



نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و پنجم، شماره سوم، ۱۳۹۷
<http://jwfst.gau.ac.ir>
DOI: 10.22069/jwfst.2018.14657.1730

ارزیابی توالی افزودن نانوالیاف سلولز، نشاسته و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی بر مقاومت کششی کاغذ

*پژمان رضایتی چرانی^۱، محمدهادی مرادیان^۱ و محمدعلی سعادت‌نیا^۱

^۱استادیار گروه مهندسی صنایع سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیاء بهبهان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۷/۰۹

چکیده

سابقه و هدف: افزودنی‌های فراوانی در پایانه تر کاغذسازی معمولاً در قسمت‌های متفاوتی، برای اهداف معین، استفاده می‌شوند. هنگامی که از چند افزودنی به خمیر کاغذ استفاده می‌شود اغلب ترتیب اضافه کردن مواد تأثیر متفاوتی بر خواص کاغذ نهایی می‌گذارد. در این پژوهش، توالی افزودن نانوالیاف سلولز، نشاسته و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی به خمیر کاغذ و اندازه‌گیری زمان زهکشی خمیر کاغذ، دانسیته و مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق خمیر کاغذ رنگبری شده باگاس از کارخانه کاغذ پارس، نانوالیاف سلولز تهیه شده به روش سوپر آسیاب، نشاسته کاتیونی با درجه جایگزینی حدود 0.35 mol/mol ، و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی با وزن ملکولی زیاد و شارژ الکتریکی کم مورد استفاده قرار گرفت. قبل از تهیه کاغذها نمونه‌های خمیر کاغذ پایه با افزودن ۳ درصد نانوالیاف سلولز با غلظت 0.3 درصد، ۱ درصد نشاسته کاتیونی با غلظت 0.5 درصد و 0.3 درصد پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی با غلظت 0.5 درصد با توالی‌های متفاوت تهیه و سپس کاغذ ساخته شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که استفاده از این مواد افزودنی با هر توالی باعث افزایش دانسیته، مقاومت کششی و زمان زهکشی شد. اما مناسب‌ترین توالی با استفاده از دو افزودنی با ترتیب ابتدا بسیار و سپس نانوالیاف سلولز به سوسپانسیون رقیق خمیر کاغذ به دست آمد که تحت این شرایط فرض می‌شود لیاف سلولز ابتدا توسط بسیار کاتیونی شبکه‌های بزرگ کلوخه‌ای شکل تشکیل دهند و سپس طی نیروهای برشی به شبکه کوچکتر خرد شوند و بعد نانوالیاف سلولز با جذب به درون شبکه موجب بهبود اتصالات و افزایش مقاومت کششی کاغذ، ضمن افزایش محدودی در زمان زهکشی شود. بین توالی‌های مختلف استفاده از سه ماده افزودنی، شاخص مقاومت کششی و دانسیته تفاوت معنی‌داری نشان نداد. اما استفاده از سه ماده افزودنی در تمام حالات سبب بهبود مقاومت کششی نسبت به توالی دوتایی و کاغذ شاهد به‌طور معنی‌داری شده است. همچنین هنگامی که ابتدا نشاسته کاتیونی افزوده شود کمترین زمان زهکشی و هنگامی که ابتدا نانوالیاف سلولز افزوده شود بیشترین زمان زهکشی مشاهده شد. به‌علاوه در نمونه‌های دارای سه ماده افزودنی بیشترین ضخامت در تیماری به‌دست آمد که نانوالیاف سلولز در مرحله اول به سوسپانسیون اضافه شده بود.

*مسئول مکاتبه: p.rezayati@gmail.com

نتیجه‌گیری: استفاده از نانوالیاف سلولز همراه با نشاسته و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی ضمن اعمال نیروی برشی محدود می‌تواند با ماندگاری نرمة‌های میکرونی و نانویی بیشتر سبب افزایش دانسیته کاغذ و زمان زهکشی شود. با ارزیابی اثرات استفاده از توالی این افزودنی‌ها بر مقاومت به کشش، دانسیته و زهکشی می‌توان گفت که توالی دوتایی ابتدا نشاسته کاتیونی و سپس نانوالیاف سلولزی و توالی سه‌تایی ابتدا نشاسته کاتیونی و سپس نانوالیاف سلولز و نهایتاً پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی می‌تواند به‌عنوان بهترین توالی برای کاغذسازی از خمیر کاغذ سودای باگاس برای دستیابی به بیشترین مقاومت کششی و کمترین زمان زهکشی معرفی شود.

واژه‌های کلیدی: مقاومت کششی، نشاسته کاتیونی، نانوالیاف سلولز، پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی، کاغذسازی

مقدمه

افزودنی‌های فراوانی در پایانه تر کاغذسازی معمولاً در قسمت‌های متفاوتی، برای اهداف معین، استفاده می‌شوند. افزودنی‌هایی چون نشاسته (۱-۵) و پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی^۱ (۶-۹) به سبب ماهیت خود معمولاً به‌طور گسترده در فرآیند کاغذسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نانوالیاف سلولز نیز به‌عنوان یک افزودنی دوست‌دار محیط زیست در تحقیقات سال‌های اخیر به شدت برای مصارف مختلف از جمله صنایع کاغذ و مقوا مورد توجه قرار گرفته است (۸، ۱۰-۱۴). عموماً، در اثر فرآیند تولید، دیواره خارجی الیاف سلولز به شدت فیبریله شده و تا حدودی طول آنها نیز کوتاه می‌شود، همچنین در مقیاس نانو، به‌دلیل افزایش قابل توجه سطح ویژه، امکان ایجاد پیوند با سطوح الیاف معمولی به‌شدت افزایش می‌یابد و نیز به‌دلیل ابعاد کوچک و در نتیجه افزایش انعطاف‌پذیری، قابلیت قرارگیری نانوالیاف در فضاهای بین الیاف متداول خمیرکاغذ منجر به کاهش فواصل بین سطوح و در نتیجه افزایش احتمال برقراری پیوند هیدروژنی می‌شود (۱۵). این مواد در ساخت کاغذ و مقوا، معمولاً به‌عنوان مواد تقویت‌کننده ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کاغذ استفاده می‌شوند (۱۶). برخی از مهمترین اثرات استفاده از CNF عبارتند از: ۱- افزایش مقاومت خشک و

