته شده و آزمون‌های فیزیکی، نوری و مقاومتی بر روی آنها انجام پذیرفت و سپس اثر متفاوت سطوح تزریق افزودنی AKD بر کیفیت کاغذ تحریر تولیدی مورد بررسی قرار گرفت (7,22). ضمناً در این تحقیق از روش تجزیه واریانس یک‌طرفه برای بررسی اثر معنی‌داری و از آزمون دانکن برای مقایسه میانگین‌ها استفاده شده است.

نتایج

در جداول 2 و 3، نتایج آنالیزخواص فیزیکی، مقاومتی و نوری کاغذها در بین ترکیب‌های مختلف ارایه شده است.

و باتوجه به این دامنه، دمای پخت تا 170 درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. خمیر CMP کارخانه ترکیبی از گونه‌های چوبی ممرز¹، راش² و صنوبر³ به نسبت 55، 19 و 26% با بازده حدود 85% می‌باشد. ماده AKD مورد نیاز وارداتی و ماده رنگبر مورد استفاده در خمیرسازی پراکسید⁴، عامل کی‌لیت‌کننده DTPA⁵ و پرکننده مورد استفاده از نوع کربنات کلسیم رسوبی (PCC) بوده است. عامل متغیر، میزان تزریق افزودنی AKD در سه سطح 0، 1 و 1,5% بوده، ولیکن سایر افزودنی‌ها نظیر رنگ⁷ و مواد نگهدارنده⁸ در همه تیمارها یکسان بوده است. خمیرکرافت الیاف بلند (BKP) مورد استفاده در این تحقیق وارداتی (گونه چوبی پیسه‌آ) بوده و مشخصات آن در جدول 1 ارایه شده است.

جدول 1- مشخصات خمیر الیاف بلند وارداتی

ردیف	پارامتر	BKP	واحد
1	رطوبت	10 ± 2	Wt %
2	درجه روشنی خمیر پالایش نشده	78 ± 2	%
3	ماتی در روانی 525 ml (° csf)	65 ± 3	%
4	طول پارگی در روانی 525 ml	8 ± 1	km
5	درجه روانی اولیه	680 ± 30	ml

¹ Carpinus betulus

² Fagus orientalis

³ Populus alba

⁴ H₂O₂ (۴,۵% خمیر)

⁵ Chilating (۰,۲% خمیر)

⁶ Precipitated calcium carbonate

⁷ Dye (۰,۰۰۱۲% خمیر)

⁸ Retention aid (۰,۲۹% خمیر)

⁹ Canadian standard freeness برای ml (درجه روانی) ۲۷۰ ± ۲۵

BKP (۳۷۰ ± ۲۵ برای خمیر ml کارخانه و CMP)

جدول 2- تجزیه واریانس ویژگی‌های فیزیکی - مقاومتی کاغذها

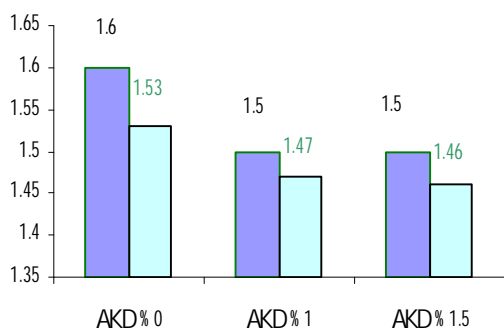
پارامتر	طول پارگی	مقاومت به پارگی	مقاومت به ترکیدگی	مقاومت به کشش	مقاومت به عبور هوا	جذب آب
Fمحاسباتی	50	1400	0	126,4	792,8	38314,3
سطح معنی داری	0,0001	0,0001	1,00	0,0001	0,0001	0,0001

جدول 3- تجزیه واریانس ویژگی‌های نوری کاغذها

پارامتر	روشنی	زردی	ماتی
Fمحاسباتی	88,09	7,89	3,33
سطح معنی داری	0,0001	0,021	0,106

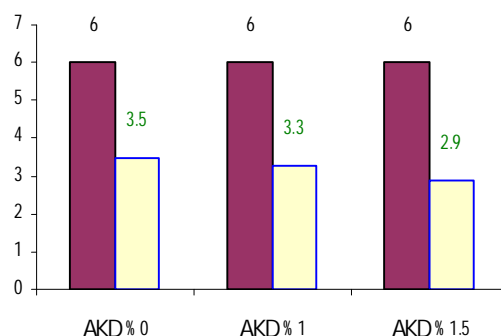
در شکل‌های 1، 2، 3، 4 و 5 روند تغییرات خواص فیزیکی، مقاومتی و نوری کاغذها با افزایش میزان تزریق AKD ارزیابی شده است.

