



دانشگاه گیلان

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل

جلد بیست و سوم، ویژه‌نامه ۱، ۱۳۹۵

<http://jwfst.gau.ac.ir>

تأثیر عوامل کاتیونی کننده سوسپانسیون ساخت کربنات کلسیم رسوبی بر ویژگی‌های کاغذ

*کامل محمدزاده سقاواز^۱، حسین رسالتی^۲، احمدرضا سرائیان^۳ و الیاس افرا^۳

^۱دانشجوی دکتری صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان،

آستاد گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری،

^۳دانشیار گروه صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۶/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۱۷

چکیده

این پژوهش به بررسی استفاده از پلیمرهای کاتیونی با هدف کاتیونی کردن سوسپانسیون ساخت کربنات کلسیم رسوبی (PCC^۱) بر ویژگی‌های کاغذ انجام شد. سابقه و هدف: کاغذ ترکیبی از مواد لیگنوسلولزی و ترکیبات غیر آلی می‌باشد. ترکیبات غیر آلی شامل افزودنی‌های عاملی و کمک فرایندی‌ها می‌باشند، که پرکننده‌های معدنی جزء افزودنی‌های عاملی است. امروزه کمبود ماده اولیه لیگنوسلولزی و افزایش قیمت آن‌ها موجب شده است تا صنایع کاغذسازی درصد مصرف پرکننده معدنی در کاغذ را افزایش دهند؛ اما پرکننده‌های معدنی در کنار مزیت‌های فراوان همچون بهبود ویژگی‌های نوری، بهبود چاپ‌پذیری کاغذ و کاهش هزینه تولید، دارای معایبی همچون عدم توزیع یکنواخت در بافت کاغذ، افت خواص مکانیکی، ماندگاری کم و ناپایداری خط تولید و در نهایت سبب افزایش بار آلودگی پساب می‌شوند (۱). در کاربرد مواد شیمیایی کمک نگهدارنده PCC نشاسته کاتیونی با بار کاتیونی متوسط، بیشترین ماندگاری کل را دارد، درحالی که نشاسته کاتیونی با بار بالا، دارای بهترین عملکرد آبگیری دارا می‌باشد (۱۲).

*مسئول مکاتبه: k.mohamadzade@yahoo.com

1- Precipitated calcium carbonate

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

همچنین در صورت اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با کربوکسی متیل سلولز/ آلوم ماندگاری کربنات کلسیم و خواص نوری از جمله درجه روشنی و ماتی به‌طور قابل ملاحظه نسبت به نمونه شاهد افزایش می‌یابد (۱۴).

در نهایت با توجه به مسائلی از جمله هزینه تولید، حجم پساب و بار آلودگی پساب و افزایش سرعت تولید ماشین کاغذ و همچنین لزوم تولید کاغذ با شکل‌پذیری و کیفیت مناسب، لازم است اثرات متقابل افزودنی‌های مختلف در کاغذ بسته به کاربرد آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد. بر همین اساس در این تحقیق به بررسی تأثیر حضور پلیمرهای مختلف در سوسپانسیون ساخت کربنات کلسیم رسوبی و تأثیر آن در ساخت کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: ساخت کربنات کلسیم رسوبی با استفاده از تزریق CO₂ به محلول آهک و یا آزادسازی CO₂ با استفاده از هیدرولیز دی‌متیل کربنات در محیط قلیایی انجام شد. پلیمرهای کاتیونی مصرفی شامل نشاسته کاتیونی^۱، پلی‌اکریل آمید^۲، پلی‌آمینو پلی‌آمید اپی کلروهیدروین^۳ و پلی‌دادمک^۴ در سطوح ۱۵ درصد وزنی کلرید کلسیم محلول در سوسپانسیون ساخت کربنات کلسیم استفاده شد و در نهایت ویژگی‌های کاغذ حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد سوسپانسیون کاتیونی حاصل از پلیمرهای مختلف، منجر به تغییر در رفتار کربنات کلسیم ساخت شده به‌عنوان پرکننده در کاغذ می‌گردد. به‌طور کلی کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی و کربنات کلسیم ساخت شده در شرایط خنثی سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی و نوری کاغذ به استثنای مقاومت به پارگی می‌گردد.

نتیجه‌گیری: در تحقیق حاضر، با اصلاح کربنات کلسیم رسوبی سطوح خاکستر در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی و کربنات کلسیم ساخت شده در شرایط خنثی افزایش یافته است. حجیمی کاغذها کاهش اما مقاومت به عبور هوای، مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن و ویژگی‌های نوری کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به نمونه‌های شاهد افزایش یافته است. به‌طور معمول پرکننده‌های معدنی توانائی تشکیل پیوند با الیاف

1- Cationic starch

2- Cationic Polyacrylamide

3- Polyaminopolyamide-epichlorohydrin

4- Poly(Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride) or (DADMAC)

سلولزی را ندارند، در نتیجه به علت محدودتر و ضعیف‌تر شدن پیوند بین الیاف و نیز عدم شکل‌گیری مناسب و متعاقب آن عدم توزیع تنش در کاغذ، به ترتیب شاخص‌های مقاومت کششی و مقاومت به ترک‌شدن کاغذ کاهش می‌یابد. اما در صورت ساخت کربنات کلسیم در سوسپانسیون کاتیونی به علت بهبود سطح پیوند بین الیاف به جهت حضور پلیمرهای کاتیونی در سطح کربنات کلسیم رسوبی و همچنین به دلیل پراکنش یکنواخت کربنات کلسیم رسوبی در کاغذ عکس‌العمل متفاوتی از خود نشان داد. چرا که با افزودن پرکننده‌های کاتیونی به سوسپانسیون ساخت کاغذ نه تنها سبب افت مقاومت مکانیکی نمی‌گردد، بلکه در برخی موارد منجر به بهبود شاخص مقاومت مکانیکی کاغذ می‌گردند.