متعاقب آن امکان افزایش استفاده از پرکننده (۱۷) ۲- کمک نگهدارنده پرکننده (۱۸، ۱۹) ۳- افزایش مقاومت به نفوذ اکسیژن (۲۰) ۴- افزودنی مناسب در پوشش‌دهی (۲۱) ۵- بهبود مقاومت سطح کاغذ برای کاهش غبارریزی و کنده شدن الیاف سطحی (۲۲) ۲۴. استفاده دوتایی از CNF- نشاسته کاتیونی^۲ (۱۸)، و نیز نانوالیاف سلولز- CPAM در ساخت کاغذ نیز مورد تحقیق قرار گرفته است که دلالت بر بهبود خصوصیات کاغذ حاصل بوده است (۱۵، ۲۲، ۲۵). نظر به اثر مثبت استفاده ترکیبی از این مواد به صورت دوتایی، در این تحقیق، اثر توالی استفاده ترکیبی از هر سه ماده مذکور، CNF، CS و CPAM در ساخت کاغذ دست‌ساز و تاثیر آنها بر دانسیته، مقاومت کششی کاغذ و زمان زهکشی هنگام کاغذسازی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد: در این تحقیق، خمیر کاغذ رنگبری شده باگاس از کارخانه کاغذ پارس تهیه گردید. درجه روانی خمیرکاغذ ۴۳۰ میلی‌لیتر به روش استاندارد کانادایی و روشنی کاغذ حاصل از خمیرکاغذ مذکور ۸۰ درصد ایزو بود. CNF تهیه شده به‌روش سوپر آسیاب^۳ از آلفاسلولز سوزنی برگان از شرکت تعاونی دانش بنیان

2- Cationic Starch

3- Super Grinder

1- Cationic polyacrylamide (CPAM)

اضافه گردید و پس از ۲ دقیقه، ۵۰ میلی لیتر آب مقطر به داخل بالن اضافه و به مدت ۲ دقیقه با دست تکان داده شد. محتویات بالن با کمک یک مگنت صاف به مدت ۳ ساعت هم زده شد. بالن حاوی بسیار حدود ۲۴ ساعت در یخچال نگهداری شد. سپس هنگام استفاده، محتویات بالن با آب مقطر به حجم ۲۵۰ میلی لیتر رسانده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. محلول بسیار ساخته شده با غلظت ۰/۰۵ درصد، برای ساخت کاغذ مورد استفاده قرار گرفت.

برای تهیه کاغذهای ترکیبی با افزودن CNF، CPAM و CS، ابتدا سوسپانسیون خمیرکاغذ با ۰/۳ درصد خشکی درون بشر ۲۰۰۰ میلی لیتر ریخته شد و با دستگاه هم زن با ۲۰۰۰ دور در دقیقه ضمن هم زدن سوسپانسیون مواد دیگر به آن اضافه شدند. نمونه های خمیرکاغذ پایه با افزودن ۳ درصد نانوالیاف سلولز، ۱ درصد نشاسته کاتیونی و ۰/۳ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی تهیه و سپس کاغذ ساخته شد. توضیح این که پس از افزودن هر یک از مواد CNF، CS و CPAM، سوسپانسیون به مدت ۱ دقیقه هم زده شد. سوسپانسیون به دست آمده سپس در داخل محفظه سیستم ساخت کاغذ دست ساز ریخته شد. در ادامه مشابه روش های متداول عمل گردید. توالی افزودن مواد افزودنی طبق جدول ۱ انجام شد. مدت زمان زهکشی آب سوسپانسیون مصرفی هنگام ساخت کاغذ دست ساز به عنوان معیاری از تأثیر نقش توالی استفاده از مواد افزودنی در زهکشی در نظر گرفته شد. مطابق با استانداردهای آیین نامه تاپی^۲ اندازه گیری درجه روانی خمیرکاغذ اولیه (T 227 om-04)، و ساخت کاغذ دست ساز با گراماژ ۱۰۰ گرم بر مترمربع (T 205 sp-02)، اندازه گیری دانسیته از طریق اندازه گیری ضخامت (T 411 om-05)، گراماژ (T 410 om-02)، و ویژگی های کششی (T 404 cm-92) انجام شد.

نانو نوین پلیمر تهیه شد (۸). متوسط قطر و طول آن توسط تولیدکننده به ترتیب 10 ± 35 نانومتر و ۱۰ میکرومتر گزارش شده است. همچنین CS مورد استفاده در این پژوهش از شرکت گلوکوزان تهیه شد و دارای pH حدود ۶، درجه جایگزینی حدود ۰/۳۵ mol/mol، میزان پروتئین ۱/۵ درصد، نیتروژن ۰/۲۵ درصد، خاکستر ۲ درصد و رطوبت نیز حدود ۱۱ درصد بر اساس وزن خشک بود. CPAM با نام تجاری PL 15 20 نیز با وزن مولکولی ۷ میلیون گرم بر مول و ۲۰ درصد دانسیته شارژ مولکولی گروه های کاتیونی که جزء گروه بسپارهای با وزن مولکولی زیاد و شارژ الکتریکی کم محسوب می شود، از شرکت سوئدی مواد شیمیایی Eka^۱ تهیه شد.

روش ها: سوسپانسیون CNF با غلظت ۰/۳ درصد از ژل اولیه با غلظت ۳ درصد با رقیق سازی با آب مقطر ساخته شد و در طول زمان استفاده با کمک مگنت پیوسته در حال چرخش ملایم بود. CS به صورت محلول با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر آماده سازی شد. برای این منظور، CS ناخالص تعیین شده در یک ارلن ریخته شد و وزن آن با آب مقطر به ۲۵۰ گرم رسید. با قرار دادن ارلن حاوی محلول CS ضمن هم خوردن با مگنت روی هیتر در مدت ۳۰ دقیقه و به آرامی به دمای ۹۰ درجه سانتی گراد رسانده شد و سپس به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری گردید. سپس دمای محلول به ۵۵ درجه سانتی گراد رسانده شد. محلول CS حاصل هر روز به صورت تازه آماده و مورد مصرف قرار گرفت تا از تغییرات ویسکوزیته و غلظت ناشی از اثرات محیطی جلوگیری شود.

آماده سازی CPAM به روش ارائه شده توسط رضایتی-چرانی و همکاران (۲۰۱۳) صورت گرفت (۱۵). به این منظور ابتدا ۰/۱۲۵ گرم از بسپار CPAM درون یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد. سپس ۱/۵ میلی لیتر اتانول برای کمک به انحلال بهتر بسپار به آن

2- Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI)

1- Eka Chemicals (Bohus, Sweden)

جدول ۱- پارامترها و خصوصیات توالی افزودن مواد افزودنی در ساخت کاغذ دست‌ساز.

Table 1. Sequence parameters and properties of adding chemical in handsheet making.