■ Breaking length (km) □ Tensile index (kNm²/g)/10



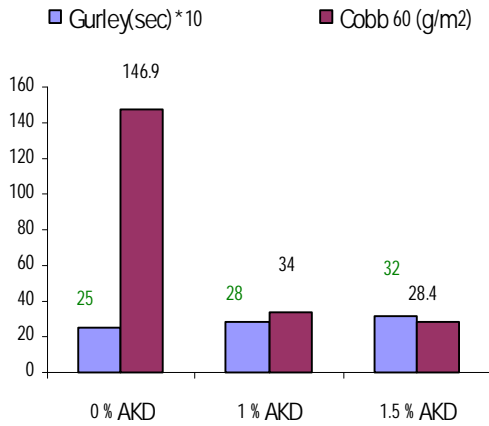
شکل 1

■ Burst index (kpa.m²/g) □ Tear index (mN.m²/g)

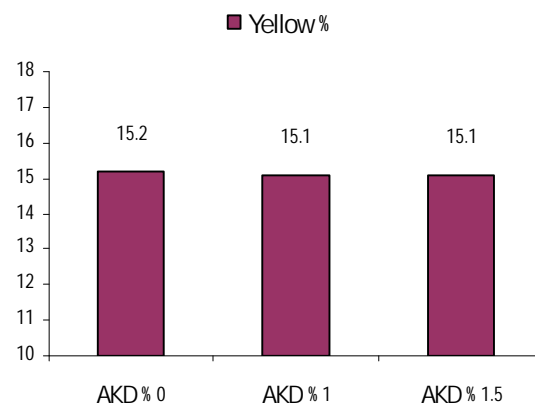


شکل 2

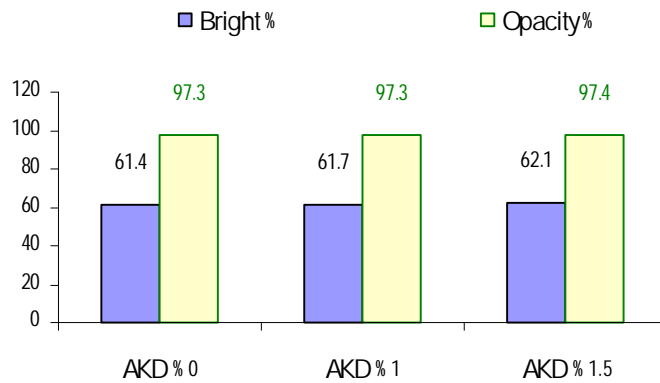
شکل‌های 1 و 2- مقایسه میانگین پارامترهای مقاومتی (ضرایب جهت یکنواختی شکل اعمال گردیده است)



شکل 3

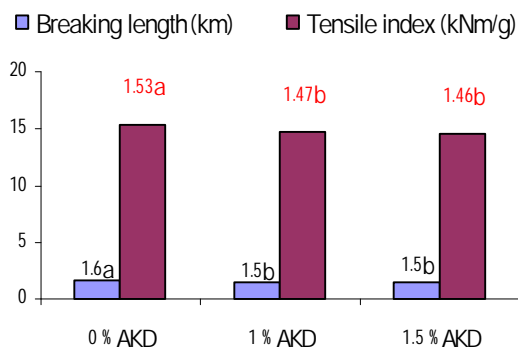


شکل 4

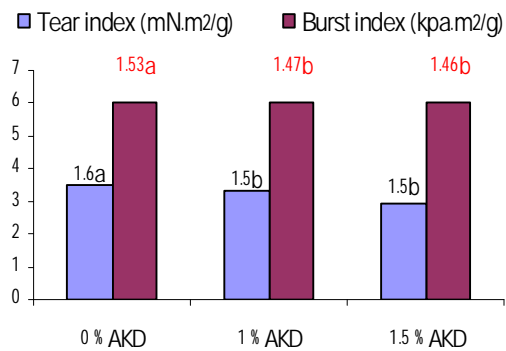


شکل 5

شکل های 3، 4 و 5- مقایسه میانگین پارامترهای فیزیکی-نوری (ضرایب جهت یکنواختی شکل اعمال گردیده است)