واژه‌های کلیدی: کربنات کلسیم رسوبی، نشاسته کاتیونی، پلی‌اکریل آمید، پلی‌آمینو پلی‌آمید اپی هیدروکلرین، پلی‌دادمک

مقدمه

کاغذ ترکیبی از مواد لیگنوسلولزی و ترکیبات غیر آلی می‌باشد. ترکیبات غیر آلی شامل افزودنی‌های عاملی و کمک فرایندی‌ها می‌باشند، که پرکننده‌های معدنی جزء افزودنی‌های عاملی است (۷). امروزه با توجه به کمبود ماده اولیه لیگنوسلولزی و افزایش قیمت آن‌ها موجب شده است تا صنایع کاغذسازی درصد مصرف پرکننده معدنی در کاغذ را افزایش دهند؛ اما پرکننده‌های معدنی در کنار مزیت‌های فراوان همچون بهبود ویژگی‌های نوری، بهبود چاپ‌پذیری کاغذ و کاهش هزینه تولید، دارای معایبی همچون عدم توزیع یکنواخت در بافت کاغذ، افت خواص مکانیکی، ماندگاری کم و ناپایداری خط تولید و در نهایت سبب افزایش بار آلودگی پساب می‌شوند (۱). از این‌رو لازم است با توجه به لزوم تولید کاغذ با شکل‌پذیری و کیفیت مناسب، اصلاحاتی در ساختار پرکننده‌های معدنی صورت گیرد. اصلاحات متداول در پرکننده‌های معدنی می‌تواند به اصلاح کاتیونی (نشاسته کاتیونی) با هدف تغییر بار سطحی پرکننده‌ها و قابلیت پیوندیابی، اصلاح آنیونی (CMC) یا اصلاح غیریونی (صمغ‌ها) با هدف قابلیت پیوندیابی پرکننده‌های معدنی، اصلاح فیزیکی پرکننده‌ها در جهت بهبود بهره‌وری و در نهایت اصلاح اسیدی پرکننده‌ها جهت بهبود مقاومت اسیدی اشاره کرد (۱، ۲، ۱۴ و ۱۵).

از طرف دیگر کربنات کلسیم رسوبی (PCC) نسبتاً ارزان، قابل دسترس و مؤثر می‌باشد و نسبت به سایر پرکننده‌های معدنی به لحاظ ایجاد توازن بهتر بین خواص چاپ‌پذیری و خواص مقاومتی کاغذ

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

مزیت دارد (۱ و ۸). لذا در صورت اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با استفاده از نشاسته و دیگر پلیمرهای کاتیونی نه تنها می‌توان از مزایای مصرف بیشتر پرکننده‌ها در کاغذسازی به‌منظور کاهش هزینه‌ها استفاده نمود بلکه می‌توان توازن مناسب‌تری بین ویژگی‌های نوری و مقاومتی کاغذ نسبت به کربنات کلسیم رسوبی معمول ایجاد نمود. همچنین در صورت استفاده از پرکننده‌های اصلاح شده در صنعت کاغذسازی بعضاً موجب حذف یا کاهش پلیمرهای کمک نگه‌دارنده و کاهش هزینه‌های کاغذسازی گردد.

اولین تلاش‌ها را جهت مطالعه و بررسی اثر پرکننده در ویژگی‌های کاغذ از حدود چند دهه پیش توسط موفلتون^۱ (۱۹۴۷) آغاز شده بود که الگوی افزودن پرکننده به سوسپانسیون خمیر عرضه شد. همچنین میلر و پالیول^۲ (۱۹۸۵)، در بررسی میزان تخریب مقاومت مکانیکی کاغذها توسط انواع پرکننده‌ها را بیان داشتند که خاک رس، تالک و کربنات کلسیم آسیاب شده به‌ترتیب در افت مقاومت مکانیکی مؤثرتر هستند. بوان^۳ (۱۹۹۸ و ۱۹۹۷) ابراز داشت اندازه ذرات پرکننده معدنی در افت مقاومت مکانیکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد به‌طوری که با کاهش اندازه ذرات افت مقاومت مکانیکی کاغذ بیشتر می‌شود. نتایج تحقیقات جنتیل^۴ (۲۰۰۳)، نشان داد که کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده بیشترین درجه روشنی و ماتی را نسبت به کاغذهای حاوی کائولین اصلاح شده دارا می‌باشد. همچنین مالونی^۵ و همکاران (۲۰۰۵)، دلیل افت مقاومت کششی کاغذ را به کاهش اندازه ذرات کربنات کلسیم نسبت دادند که منجر به افزایش مقدار کربنات کلسیم مابین الیاف و کاهش سطح پیوند الیاف می‌گردند.

نتایج تحقیقات پینهیر^۶ و همکاران (۲۰۱۰) در زمینه عملکرد پلی‌آکریل‌آمیدهای کاتیونی بر کلوخه‌شدن، آب‌گیری و ماندگاری در کاغذسازی نشان داد که کلوخه شدن، آب‌گیری و ماندگاری به ویژگی‌های پلیمر به‌عنوان مثال چگالی بار، تعداد شاخه‌ها و وزن مولکولی متأثر می‌شود. بدین ترتیب که اندازه کلوخه و زمان آب‌گیری با افزایش دانسیته بار افزایش می‌یابد (۱۱).