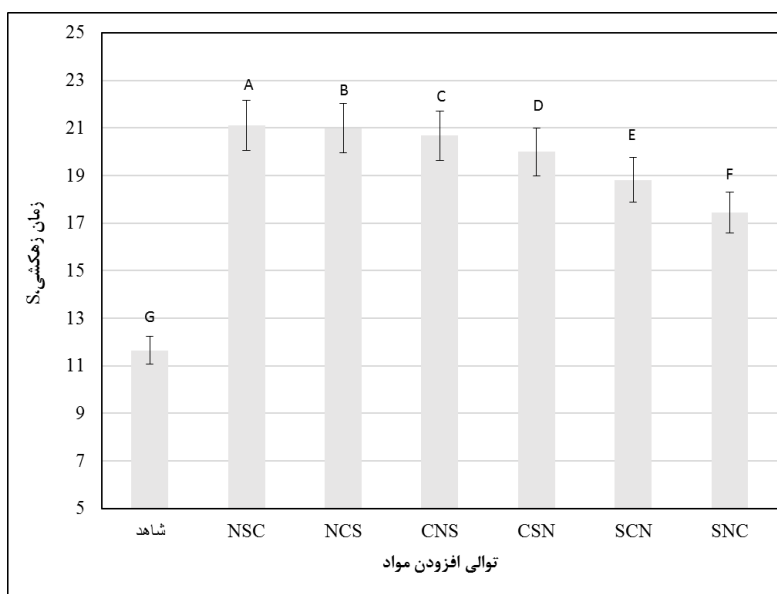
ردیف	عنوان توالی	افزودن مواد شیمیایی در گام نخست	دور هم زن مکانیکی (rpm) و مدت (min)	افزودن مواد شیمیایی در گام دوم	دور هم زن مکانیکی (rpm) و مدت (min)	افزودن مواد شیمیایی در گام سوم	دور هم زن مکانیکی (rpm) و مدت (min)
۱	شاهد*	-	2000-1	-	-	-	-
۲	NC	نانوالیاف سلولز	2000-1	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	-	-
۳	CN	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1	-	-
۴	NS	نانوالیاف سلولز	2000-1	نشاسته کاتیونی	2000-1	-	-
۵	SN	نشاسته کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1	-	-
۶	NSC	نانوالیاف سلولز	2000-1	نشاسته کاتیونی	2000-1	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1
۷	NCS	نانوالیاف سلولز	2000-1	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	نشاسته کاتیونی	2000-1
۸	SNC	نشاسته کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1
۹	SCN	نشاسته کاتیونی	2000-1	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1
۱۰	CSN	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	نشاسته کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1
۱۱	CNS	پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی	2000-1	نانوالیاف سلولز	2000-1	نشاسته کاتیونی	2000-1

*: خمیر کاغذ بدون افزودنی

نتایج و بحث

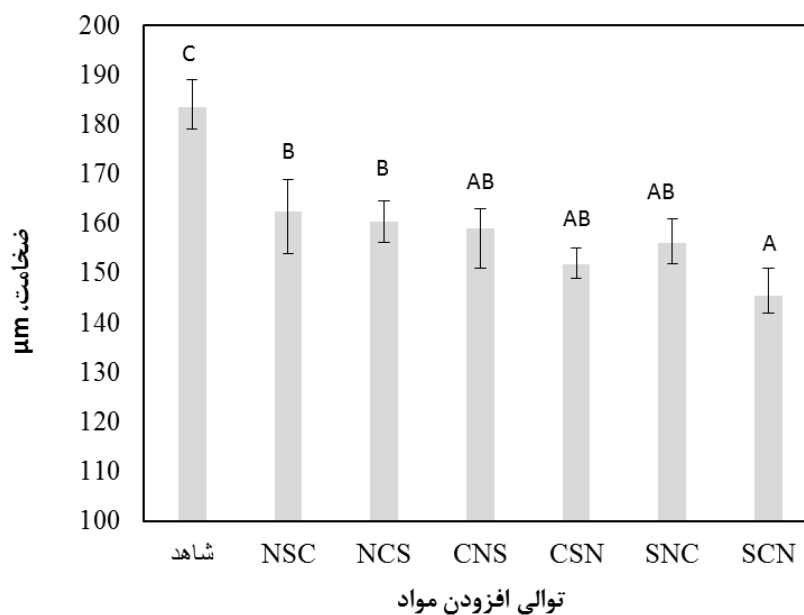
تاثیر توالی استفاده از CNF، CS و CPAM بر زهکشی خمیر کاغذ: به طور کلی، CNF علاوه بر اینکه خود به ماندگاری بیشتر نرمه‌ها از طریق فرآیند پل زنی کمک می‌کند (۱۸، ۱۹)، به عنوان نوعی نرمه نیز سبب تاخیر در زهکشی می‌شود (۲۶). در مقابل، CPAM و CS نیز، هر دو نقش کمک نگدارنده نرمه‌ها و CNF

را از طریق فرآیند کلوخه‌سازی و پل زنی دارند و زهکشی خمیر کاغذ را تسهیل می‌کنند (۲۶-۲۸). بنابراین می‌توان انتظار داشت که با وجودی که ماندگاری نرمه‌ها و CNF موجب افزایش مدت زهکشی می‌شود، ولی به دلیل قابلیت کلوخه‌سازی و پل زنی CPAM و CS، این افزایش مدت زهکشی، تا حدودی تقلیل یابد.



شکل ۲- تأثیر توالی مواد افزودنی بر زهکشی حین کاغذسازی.

Figure 2. The Effect of sequence of additives on drainage during handsheet making.



شکل ۳- تأثیر توالی مواد افزودنی بر ضخامت کاغذ دست ساز.

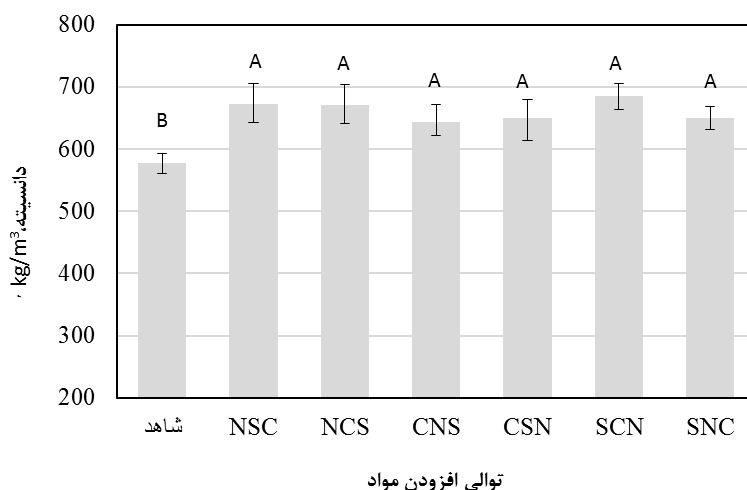
Figure 3. The Effect of sequence of additives on thickness of handsheet.

ورقه تر کاغذ را داشت که باعث افزایش ضخامت ورقه کاغذ و در نتیجه کاهش دانسیته آن می‌شود. از طرفی، ماندگاری بیشتر نرمه‌ها و CNF در شبکه کاغذ می‌تواند سبب افزایش دانسیته شود. بنابراین در

تأثیر توالی استفاده از CNF، CS و CPAM بر دانسیته کاغذ: با عملکرد کلوخه‌سازی و پل‌زنی بسپارهای کاتیونی میزان کلوخه در سوسپانسیون افزایش و در نتیجه می‌توان انتظار شکل‌گیری نامناسب

بیشتری نسبت به نمونه شاهد به دست آمده است. به دلیل یکسان بودن کل مدت استفاده از نیروی برشی برای شکستن کلوخه‌های تشکیل شده ضمن افزودن مواد در همه توالی‌ها، می‌توان گفت نقش توالی افزودن مواد در اختلاف دانسیته کاغذهای حاصل معنی‌دار نبوده است. این نتایج با نتایج مربوط به ضخامت کاغذ نیز تطابق دارد. به عنوان مثال نمونه شاهد به سبب عدم استفاده از افزودنی‌ها، ضخامت بیشتری داشته بنابراین می‌بایست گراماژ کمتری داشته باشد که شکل ۴ نیز آن را تأیید می‌کند. در بین توالی‌های ترتیب افزودن افزودنی‌ها نیز اگر چه به لحاظ اختلاف دانسیته اختلاف معنی‌داری حاصل نشده است اما به نظر می‌رسد در توالی SNC به سبب عملکرد نامناسب کلوخه‌سازی و پل‌زنی، به لحاظ عددی دانسیته و ضخامت آن نسبت به توالی‌های دیگر کمتر شده است که بیانگر ماندگاری محدود افزودنی‌ها در ساختار کاغذ بوده است و انتظار می‌رود در مقاومت‌های مکانیکی اثر کند.