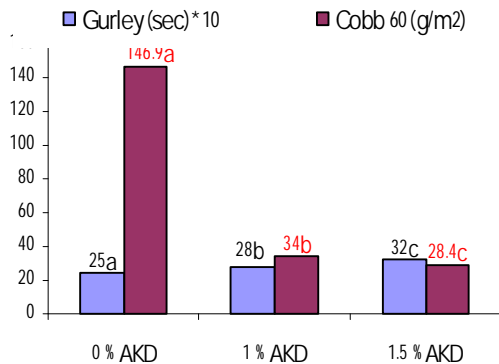


شکل 6

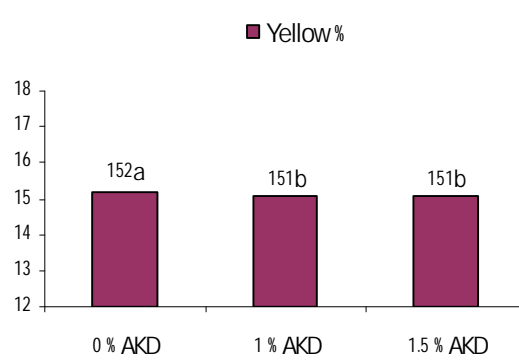


شکل 7

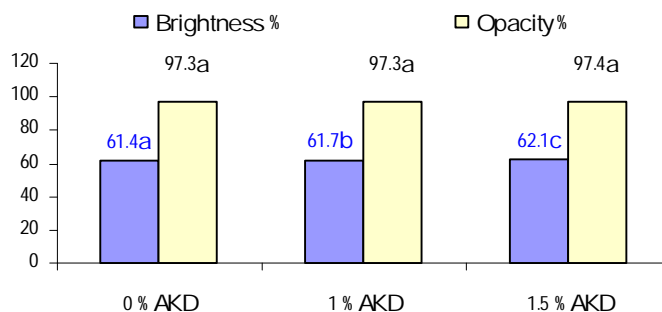
شکل های 6 و 7. گروه بندی دانکن پارامترهای مقاومتی



شکل 8



شکل 9



شکل 10

شکل های 8، 9 و 10 - گروه بندی دانکن پارامترهای فیزیکی - نوری (ضرایب جهت یکنواختی شکل اعمال گردیده است)

میزان جذب آب کاغذ، بیشترین میزان جذب مربوط به تیمار 0 AKD % و کمترین مقدار جذب به تیمار 1,5 AKD % نسبت داده شده است. در خصوص پارامترهای اپتیکی، افزودن سهم AKD تا حدی موجب بهبود میزان روشنی و کاهش میزان زردی کاغذ نهایی گردیده است، به نحوی که بیشترین میزان روشنی کاغذ به تیمار 1,5 AKD % تخصیص یافته است. البته بین مقادیر ماتی سه نوع کاغذ ساخته شده در سطح احتمال 5% اختلاف معنی دار وجود ندارد.

طبق نتایج آزمون های Duncan و Anova، بین مقادیر پارامترهای مقاومتی به استثناء مقاومت - به ترکیبگی بین سایر مقاومت های سه نوع کاغذ ساخته شده در سطح احتمال 5%، از نظر آماری اختلاف معنی دار وجود دارد، به طوری که بیشترین مقاومت ها مربوط به تیمار 0 AKD % و کمترین مقاومت ها به تیمار 1,5 AKD % تخصیص یافته است. برای پارامتر مقاومت به عبور هوای کاغذ، بیشترین مقاومت مربوط به تیمار 1,5 AKD % بوده، در حالی که کمترین میزان مقاومت به تیمار 0 AKD % تخصیص یافته، همچنین برای پارامتر