-
- 1- Muggleton
 - 2- Miller and Paliwal
 - 3- Bown
 - 4- Gentile
 - 5- Maloney
 - 6- Pinheiro

آنتونیس^۱ و همکاران (۲۰۰۸ و ۲۰۱۰) کلوخه‌شدن PCC با مکانیسم پل‌زنی را با بررسی ویژگی‌های پلیمرهای پلی‌الکترولیت با وزن مولکولی بسیار زیاد، چگالی بار متوسط مورد مطالعه قرار دادند. مطابق نتایج آن‌ها، همبستگی‌های به‌دست آمده، اثرات غلظت کلوخه‌کننده، ساختار کلوخه و ساختار پلیمر بر سینتیک کلوخه‌ها متأثر است (۳ و ۲).

سنتق^۲ و همکاران (۲۰۱۱)، بهینه‌کردن استفاده از مواد شیمیایی و برهمکنش سطح PCC با نشاسته و سیلیکا بیان داشتند که نشاسته کاتیونی با بار کاتیونی متوسط، بیشترین ماندگاری کل و نشاسته کاتیونی با بار بالا، بهترین عملکرد آبگیری دارای می‌باشد (۱۲).

یون و دنج^۳ (۲۰۰۶)، اصلاح کاتولین با استفاده از ترکیب نشاسته- چربی با هدف کاربرد در صنعت کاغذسازی ابراز داشتند کاتولین اصلاح شده توان برقراری پیوند با الیاف سلولزی را دارا بود همچنین کاتولین اصلاح شده در مقایسه با کاتولین معمولی سبب بهبود ماندگاری پرکننده، ویژگی‌های فیزیکی و افزایشی ۲۰۰-۱۰۰ درصد مقاومت کشش می‌گردد (۱۶).

ژو^۴ و همکاران (۲۰۰۵)، در بررسی تأثیر پلی‌اکریل آمید کاتیونی- وینیل فسفونیک اسید و CMC بر روی کربنات کلسیم ابراز داشتند اصلاح کربنات کلسیم منجر به ایجاد قابلیت پیوندیابی کربنات کلسیم می‌گردد و در نتیجه با افزایش درصد کربنات کلسیم در کاغذها نه تنها افت ویژگی‌های کاغذ مشاهده نشد بلکه در مواردی سبب بهبود ویژگی‌های کاغذ شده است (۱۷). همچنین شن و همکاران (۲۰۱۰) در زمینه اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با کربوکسی متیل سلولز/ آلوم بیان داشتند با افزایش مقدار مصرف کربوکسی متیل سلولز و آلوم ماندگاری پرکننده معدنی، درجه روشنی و ماتی کاغذها به‌طور قابل ملاحظه نسبت به نمونه شاهد افزایش می‌یابد (۱۴).

در نهایت با توجه به مسائلی از جمله هزینه تولید، افزایش سرعت تولید ماشین کاغذ و کاهش منابع لیگنوسلولزی که لزوم جایگزینی بخشی از الیاف سلولزی با پرکننده‌های معدنی توأم با بهبود کیفیت کاغذ، لازم است پژوهش‌هایی در بخش شیمی پایانه تر کاغذ به‌خصوص در زمینه اصلاح ساختار پرکننده‌های معدنی در کاغذ بسته به کاربرد آن‌ها با هدف کاهش و یا حذف اثرات منفی آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد.

1- Antunes

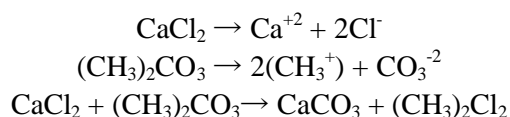
2- Sang

3- Yoon and Deng

4- Xu

مواد و روش‌ها

• ساخت کربنات کلسیم رسوبی: ساخت کربنات کلسیم رسوبی با استفاده از تزریق CO₂ به محلول کلرید کلسیم و یا آزادسازی CO₂ با استفاده از هیدرولیز دی متیل کربنات در محیط قلیایی طبق معادله زیر انجام شد.



شرایط بهینه ساخت کربنات کلسیم باتوجه به پیش تیمارها و بازده رسوب کربنات کلسیم در سطح زمانی ۳ دقیقه و در سطح دمایی ۲۵ درجه سانتی‌گراد با ۱۵ درصد پلیمرهای مختلف برای دستیابی به کربنات کلسیم اصلاح شده انجام شد. کربنات کلسیم‌های رسوبی ساخت شده را با استفاده از فیلتر از محیط آزمایش جدا شده و پس از ارزیابی وزن کربنات کلسیم‌های به سوسپانسیون الیاف اضافه می‌شوند.

- پلیمرهای مصرفی در اصلاح کربنات کلسیم رسوبی حین فرایند تشکیل کربنات کلسیم: اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی^۱
اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با پلی اکریل آمید کاتیونی (CPAA)^۲
اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با پلی آمینو پلی آمید-اپی کلروهیدرین (PEA)^۳
اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با پلی دادمک (DADMAC)^۴

خمیر کرافت سوزنی برگ از کارخانه چوب و کاغذ مازندران تهیه و براساس استاندارد SP-۹۶-TAPPI T۲۰۰، الیاف جداسازی و تا درجه روانی ۴۰۰-۳۵۰ میلی‌لیتر (CSF) در دستگاه پالایشگر آزمایشگاهی بنابر استاندارد TAPPI T۲۴۸SP-۰۰ مورد پالایش قرار گرفتند. برای آزمون ویژگی‌های کاغذ، کاغذهای دست‌ساز ۶۰ گرمی مطابق استاندارد TAPPI T۲۰۵SP-۰۲ با افزودن ۳۰ درصد پرکننده PCC معمول و اصلاح شده به سوسپانسیون کاغذسازی تهیه شدند.

-
- 1- Cationic starch
 - 2- Cationic Polyacrylamide
 - 3- Polyaminopolyamide-epichlorohydrin
 - 4- Poly Dimethyl Diallyl Ammonium Chloride

مقدار خاکستر موجود در کاغذهای دست‌ساز بر اساس استاندارد TAPPI T413om-93 با سوزاندن نمونه‌ها و قراردادن آن‌ها در کوره با دمای 525 ± 25 و به مدت ۶۰ دقیقه و با اندازه‌گیری مقدار خاکستر باقی‌مانده پس از سوختن و در اختیار داشتن وزن اولیه نمونه‌ها، محاسبه شد.