صورت شکستن کلوخه‌ها (پس از تشکیل و یا جلوگیری از کلوخه شدن زیاد سوسپانسیون) پس از افزودن کمک نگهدارنده‌ها، می‌تواند نه تنها کاهش دانسیته ناشی از کلوخه شدن ترکیبات سوسپانسیون را جبران کند، بلکه به دلیل ماندگاری بیشتر نرمه‌ها سبب افزایش دانسیته کاغذ نیز شود (۲۹). شکل ۴ نتایج استفاده از توالی مواد افزودنی بر دانسیته کاغذ ساخته شده را نشان می‌دهد. دانسیته کاغذهای شاهد بدون افزودنی، کمتر از بقیه کاغذها به دست آمده است که می‌تواند به دلیل حذف نرمه‌ها از توری کاغذسازی باشد که سبب تشکیل ساختاری با تخلخل بیشتر (دانسیته کمتر) می‌شود. توضیح اینکه در شرایط اخیر، برای دستیابی به گراماژ معین در کاغذ شاهد، خمیر کاغذ اولیه کمی بیشتر استفاده می‌شود. با توجه به شکل ۴، ارزیابی آماری دانسیته کاغذهای حاصل از توالی‌ها با آزمون دانکن در سطح ۹۵ درصد، آن‌ها را در دو گروه متفاوت قرار داده است. می‌توان گفت با استفاده از مواد افزودنی در همه توالی‌ها دانسیته



شکل ۴- تأثیر توالی مواد افزودنی بر دانسیته کاغذ دست‌ساز.

Figure 4. The Effect of sequence of chemical additives on density of handsheet.

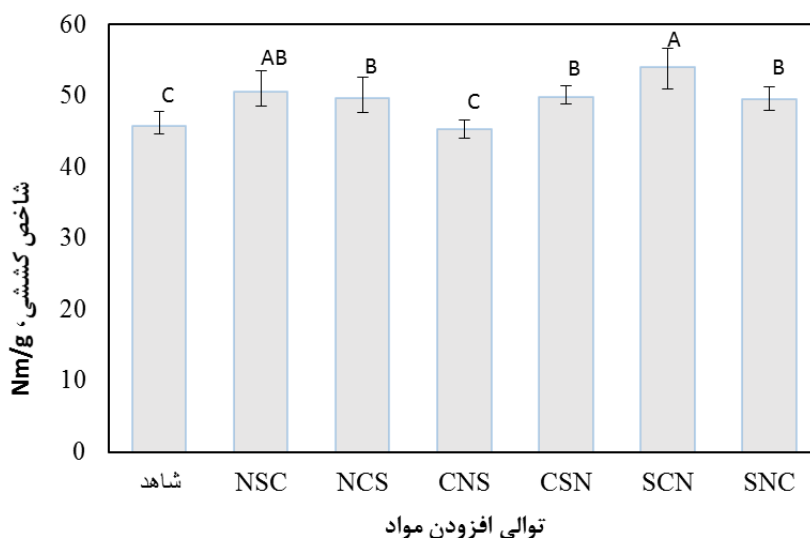
کششی علاوه بر ارزیابی توالی سه ماده افزودنی، تأثیر استفاده دو به دو آن‌ها نیز به دلیل اهمیت این شاخص

تأثیر توالی استفاده از CS، CNF و CPAM بر شاخص مقاومت کششی کاغذ: در بررسی مقاومت

افزودن CNF، نانوذرات آنیونی در میان شبکه بسیار-الیاف جای می‌گیرند. در حالی که اگر ابتدا نانوذرات آنیونی (CNF) افزوده شود، پس از افزودن بسیار کاتیونی، موقعیت‌های کاتیونی موجود در رشته‌های بسیار بیشتر توسط نانوذرات اشغال می‌شود تا الیاف و سهم پل زنی بسیار بین الیاف کمتر می‌شود و احتمالاً به همین دلیل افزودن کاتیون در ابتدا، مقاومت کششی کاغذ را بیشتر افزایش می‌دهد (۳۰).

در بخش استفاده از سه ماده افزودنی (CNF، CS و CPAM) با توالی‌های مختلف، اختلاف معنی‌داری در مقاومت کششی کاغذها مشاهده نشد و کلیه تیمارهای مربوطه در یک گروه (A) قرار گرفتند. اما استفاده از توالی ۳ ماده افزودنی نسبت به توالی ۲ ماده افزودنی (CNF با CS یا CPAM) مقاومت کششی را تا حد معنی‌داری افزایش داده است. با توجه به خصوصیات متفاوت هر یک از این سه ماده افزودنی در تعامل با الیاف سلولز و نیز با یکدیگر، به نظر می‌رسد که برای درک مکانیسم اثرات متقابل این مواد با هم و با الیاف سلولز نیاز به مطالعات بیشتر باشد.

مکانیکی مورد توجه فرار گرفت (شکل ۵). ارزیابی آماری مقاومت کششی کاغذهای حاصل از توالی‌ها، آنها را در چهار گروه متفاوت قرار داده است. با توجه به شکل، استفاده از سه ماده افزودنی در تمام حالات سبب بهبود مقاومت کششی نسبت به توالی دوتایی و کاغذ شاهد به‌طور معنی‌داری شده است. در توالی افزودن دو ماده (نانوالیاف سلولز آنیونی و نشاسته یا پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی) به خمیرکاغذ، استفاده از ۳ درصد CNF به همراه ۱ درصد CS مقاومت کششی بیشتری نسبت به حالت افزودن ۳ درصد CNF به همراه ۰/۳ درصد CPAM ایجاد کرده است. همچنین توالی که CNF قبل از بسیارهای CS و CPAM استفاده شود، نسبت به توالی که CNF بعد از افزودن CS و CPAM استفاده شود از نظر آماری مقاومت کششی کمتری ایجاد کرده است. به عبارتی استفاده از توالی ابتدا بسیار کاتیونی سپس CNF بهتر از حالت عکس آن است. افزودن ابتدا بسیار کاتیونی نسبت به حالت عکس آن، موجب پل زدن بیشتر بسیار بین الیاف می‌شود به‌طوری‌که پس از



شکل ۵- تأثیر بکارگیری توالی مواد افزودنی بر مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز.