بحث و نتیجه‌گیری

در شبکه کاغذ می‌باشد. بنابراین کنترل تزریق و واکنش‌های آهاردهنده به‌منظور پیش‌گیری از تغییرات رنگی از اهمیت به‌سزایی برخوردار می‌باشد [23]. درخصوص پارامترهای فیزیکی، افزایش آهاردهنده AKD موجب افزایش مقاومت به عبور هوا از کاغذ گردیده که علت آن افزایش تراکم ساختار شبکه کاغذ از طریق نقش مثبت واکنش متقابل آهاردهنده - پرکننده در حفظ و نگهداشت یکدیگر در شبکه نم‌الیاف می‌باشد که این نتایج با نتایج بررسی‌های کارادامیر و تودورووا هم‌خوانی دارند (23، 15). البته نتایج مطالعات سایر محققان مهمترین عامل در حفظ و ماندگاری AKD را pH خمیر Stock² عنوان نموده‌اند که در این بین بهترین محدوده pH حدود 8 معرفی شده‌است (18). برای پارامتر میزان جذب آب نیز تزریق AKD به‌شدت بر روی آب‌گریزی کاغذ حاصل تاثیر داشته به‌نحوی که تا 80% کاهش در جذب آب کاغذ آهاردمی شده با AKD مشاهده‌شده و علت آن نیز طبق مکانیزم شکل 1، واکنش AKD با الیاف سلولزی بوده که منجر به ایجاد ترکیبات استری (Beta-Keto Ester) گردیده‌است که این مهم یقیناً "علت آب‌گریزی کاغذ را توجیه خواهد نمود [10 و 18]. بنابراین طبق نتایج فوق و رابطه معکوس تزریق AKD با عمده خواص مقاومتی کاغذ و تشدید این افت مقاومت‌ها در اثر حضور PCC به‌عنوان عامل پرکننده اما مزاحم در اتصال بین الیاف-الیاف، یقیناً "سرعت ماشین و بالطبع راندمان تولید کاغذ تحت تاثیر قرار خواهد گرفت که این موضوع بیانگر اهمیت خاص کنترل حضور انواع افزودنی‌ها در کنترل کارایی نهایی سیستم می‌باشد [20].

همگام با تحولات اخیر کاغذسازی و جهش از سیستم‌های اسیدی به‌سمت کاغذسازی با روش‌های قلیایی/خنثی، عامل آهاردهنده AKD در ساخت کاغذهای چاپ و تحریر با محدوده pH بین 7 تا 10 گسترش وسیعی یافته‌است. البته دوز مصرف کمتر AKD (0/1 تا 0/5 % براساس وزن خشک فرنیس) در مقایسه با سایر آهار دهنده‌های رایج (Rosin sizing) با دوز مصرف تقریبی 2 تا 4 % نیز عامل دیگر تقویت‌کننده این تغییر نگرش بوده‌است [18]. بنابراین با توجه به ضرورت به‌کارگیری AKD، اثربخشی حضور آن در ساختار شبکه‌ای کاغذ باید مورد ارزیابی قرار گیرد. در این راستا در تحقیق حاضر، طبق نتایج حاصله در مورد اغلب پارامترهای مقاومتی، افزایش دوز مصرف AKD در کاغذهای تحریر موجب ایجاد تغییرات منفی (کاهش) در مقاومت-ها گردیده که دلیل آن ضعیف‌تر بودن قدرت اتصالات بین الیاف-افزودنی در مقایسه با اتصالات الیاف-الیاف بوده که این نتایج با دستاوردهای تحقیق تودورووا مطابقت داشته‌است [23]. در مورد پارامترهای نوری نیز با تزریق AKD به‌همراه پرکننده کربناتی، آثار مثبت خواص نوری کاغذ حاصل به‌واسطه بهبود درجه-روشنی و ماتی و کاهش زردی محسوس بوده-است که این مهم با استناد به نتایج حاصل و دستاوردهای سایر محققان نظیر سابرامانیا ن ثابت شده‌است [21]، ولیکن ازسوی دیگر تزریق AKD اثر منفی بر تثبیت رنگ کاغذ در اثر ماندگاری¹ (کهنگی) خواهد داشت که احتمالاً "علت این تغییرات مکانیسم کند واکنش‌های AKD با سایر اجزای فیبری و غیر فیبری موجود

² خمیر بخش تر ماشین

¹ Aging

2-Abell.S.(1985). Alkaline papermaking and rosin size. In: Proceedings of TAPPI alkaline papermaking conference. TAPPI press. Pp.31-36.