• درصد ماندگاری پرکننده و درصد ماندگاری کل: برای محاسبه درصد ماندگاری پرکننده از تقسیم وزن خاکستر کاغذ دست‌ساز به وزن پرکننده مصرف شده برای ساخت هر کاغذ دست‌ساز و برای محاسبه درصد ماندگاری کل از تقسیم وزن خشک کاغذ دست‌ساز به وزن خشک کل مواد موجود در حجم مشخص سوسپانسیون کاغذ دست‌ساز محاسبه شد.

جدول ۱- استانداردهای مورداستفاده از آیین‌نامه TAPPI جهت انجام آزمایش‌ها.

Table 1. TAPPI standards used for testing of the Regulations.

استاندارد standard	characteristics	ویژگی‌ها
T494 om-88	Tensile strength index	شاخص مقاومت کششی
T403 om-91	Burst strength index	شاخص مقاومت ترکیدن
T414 om-88	Tear strength index	شاخص مقاومت پارگی
T452 om-98	Brightness	روشنی
T425 om-96	Opacity	ماتی
T460 om-96	Air resistance	مقاومت به عبور هوا
T426 om-70	Bulk	حجمی

نتایج و بحث

خاکستر کاغذ: مقدار خاکستر موجود در کاغذ در یک درصد مصرف مشخص پرکننده تابعی از درصد ماندگاری (نسبت درصد وزن پرکننده در کاغذ به وزن پرکننده معدنی مصرفی) می‌باشد و یک رابطه خطی مستقیم بین این دو ویژگی وجود دارد [۱۴]. با توجه به شکل ۱- ج مشاهده می‌شود که مقدار خاکستر موجود در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم‌های اصلاح شده نسبت به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم شاهد بیشتر بوده و همچنین مقدار خاکستر موجود در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی با پلیمرهای مختلف متفاوت می‌باشد. بالاترین سطح خاکستر در کاغذها مربوط به کاغذهایی می‌باشد که حاوی کربنات کلسیم رسوبی که در سوسپانسیون نشاسته کاتیونی تولید شده است. به‌طور معمول با

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

افزایش درصد پرکننده معدنی در کاغذ به دلیل تشکیل کاغذهای حجیم‌تر ماندگاری کل کاهش می‌یابد چرا که منجر به کاهش کارایی مکانیسم گیر افتادن مکانیکی پرکننده‌های معدنی می‌شود اما با توجه به حضور پلیمرهای کاتیونی همچون نشاسته کاتیونی نه تنها با افزایش پرکننده معدنی ماندگاری کل کاهش نمی‌یابد بلکه منجر به بهبود ماندگاری الیاف و نرمه الیاف^۱ می‌گردد (نمودار ۱- الف). نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که بین مقادیر میزان ماندگاری پرکننده‌ها در کاغذ ساخته شده، اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی، نوری و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز حاوی پرکننده‌های مختلف.

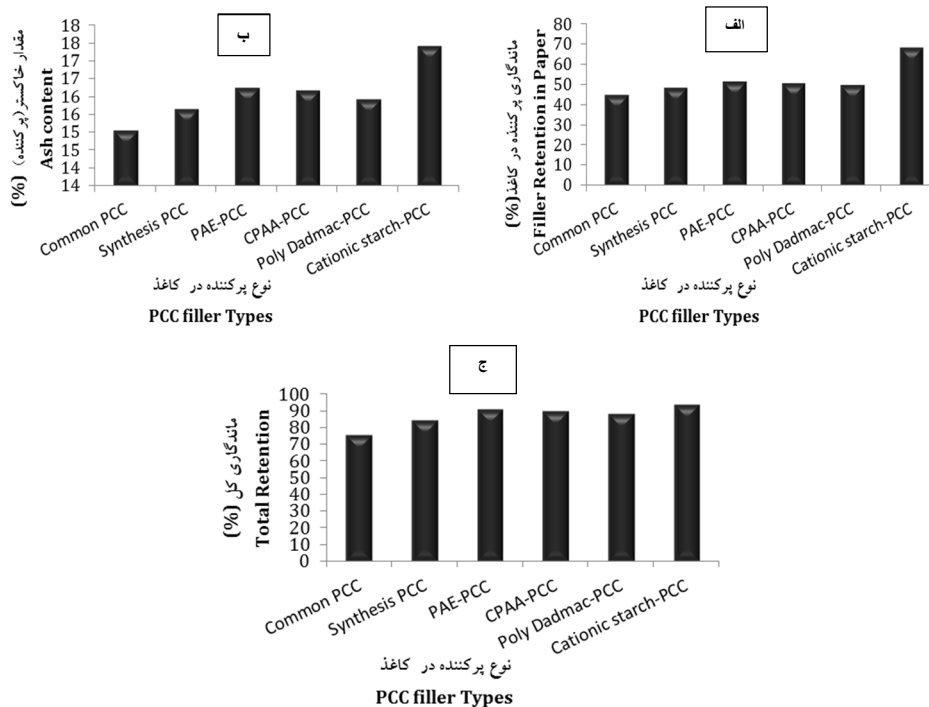
Table 2. Physical properties, optical and strength of hand sheets containing different fillers.