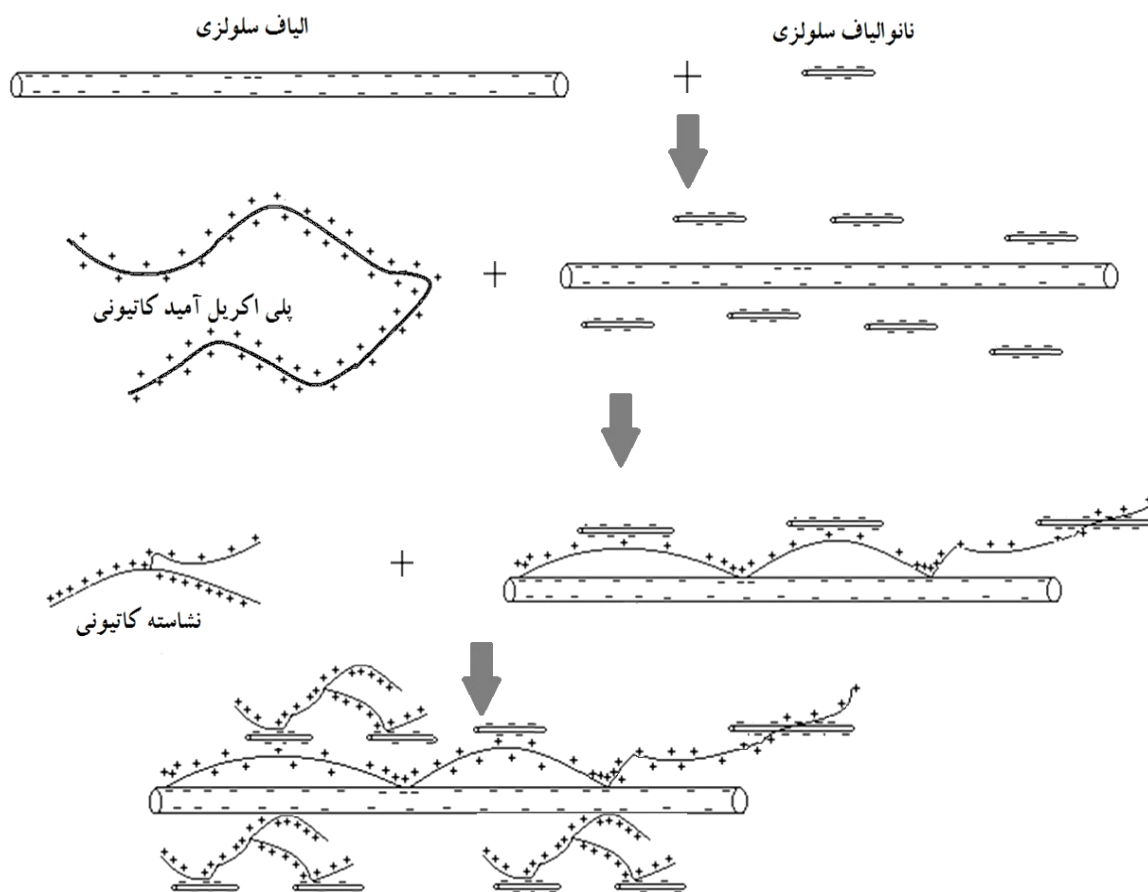
Figure 5. The Effect of sequence application of additives on tensile strength of handsheet.

هنگام استفاده از توالی CNS نیز، CPAM که نوعی بسیار خطی دارای وزن مولکولی زیاد و بار کاتیونی کم تا متوسط است در ابتدا تمایل دارد به صورت نیمه خوابیده بر الیاف خمیرکاغذ و با انتهای آزاد به صورت دم یا حلقه از طریق جذب بارهای الکتریکی مثبت بسیار به بارهای منفی الیاف و نرمه‌های خمیرکاغذ، در سوسپانسیون تشکیل کلوخه دهد. در مرحله بعد، ضمن ایجاد نیروی برشی این کلوخه‌ها به کلوخه‌های کوچکتری شکسته می‌شوند. هر چه نیروی برشی و مدت زمان اعمال آن در این مرحله بیشتر باشد کلوخه‌ها به میزان بیشتری به تکه‌های کوچک‌تر تبدیل می‌شوند. در صورت افزودن CNF با بار منفی، آنها بین رشته‌های بسیار کاتیونی چسبیده بر سطح الیاف مشابه پل عمل کرده و موجب کلوخه شدن مجدد آنها می‌شوند، البته به صورت متراکم‌تر و محکم‌تر از کلوخه‌های مرحله قبل خواهد شد. به کارگیری مجدد نیروی برشی ملایم پس از افزودن CNF، می‌تواند منتهی به جایگیری مناسب‌تر CNF در بین شبکه الیاف خمیرکاغذ و CPAM شود. ضمن این‌که بخشی از CNF با بار منفی ممکن است همچنان در سوسپانسیون به صورت آزاد و حتی بین اتصالات الیاف خمیرکاغذ و CPAM باقی‌مانده باشد. همچنین، در این شرایط بخش‌هایی از الیاف خمیرکاغذ که به CPAM اتصال ندارد همچنان توانایی جذب بار مثبت در شرایط مناسب را دارد. لذا در صورت استفاده از CS به‌عنوان یک بسیار با وزن مولکولی کم و طول زنجیره کوتاه دارای بار مثبت، انتظار می‌رود CS که به مراتب کوتاه‌تر و شاخه‌دارتر از CPAM می‌باشد، از یک سو به CNF در سوسپانسیون که همچنان آزاد هستند، جذب شوند و از سویی دیگر، جذب مناطق آزاد الیاف خمیرکاغذ شود. شرایط اخیر ضمن کمک به ماندگاری CNF در ساختار کاغذ، امکان ایجاد شبکه نسبتاً پیوسته‌ای را

بررسی تئوری توالی افزودن مواد: در خصوص تئوری به‌کارگیری سیستم سه‌تایی افزودنی‌ها در این تحقیق، فرض می‌شود هنگام استفاده از توالی NCS، به سبب اینکه عموماً الیاف سلولز با ابعاد میکرونی و نانویی، هر دو بار الکتریکی منفی دارند در محیط آبی سوسپانسیون به خوبی پراکنده شوند و حتی مخلوط‌سازی بیشتر آنها نقش عمده‌ای در عملکرد بهتر آنها و در نهایت در بهبود مقاومت کششی کاغذ نمی‌تواند ایفاء کند. سپس با افزودن CPAM، ذرات با بار منفی شامل نرمه‌ها، الیاف خمیرکاغذ و CNF به طور گسترده جذب این بسیار خواهد شد به طوری که در رقابت بین الیاف خمیرکاغذ و CNF، پیش‌بینی می‌شود CNF به دلیل داشتن سطح تماس بیشتر (۳۱)، با شدت بیشتری نسبت به الیاف خمیرکاغذ جذب این بسیار شوند. بر این اساس، در سوسپانسیون حاصل دو ترکیب امکان حضور دارد: یکی ترکیب CPAM-الیاف خمیرکاغذ و دیگری ترکیب CNF-CPAM. در صورت افزودن CS به این سیستم، پیش‌بینی می‌شود CS بتواند در نهایت به صورت محدودتر با جذب CNF و بخش‌هایی از الیاف خمیرکاغذ با پتانسیل جذب بار کاتیونی در سوسپانسیون، موجب بهبود در مقاومت کششی کاغذ شود. در نتیجه انتظار می‌رود ماندگاری CNF در این توالی هنگام کاغذسازی مناسب باشد. در صورت استفاده از توالی NSC نیز شرایط فوق می‌تواند با شدت کمتری اتفاق بیفتد. توضیح اینکه تصور می‌شود، کلوخه‌های تشکیل شده در این صورت پس از افزودن CS در اثر نیروی برشی حاصل از تلاطم به‌کار گرفته در این مرحله نسبت به حالت افزودن CPAM به سوسپانسیون دارای CNF با انرژی کمتری شکسته شوند. طرح کلی برقراری پیوند بین الیاف و افزودنی‌ها در سوسپانسیون خمیرکاغذ هنگام به‌کارگیری توالی NCS در شکل ۶ نشان داده شده است.