3-Bartz.W.J.,W.E.Darroch.and F.L.Kurrle.(1994).Alkyl Ketene Dimer Sizing Efficiency and Reversion in Calcium Carbonate Filled papers. Tappi J.12: 139-148.

4- Bottroff.K.J, and M.J Sullivan .(1993). New insight into the AKD sizing mechanism. Nordic pulp and paper research J.8: 86-95.

5- Bown, R. (1997).A review of the influence of pigments on papermaking and coating. Transactions of the 11th fundamental research symposium . Vol.1 , Cambridge, Pira international publications, UK, 83-137.

6- Cooper.C., P. Dart, J. Nicholass , and I. Thorn, (1995).The role of polymers in AKD sizing. Paper Technology . 5: 30-34.

7- CPPA Standard Testing Method. (1996).

8-Crouse, B. and D.G. Wimer. (1990). Alkaline sizing : an overview . TAPPI Neutral /Alkaline Short Course.pp.5-39.

9- Dumas, D.H.(1980). An overview of cellulose-reactive sizes. TAPPI Sizing Short Course, pp.47-54.

10- Eklund, D. and T.Linstrom.(1991). Paper chemistry an introduction .First English Edittion. DT paper science publications, London.

11- Fairchild, G.H. (1992). Increasing the filler content of PCC-filled alkaline papers, Tappi J.75(8), 85-90.

12- Gill R.A.(1990). PCC filler : High opacity and a whole lot more. Neutral/Alkaline papermaking Short Course. Tappi press. Pp. 91-97.

منابع

- 1-گرمارودی، ا. رسالتی، ح. مهدوی، س. (1386). تاثیر ترکیب ماده اولیه چوبی بر ویژگی های خمیر کاغذ شیمیائی-مکانیکی برای ساخت کاغذ روزنامه. مجله پژوهش و سازندگی. شماره 76.

- 13- Hedborg, F. and T. Linstrom , (1993). Adsorption of cationic starch on a CaCO₃ filler . Nordic pulp and paper research J. 3: 319-325.
- 14- Isogai , A. (1999). Mechanism of paper sizing by AKD. J.pulp paper sci., 7: 251-255.
- 15- Karademur, A. (2002). Quantitative determination of AKD retention in paper made on a pilot paper machine. Turk J. Agric for © T.BÜTAK.26,253-260.
- 16- Maloney, T. C, Ataide J.Kekkonen J. Forsmand H. and Hoeg-Petersen H. (2005). Changes to PCC structure in papermaking. Proceedings of XIX national technicelpa conference , Lisbon, Portugal.
- 17-Odberg, L., T. Linstrom, B. Liedberg and J. Gustavsson.(1987). Evidence of beta-ketoster formation during the sizing of paper with AKD , Tappi J.4: 135-139.
- 18-Roberts, J.C., D.N. Garner and U.D. Akpabio. (1985). The mechanism of alkyl ketene dimer sizing of paper, part I. Tappi J.4: 118-121.
- 19- Spiridonova , B. et al. (2007) , Utilization of a chemical- mechanical pulp with improved properties poplar wood in the composition of packing papers. Journal of bio resources . 2(1), 34-40.
- 20- Subramanian, R. Maloney, T. and Paulapuro, H. (2005). Calcium carbonate composite fillers, Tappi J.4 (7), 23-27.
- 21- Subramanian, R. Fordsmand, H and Hannu Paulaporu. (2007). PCC cellulose composite fillers. BioResources 2 (1) , 91-105.
- 22- Tappi.(2000). Standard Test Methods, Tappi press, Atlanta, GA.
- 23- Todorova , D. S.Bencheva,,K.Todorova, R.Tosunov.(2008). Influence of the AKD sizes on the furnish behaviour and paper properties. Journal of the University of chemical technology and metallurgy, 43, 4, 388-393.