انواع پرکننده PCC در ساخت کاغذ (درصد)

PCC filler Types Used in the papermaking

پلی آمینو پلی آمید آبی کلرویدرین (PAE)	پلی دادمک Poly DADMAC	پلی آکریل آمید کاتیونی (CPAA)	نشاسته کاتیونی Cationic starch	کربنات کلسیم ترکیبی Synthesis PCC	کربنات کلسیم معمول صنعتی Common PCC	ویژگی‌ها characteristics
16.24 ^b	15.94 ^b	16.18 ^b	17.4 ^a	15.65 ^{bc}	15.07 ^c	Ash paper خاکستر کاغذ (درصد)
66.1 ^a	64.1 ^b	62.2 ^c	65.61 ^a	61.7 ^c	60.16 ^d	Brightness روشنی (درصد)
80.8 ^e	84.9 ^c	86.5 ^b	83.5 ^d	87.1 ^a	87.23 ^a	Opacity ماتی (درصد)
2.23 ^d	2.3 ^d	2.44 ^c	2.20 ^d	2.62 ^a	2.56 ^b	Bulk حجمی (m ³ /g)
5.9 ^b	4.36 ^c	3.31 ^d	8.7 ^a	2.85 ^e	3.28 ^d	Air resistance مقاومت به عبور هوا (s)
3.76 ^c	4.54 ^b	3.65 ^c	3.46 ^c	4.81 ^b	5.87 ^a	Tear index شاخص مقاومت به پارگی (mN.m ² /g)
34.02 ^b	32.2 ^c	33.62 ^{bc}	38.3 ^a	32.23 ^c	31.19 ^{cd}	Tensile index شاخص مقاومت کششی (m.N/g)
2.53 ^b	2.36 ^c	2.48 ^b	2.79 ^a	2.23 ^d	2.06 ^e	Burst index شاخص مقاومت به ترکیدن (kPa.m ² /g)

1- Fine

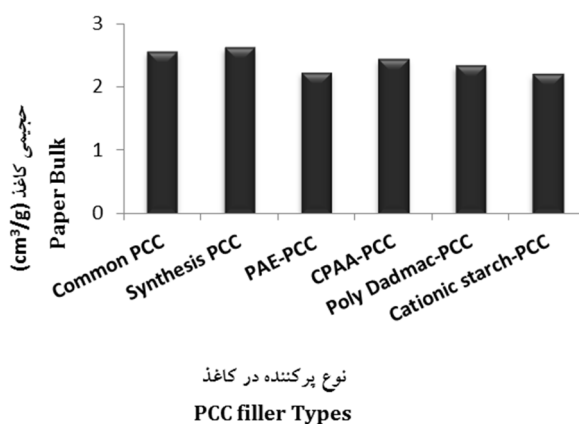


شکل ۱- رابطه درصد مصرف پرکننده معدنی در ساخت کاغذ با (الف)- خاکستر کاغذ، (ب)- درصد ماندگاری پرکننده و (ج)- درصد ماندگاری کل.

حجمی کاغذ: به طور کلی حجمی کاغذها با افزایش درصد PCC در کاغذ افزایش می یابد. چون که با قرار گرفتن ذرات پرکننده در بین الیاف منجر به کاهش سطح پیوند بین الیاف شده که در نتیجه آن کاغذی بالکتر تشکیل می شود [۴]. که نتیجه آن منجر به افت مقاومت مکانیکی کاغذهای حاوی پرکننده معدنی می شود؛ اما در صورت اصلاح کاتیونی پرکننده های معدنی و امکان نشست و ایجاد رشته های پلیمرهای کاتیونی در سطح پرکننده های معدنی نه تنها با افزایش درصد پرکننده های معدنی منجر به افت سطح پیوند بین الیاف نمی شود بلکه منجر به بهبود مقاومت مکانیکی کاغذهای می شود [۵ و ۲]. همچنین کمترین مقدار حجمی به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم ساخت شده در سوسپانسیون نشاسته کاتیونی و پلی آمینو پلی ابی کلرو هیدرامین و بیشترین حجمی در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی مشاهده گردید. نتایج آنالیز واریانس نشان می دهد که بین مقادیر حجمی

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

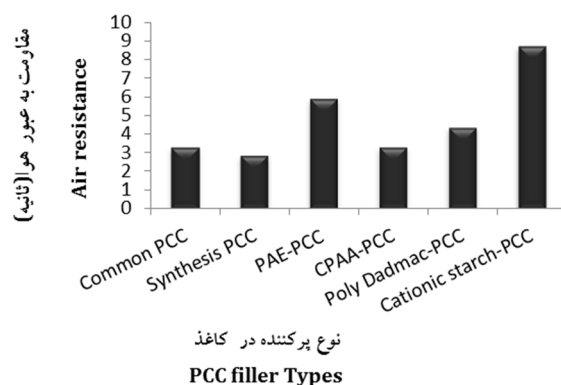
کاغذهای ساخته شده در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد وجود اختلاف معنی‌دار وجود دارد (حروف یکسان در جدول ۲ نشان‌دهنده عدم معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).



شکل ۲- تأثیر نوع اصلاح‌پرکننده معدنی بر حجمی کاغذ.

مقاومت به عبور هوای کاغذ: به‌طور کلی مقاومت به عبور هوا به‌صورت غیرمستقیم نشان‌دهنده ساختمان داخلی و ساختار کاغذ بوده که تحت تأثیر کیفیت شکل‌گیری کاغذ و چگونگی توزیع الیاف، نرهم‌های الیاف و پرکننده معدنی قرار می‌گیرد و به نوعی عملکرد مواد کمک نگه‌دارنده در ایجاد لخته‌ها و چگونگی پراکنش آنان را نشان می‌دهد [۴]. عموماً مقاومت به عبور هوای کاغذ با افزودن پرکننده‌های معدنی در کاغذ کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۳، ملاحظه می‌شود با افزودن پرکننده‌های معدنی اصلاح‌شده در کاغذ، مقاومت به عبور هوای کاغذها افزایش می‌یابد که علت آن می‌تواند به حضور پلیمرها در کاغذ، که باعث افزایش سطح پیوند بین الیاف و تشکیل کاغذی چگال‌تر می‌شود که در نتیجه آن نسبت به کاغذ حاوی کربنات کلسیم شاهد باشد [۵ و ۲]. همچنین بیشترین مقاومت به عبور هوا کاغذهای حاوی کربنات کلسیم ساخت شده در سوسپانسیون نشاسته کاتیونی و کمترین مقاومت به عبور هوا در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی مشاهده گردید.