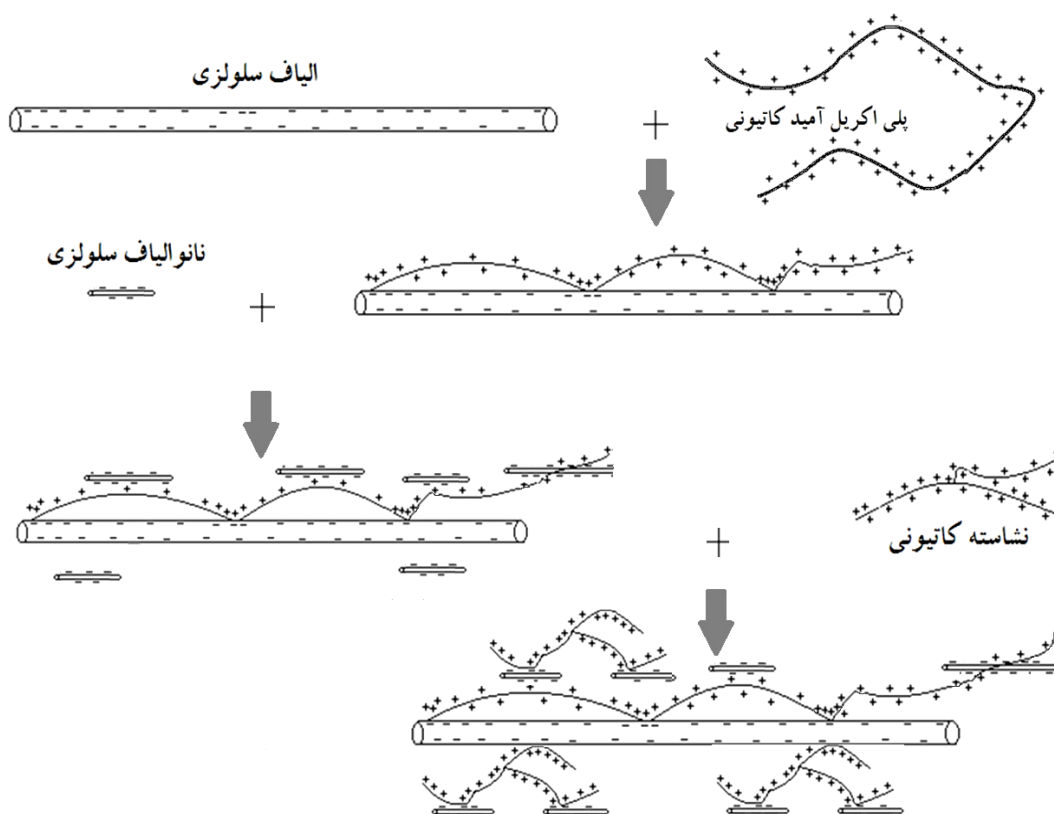
خمیرکاغذ هنگام به‌کارگیری توالی CNS را نشان می‌دهد.

می‌تواند فراهم سازد. شکل ۷ طرح کلی برقراری پیوند بین الیاف و افزودنی‌ها در سوسپانسیون



شکل ۶- طرح کلی برقراری پیوند بین الیاف و افزودنی‌ها در سوسپانسیون خمیرکاغذ هنگام به‌کارگیری توالی سیستم سه تایی افزودنی‌ها به‌ترتیب نانوالیاف سلولزی، پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی و نشاسته کاتیونی.

Figure 6. General scheme of bondage between fibers and additives in the pulp slurry when applying three additives of cellulose nanofibers, cationic polyacrylamide and cationic starch respectively.

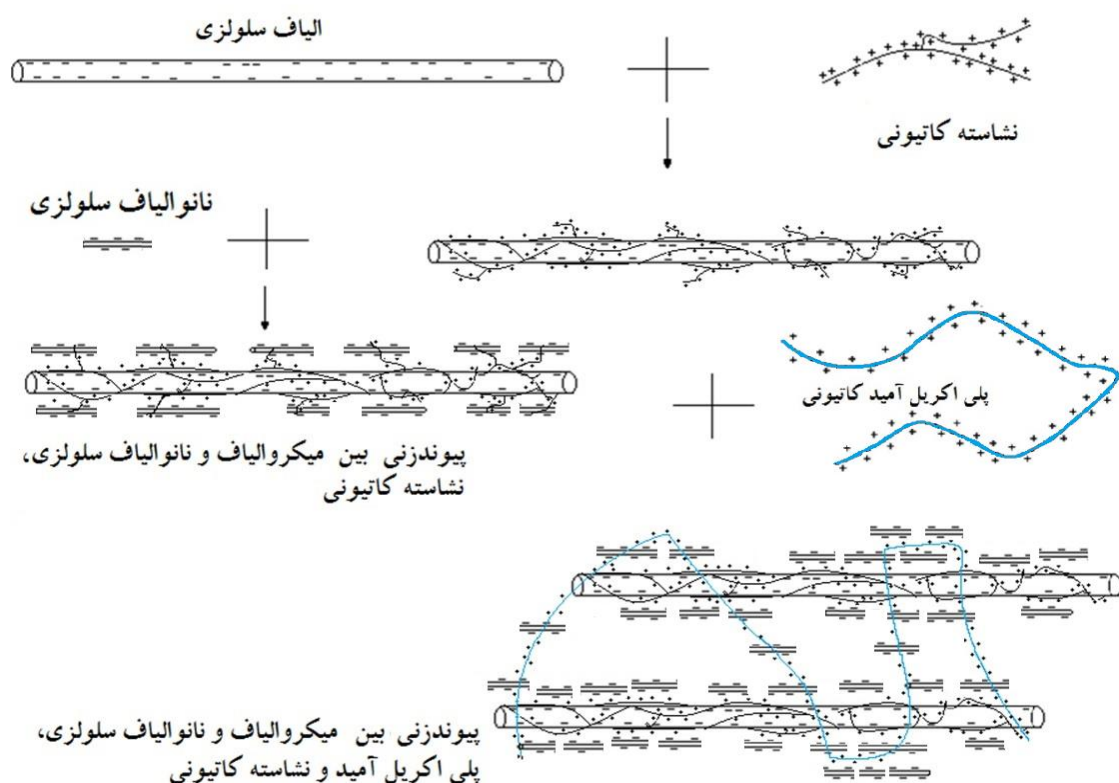


شکل ۷- طرح کلی برقراری پیوند بین الیاف و افزودنی‌ها در سوسپانسیون خمیرکاغذ هنگام به‌کارگیری توالی سیستم سه‌تایی افزودنی‌ها به ترتیب پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی، نانوالیاف سلولزی و نشاسته کاتیونی.