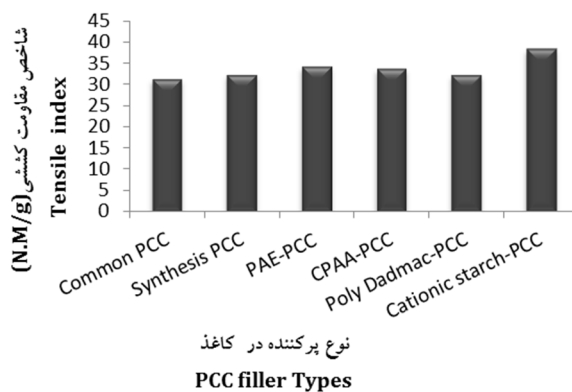
نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که بین مقادیر مقاومت به عبور هوا کاغذهای ساخته شده اختلاف معنی‌داری در سطح اطمینان آماری ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).



شکل ۳- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر مقاومت به عبور هوا کاغذ.

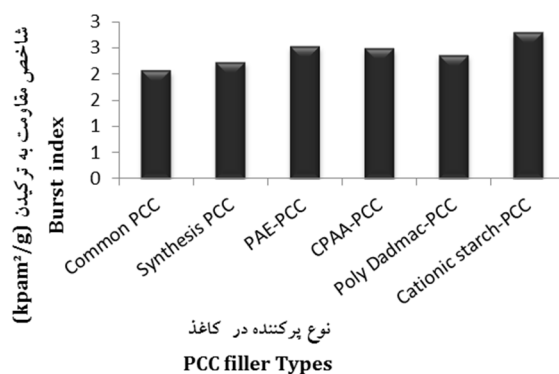
شاخص مقاومت به کشش: شاخص مقاومت کششی کاغذ نیز در کاغذهای حاوی پرکننده معدنی با افزایش سطوح کربنات کلسیم رسوبی در کاغذ، روند نزولی را نشان می‌دهد که علت این امر می‌تواند ناشی از قرار گرفتن ذرات کربنات کلسیم بین رشته‌های الیاف، که کاهش سطح پیوند بین الیاف را در پی دارد باشد (۷)، زیرا پرکننده‌های معدنی کربنات کلسیم رسوبی توانایی تشکیل پیوند با الیاف سلولزی را ندارند، در نتیجه به علت محدودتر و ضعیف‌تر شدن پیوند بین الیاف مقاومت کششی کاغذ کاهش می‌یابد اما در صورت ساخت کربنات کلسیم در سوسپانسیون کاتیونی با استفاده از پلیمرهای مختلف مقاومت کششی کاغذ حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده بعضاً عکس‌العمل متفاوتی دارد (۴). با توجه به شکل ۴ کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده با نشاسته کاتیونی بیشترین مقاومت کششی را دارا می‌باشد در صورتی‌که کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی کمترین شاخص مقاومت کششی را دارد. نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که بین مقادیر شاخص مقاومت کششی کاغذهای ساخته شده اختلاف معنی‌داری در سطح ۱ درصد وجود دارد (حروف یکسان در جدول ۲ نشان دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵



شکل ۴- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر شاخص مقاومت کششی کاغذ.

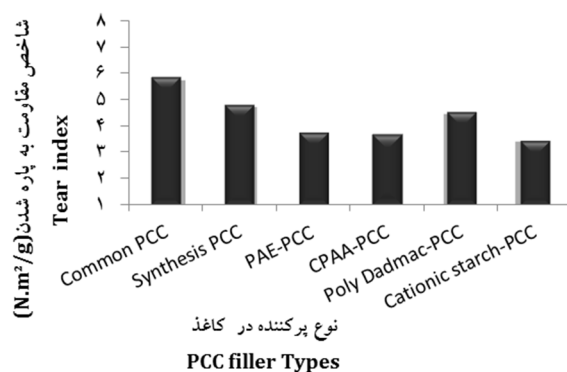
شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذ: کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی به لحاظ شاخص مقاومت به ترکیدگی کاغذها با افزایش سطوح پرکننده معدنی در کاغذ دارای روند نزولی هستند. علت این امر می‌تواند به کاهش سطح پیوند بین الیاف باشد. همچنین به دلیل عدم پراکنش یکنواخت کربنات کلسیم رسوبی و در نتیجه عدم شکل‌گیری مناسب که باعث عدم توزیع تنش در کاغذ است، باشد که در نتیجه آن شاخص مقاومت به ترکیدگی روند نزولی بیشتری دارد (۴ و ۵). لازم به ذکر است که عدم شکل‌گیری مناسب الیاف در بافت کاغذ موجب ایجاد نایکنواختی در ساختار و مقاومت کاغذ شده و در نتیجه کاغذ فاقد توزیع تنش مطلوب بوده و مقاومت به ترکیدگی کاغذ می‌تواند پیامد منطقی این امر باشد (۴) (شکل ۵). اما ساخت کربنات کلسیم رسوبی در سوسپانسیون کاتیونی می‌تواند اثرات منفی حضور پرکننده‌های معدنی در کاغذ به لحاظ ویژگی‌های مقاومتی تقلیل داد. نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای ساخته‌شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).



شکل ۵- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذ.

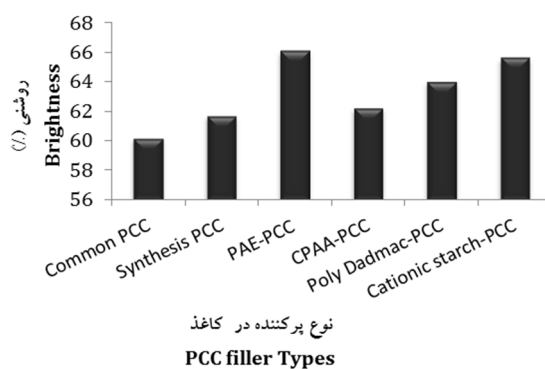
شاخص مقاومت به پارگی کاغذ: در بررسی شاخص مقاومت به پارگی همان‌طور که شکل ۶، نشان می‌دهد کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی به لحاظ شاخص مقاومت به پارگی کاغذها دارای اختلاف کمی هستند. به‌طور کلی در ارزیابی شاخص مقاومت به پارگی کاغذها به دو جنبه ساختار ذاتی کاغذ، سطح پیوند بین الیاف و مقاومت تک‌تک الیاف توجه می‌شود. انرژی صرف شده برای پاره کردن کاغذ حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی معمول به دلیل افزایش سطح پیوند بین الیاف کاهش یافته است. به‌طور کلی در کاغذهای با ویژگی‌های مکانیکی برتر که دارای سطح پیوند بین الیاف بیشتر هستند، به دلیل ساختار چگال‌تر منجر به تمرکز تنش برشی می‌گردند که در نتیجه آن شاخص مقاومت به پارگی کاهش می‌یابد. اما در صورت حضور کربنات کلسیم معمول در بافت کاغذ به دلیل ایجاد ساختار بالکی کاغذ سبب توزیع تنش ناشی از انرژی پاره شدن در پروفایل عرضی کاغذ می‌گردد که در نتیجه آن منجر به بهبود شاخص مقاومت به پارگی کاغذ می‌گردد اما در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نه تنها سطح پیوند کاهش نیافته بعضاً سبب تقویت پیوند بین الیاف گشته که در نتیجه آن به دلیل بهبود تمرکز تنش در پروفایل عرضی کاغذ سبب افت شاخص مقاومت به پارگی می‌گردد. با توجه به شکل ۶ کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده با نشاسته کاتیونی کمترین مقاومت به پارگی رو دارا می‌باشد در صورتی که کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی بیشترین شاخص مقاومت به پارگی را دارد (۲). نتایج آنالیز واریانس نشان می‌دهد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر شاخص مقاومت به پارگی کاغذهای ساخته‌شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵



شکل ۶- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر شاخص مقاومت به پارگی کاغذ.

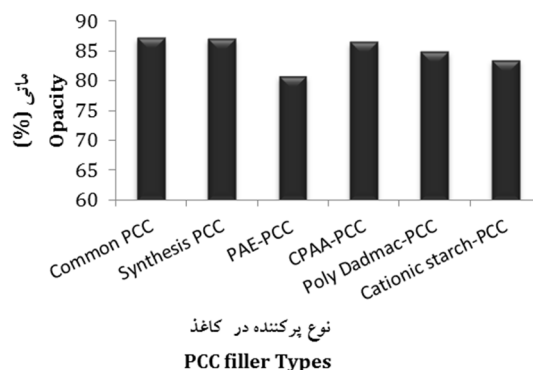
درجه روشنی: نتایج نشان داد که کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی ساخت شده در سوسپانسیون کاتیونی نسبت به کاغذهای شاهد از درجه روشنی بیشتری برخوردار هستند (شکل ۷). از این رو با اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با استفاده از پلیمرهای مختلف به دلیل افزایش درصد کربنات کلسیم در کاغذ و همچنین توزیع یکنواخت کربنات کلسیم رسوبی در کاغذها منجر به بهبود بیشتر شاخص درجه روشنی کاغذ گردیده است. همچنین به دلیل درجه روشنی اولیه بیشتر و نیز سطح ویژه به مراتب بیشتر پرکننده‌ها نسبت به الیاف را می‌توان به عنوان دلایل افزایش درجه روشنی کاغذ با افزایش درصد PCC نام برد (۴). نتایج آنالیز واریانس نیز نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر درجه روشنی کاغذهای ساخته‌شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).



شکل ۷- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر درجه روشنی کاغذ.

ماتی کاغذ: مطابق شکل ۸ ویژگی ماتی در کاغذهای حاوی کربنات کلسیم رسوبی ساخت شده در سوسپانسیون کاتیونی نسبت به کاغذهای شاهد کمتر بوده و نیز در کاغذهای حاوی CPAA-PCC، ماتی کاغذها نسبت به دیگر کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده مقدار بیشتری را نشان می‌دهد که علت این امر می‌تواند به جهت بهبود شکل‌گیری کاغذ و کاهش حجیمی کاغذ که در واقع کاهش سطح خلل فرج موجود در بین الیاف که با کاهش مقاومت به عبور هوا در کاغذهای حاوی CPAA-PCC باشد. از این‌رو نور پرتو شده به سطح کاغذ نه تنها بازتابش (منعکس) نمی‌شود بلکه در بافت کاغذ پخش شده که منجر به افزایش ضریب پخش نور می‌شود ماتی کاغذ افزایش می‌یابد. نتایج مربوط به کاهش مقاومت به عبور هوا کاغذها در نتیجه کاهش سطح پیوند بین الیاف که به افزایش کربنات کلسیم در کاغذ وابسته است (۴)، با نتایج افزایش ماتی کاغذ در نتیجه افزایش PCC در کاغذ تطابق دارد.

جدول نتایج آنالیز واریانس نیز نشان داد که اختلاف معنی‌داری بین مقادیر ماتی کاغذهای ساخته شده در سطح اطمینان ۹۹ درصد وجود دارد (حروف نایکسان در جدول ۲ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۹ درصد می‌باشد).