Figure 7. General scheme of bondage between fibers and additives in the pulp slurry when applying three additives of cationic polyacrylamide, cellulose nanofibers and cationic starch respectively.

مانده دارای بار آنیونی نانوالیاف و میکروالیاف می‌کند. در اثر این عمل، کلوخه‌های زیادی در سوسپانسیون تشکیل می‌شود که هم‌زدن سوسپانسیون بعد از افزودن CPAM را ضروری می‌سازد. فرض می‌شود در صورت استفاده از این توالی CPAM بتواند به‌صورت مؤثری بیشتر CNF آزاد را جذب خود کند. همچنین کلوخه‌های تشکیل شده می‌تواند به مراتب ضعیف‌تر از کلوخه‌های توالی CSN و CNS باشد که باز شدن کلوخه‌ها در اثر هم‌زدن با نیروی برشی ضعیف‌تر می‌تواند میسر شود. طرح کلی برقراری این ارتباط یونی هنگام به‌کارگیری توالی SNC در شکل ۸ ترسیم شده است.

در توالی SNC، در صورت افزودن CS، به‌عنوان یک بسیار با وزن مولکولی کم و طول زنجیره کوتاه، شاخه‌دار با بار مثبت، به الیاف خمیرکاغذ دارای بار منفی، انتظار می‌رود CS به‌عنوان لایه‌ای پوششی بر سطح الیاف سلولزی قرار گیرد. سپس با افزودن CNF، این الیاف به صورت لایه‌ای بر سطح CS جذب شود و بخشی از CS آزاد در سوسپانسیون با CNF آزاد به صورت مستقل تشکیل کلوخه‌هایی را خواهد داد که هم‌زدن سوسپانسیون می‌تواند سبب شکستن آنها و آمیزش مناسب‌تر شود. در ادامه با افزودن CPAM که بسیاری کاتیونی خطی بلند و دارای قدرت جذب بیشتر از CS می‌باشد، سعی در جذب به مناطق باقی



شکل ۸- طرح کلی برقراری پیوند بین الیاف و افزودنی‌ها در سوسپانسیون خمیر کاغذ هنگام به کارگیری توالی سیستم سه تایی افزودنی‌ها به ترتیب نشاسته کاتیونی، نانوالیاف سلولز و پلی اکریل آمید کاتیونی.

Figure 8. General scheme of bondage between fibers and additives in the pulp slurry when applying three additives of cationic starch, cellulose nanofibers and cationic polyacrylamide respectively.

افزودنی نسبت به استفاده CNF با یکی از دو ماده افزودنی، CS و CPAM، موجب بهبود مقاومت کششی کاغذ شد. با این وجود استفاده از ابتدا CS سپس CNF و در آخر CPAM در کاغذسازی، ضمن اینکه موجب بهبود مقاومت به کشش کاغذ می‌شود، در قیاس با دیگر توالی‌ها، شرایط آبرگیری مناسب‌تری را نیز فراهم خواهد ساخت.

تشکر و قدردانی

این تحقیق با حمایت مالی دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیاء بهبهان با شماره ۶/۲۴۶۷۰ انجام شده و بدین وسیله از آن و همچنین گروه صنایع کاغذ پارس به دلیل در اختیار قرار دادن خمیر کاغذ باگاس سپاس‌گزاری می‌شود.

نتیجه‌گیری کلی

امروزه با افزایش تقاضا و رقابت برای محصولات کاغذی متنوع و با کیفیت بهتر، استفاده از افزودنی‌های تقویتی از جمله CNF همراه با CPAM و CS مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این پژوهش تاثیر به کارگیری توالی سه ماده افزودنی CNF، CS و CPAM در ساخت کاغذ دست‌ساز با بررسی مقاومت کششی همراه با زمان زهکشی، ضخامت، دانسیته مورد ارزیابی قرار گرفت. استفاده از CNF همراه با CS و CPAM ضمن اعمال نیروی برشی محدود می‌تواند با ماندگاری نرمة‌های میکرونی و نانویی بیشتر سبب افزایش دانسیته کاغذ و زمان زهکشی شود. استفاده از هر نوع توالی این سه ماده

9. Jalali, T.H. Zare, B.S., Ramezani, O., and Rudi, H. 2016. Effect of nano silica and cationic polyacrylamide on retention, drainage and strength properties of recycled paper from OCC. *Forest and Wood Products.*, 68: 4. 771-784. (In Persian)
10. Adel, A.M., El-Gendy, A.A., Diab, M.A., Abou-Zeid, R.E., El-Zawawy, W.K., and Dufresne, A. 2016. Microfibrillated cellulose from agricultural residues. Part I: Papermaking application. *Industrial Crops and Products.*, 93: 161-174.
11. Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Pèlach, M.À., and Mutjé, P. 2016. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate polymers.*, 154: 151-166.
12. Osong, S.H., Norgren, S., and Engstrand, P. 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose.*, 23: 1. 93-123.
13. Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Pèlach, M.A., González, I., Boufi, S., and Mutjé, P. 2016. Remarkable increase of paper strength by combining enzymatic cellulose nanofibers in bulk and TEMPO-oxidized nanofibers as coating. *Cellulose.* 23: 6. 3939-3950.
14. Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M., and Mutjé, P. 2016. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose.* 23: 2. 1433-1445.
15. 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.
16. Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., Ehman, N.V., Tarrés, Q., and Mutjé, P. 2016. Nanofibrillated cellulose
- منابع**
1. Choi, D.C., Won, J.M., and Cho, B.U. 2015. Effect of Mixing Shear on Flocculation of Anionic PAM and Cationic Starch Adsorbed PCC and Its Effect on Paper Properties. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry.* 47: 2. 53-60.
2. Dong-dong, L., Shi-lin, C., Xiao-juan, M., Bin, Z., Liu-lian, H. and Li-hui, C. 2015. Preparation of Starch-coated Calcium Carbonate Filler and its Application in Papermaking. *Paper Science and Technology.* 3: 010.
3. Kolari, M., Ekman, J., Ikävalko, S., and Kemira, Oyj. 2015. Prevention of Starch Degradation in Pump, Paper or Board Making Processes. U.S. Patent Application 14/968,981.
4. Li, T., Fan, J., Chen, W., Shu, J., Qian, X., Wei, H., Wang, Q., and Shen, J. 2016. Coaggregation of mineral filler particles and starch granules as a basis for improving filler-fiber interaction in paper production. *Carbohydrate polymers.* 149: 20-27.
5. Ebrahim Berisa, R., and Tavakoli, H. 2015. Starch application as dry strength additives in papermaking. *Iran Polymer and Petrochemical Institute.*, 5: 3.90-101. (In Persian)
6. Wang, Q., Liu, S., Yang, G., Chen, J., and Ni, Y. 2015. Cationic polyacrylamide enhancing cellulase treatment efficiency of hardwood kraft-based dissolving pulp. *Bioresource technology.*, 183: 42-46.
7. Yoon, D.H., Jang, J.W., and Cheong, I.W. 2012. Synthesis of cationic polyacrylamide/silica nanocomposites from inverse emulsion polymerization and their flocculation property for papermaking. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 411: 18-23.
8. Tajik, M., Resalati, H., Hamzeh, Y., Torshizi, H.J., Kermanian, H., and Kord, B. 2016. Improving the Properties of Soda Bagasse Pulp by Using Cellulose Nanofibers in the Presence of Cationic Polyacrylamide. *BioResources.* 11: 4. 9126-9141.

24. Song, H., Anderfors, M., Hoc, M., and Lindström, T. 2010. Reduction of the linting and dusting propensity of newspaper using starch and microfibrillated cellulose. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 25: 4. 495-504.
25. GUO, X., XUE, G.X., YU, Y., and WENG, L.Q. 2013. The synergetic strengthening and retention of nanocrystal cellulose with cationic starch, cationic polyacrylamide in papermaking. *China Pulp & Paper Industry*. 6: 013.
26. 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.
27. Yan, Z., and Deng, Y. 2002. Cationic microparticles in Papermaking wet end.
28. Shaikh, S.M., Nasser, M.S., Hussein, I.A., and Benamor, A. 2017. Investigation of the effect of polyelectrolyte structure and type on the electrokinetics and flocculation behavior of bentonite dispersions. *Chemical Engineering Journal.*, 311: 265-276.
29. Afra, E., Eskandari, M., Resalati, H., and Dehghani-Firouzabadi, M.R. 2014. Comparison of the Physical, Mechanical and Optical Properties Paper Treated with Nanoclay and Homogenized Nanoclay. *J. of Wood and Forest Science and Technology.*, 21: 3.131-148.
30. Latibari, A.J. Khosravani, A., Nabavi, S.M.H. 2011. Application of Micro and Nanoparticles in Papermaking. Ayiizh Press. 216p. (In Persian)
- Sehaqui, H., Zhou, Q., Ikkala, O., and Berglund, L.A. 2011. Strong and tough cellulose nanopaper with high specific surface area and porosity. *Biomacromolecules.*, 12: 10. 3638-3644.
- (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate polymers*. 139: 99-105.
17. He, M., Cho, B.U., and Won, J.M. 2016. Effect of precipitated calcium carbonate—cellulose nanofibrils composite filler on paper properties. *Carbohydrate polymers*. 136: 820-825.
18. Ämmälä, A., Liimatainen, H., Burmeister, C., and Niinimäki, J. 2013. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. *Cellulose.*, 20: 5. 2451-2460.
19. He, M., Cho, B.U., Lee, Y.K., and Won, J.M. 2016. Utilizing Cellulose Nanofibril as an Eco-Friendly Flocculant for Filler Flocculation in Papermaking. *BioResources*. 11: 4. 10296-10313.
20. Sirviö, J.A., Kolehmainen, A., Visanko, M., Liimatainen, H., Niinimäki, J., and Hormi, O.E. 2014. Strong, self-standing oxygen barrier films from nanocelluloses modified with regioselective oxidative treatments. *ACS applied materials and interfaces*. 6: 16. 14384-14390.
21. Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., and Mutjé, P. 2017. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process. In *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*. 153-173.
22. Ankerfors, M. 2015. Microfibrillated cellulose: energy-efficient preparation techniques and applications in paper (Doctoral dissertation, KTH Royal Institute of Technology)
23. Lindström, T., Naderi, A., and Wiberg, A. 2015. Large Scale Applications of Nanocellulosic Materials. *Journal of Korea TAPPI*, 47: 6. 5-21.



Sequence analysis using cellulose nanofibers, cationic starch and polyacrylamide in the paper tensile strength

*P. Rezayati-Charani¹, M.H. Moradian¹ and M.A. Saadatnia¹

¹Assistant Prof., Dept., of Cellulose Industries Engineering, Faculty of Natural Resources, Behbahan Khatam Alanbia University of Technology, Behbahan, Iran

Received: 01/27/2018; Accepted: 10/01/2018

Abstract

Background and objectives: Many additives are usually used in wet end papermaking in different sections for specific goals. When using several additives, the sequence of adding materials often influences differently on final paper properties. In this research, the sequence of adding cellulose nanofibers, cationic starch and polyacrylamide to pulp and their impact on drainage time, handsheet density and tensile strength were investigated.

Materials and methods: In this research, bagasse bleached pulp from Pars paper mill, super grinded cellulose nanofibers, cationic starch with 0.035 mol/mol substitution degree, and high molecular weight and low electrical charge cationic polyacrylamide were used. Prior to make papers, 3% cellulose nanofibers (with 0.3 % concentration), 1% cationic starch (with 0.5 % concentration), and 0.3% cationic polyacrylamide (with 0.05 % concentration) were added in different orders to bagasse pulp to make handsheets.

Results: The results showed that adding materials in every sequence increased density, tensile strength, and drainage. The best sequence of two adding materials was for adding cationic polymer firstly and cellulose nanofibers secondly to dilute pulp suspension through which it is assumed that fibers and cationic polymers make large agglomerates which break to smaller fractions afterwards with shear force. In the following, adding cellulose nanofibers and being absorbed to cellulose fiber networks resulted in paper higher tensile strength and a limited increase in drainage. Between the sequences of adding three materials, tensile index and density of papers showed no significant differences. Nevertheless, adding three materials in every sequence increased tensile strength significantly compared with two materials and control specimen. In addition, when cationic starch is added firstly the least drainage time and when cellulose nanofibers added firstly the highest drainage time were observed. Furthermore, in specimen with three adding materials, the highest thickness was measured when cellulose nanofibers had been added firstly.

Conclusion: Using cellulose nanofibers together with cationic starch and polyacrylamide, while implementing shear forces, retains micro and nano fines and can increase paper density and pulp drainage time. To sum up the influences of additive sequences on tensile, density and drainage, it can be concluded that the sequence of adding two materials of cationic starch at first and cellulose nanofibers at second, and the sequence of adding three materials in the order of cationic starch, polyacrylamide, and cellulose nanofibers respectively were introduced as the best orders for papermaking from bagasse pulp to be able to gain the highest tensile strength and the least drainage time.

Keywords: Tensile strength, Cationic Starch, Cellulose Nanofibers, Cationic Polyacrylamide, Papermaking

*Corresponding author: p.rezayati@gmail.com