شکل ۸- تأثیر نوع اصلاح پرکننده معدنی بر ماتی کاغذ.

نتیجه‌گیری

نوع پرکننده اصلاح شده و همچنین نوع اصلاح پرکننده معدنی می‌تواند نیاز به مواد شیمیایی کمک نگهدارنده، سرعت آبیگری، سرعت ماشین و سرعت خشک شدن نمد کاغذ تشکیل شده بر روی توری

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

فوردینر مؤثر باشد. در تحقیق صورت گرفته، مقدار خاکستر موجود در کاغذها بسته به نوع پلیمر مصرفی با هدف ایجاد شرایط کاتیونی سوسپانسیون ساخت کربنات کلسیم متفاوت بوده و بیشترین سطح خاکستر در کاغذ مربوط به کاغذهایی می‌باشد که کربنات کلسیم در سوسپانسیون نشاسته کاتیونی ساخت شده است. همچنین به منظور ایجاد شرایط قابل قیاس ویژگی‌های کاغذ، کاغذهای حاوی کربنات کلسیم ساخت شده در سوسپانسیون پلیمرهای مختلف، مقدار کربنات کلسیم رسوبی باقی‌مانده (خاکستر) یکسان تنظیم شد. حجمی کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به کاغذ شاهد کاهش یافته اما حجم‌ترین کاغذ در بین تیمارهای اصلاح شده کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده با پلی اکریل آمید بود.

به‌طور کلی کاغذهای حاوی پرکننده‌های معدنی از مقاومت به عبور هوا کمتری برخوردار هستند که علت آن می‌تواند به کاهش سطح پیوند بین الیاف به جهت حضور پرکننده‌های معدنی در بین آنها و همچنین به دلیل عدم پراکنش یکنواخت پرکننده معدنی در کاغذ می‌باشد [۱]. اما کاغذهای حاوی کربنات کلسیم ساخت شده در سوسپانسیون پلیمرهای مختلف نسبت به کاغذهای حاوی کربنات کلسیم صنعتی و کربنات کلسیم ساخت شده در شرایط خشی از مقاومت به عبور هوای بیشتری برخوردار بودند که دلیل این امر می‌توان به حضور رشته‌های پلیمر در سطح ذرات کربنات کلسیم نسبت داد که با حضور پرکننده‌ها نه تنها منجر به افت سطح پیوند بین الیاف نمی‌شوند بلکه منجر به بهبود سطح پیوند بین الیاف نیز می‌گردند. بیشترین مقاومت به عبور هوای کاغذهای حاوی کربنات کلسیم ساخت شده در سوسپانسیون نشاسته کاتیونی است.

همچنین به‌طور معمول شاخص‌های مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ با افزایش سطوح پرکننده معدنی در کاغذ روند نزولی را نشان می‌دهد که علت این امر می‌تواند ناشی از کاهش سطح پیوند بین الیاف و نیز عدم شکل‌گیری مناسب و متعاقب آن عدم توزیع تنش، شاخص‌های مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن کاغذ کاهش می‌یابد. اما در صورتی که کربنات کلسیم با پلیمرهای مختلف اصلاح شود ضعف پرکننده‌های معدنی به لحاظ توانایی تشکیل پیوند با الیاف را جبران یا بعضاً بهبود می‌بخشد. شاخص مقاومت به پارگی کاغذها حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده با پلیمرهای مختلف به دلیل بهبود سطح پیوند و ایجاد کاغذ چگال‌تر منجر به تمرکز تنش برشی در پروفایل عرضی کاغذ می‌گردد که در نتیجه آن منجر به افت شاخص مقاومت به پارگی کاغذ می‌شود. کاغذهای حاوی کربنات کلسیم اصلاح شده نسبت به کاغذهای شاهد دارای درجه روشنی بیشتر و

ماتی کمتر دارا می‌باشند که دلیل آن می‌تواند به توزیع یکنواخت پرکننده معدنی در ساختار کاغذ و کاهش خلل فرج بین الیاف باشد.

منابع

1. Alince, B., Bednar, F., and Vande, T.G.M. 2001. Deposition of calcium carbonate particles on fiber surfaces induced by cationic polyelectrolyte and bentonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 190:1. 71-80.
2. Antunes, E., Garcia, F.A.P., Ferreira, P., and Rasteiro, M.G. 2008. Flocculation of PCC filler in papermaking: Influence of the particle characteristics. *Chemical Engineering Research and Design*. 86: 10. 1155-1160.
3. Antunes, E., Garcia, F.A.P., Ferreira, P., Blanco, A., Negro, C., and Rasteiro, M.G. 2010. Modelling PCC flocculation by bridging mechanism using population balances: Effect of polymer characteristics on flocculation. *Chemical Engineering Science*. 65: 12. 3798-3807.
4. Bown, R. 1997. "Particle Size, Shape and Structure: Effects of Fillers on Paper," Proceedings of Pira International conference on use of minerals in papermaking, Pira publications, Manchester, UK, 6278.
5. Bown, R. 1996. "Physical and Chemical Aspects of the use of Fillers in Paper", in *Paper Chemistry*, chapter 11, Roberts, J.C. (ed.), Backie academic and professional, 1996.
6. Gentile, E. 2003. Clays as fillers and coatings for paper. Presented at Euro Clays Workshop, European Clay Minerals Group Meeting, Modena, Italy, June.
7. Hamze, Y., and Rostampoor, A. 2008. *Principales of Papermaking Chemistry*, Tehran University Press, Tehran, 224p. (Translated in Persian).
8. Maloney, T., Ataide, J., Kekkonen, J., Fordsmand, H., and Petersen, H. 2005. Changes to PCC Structure in Papermaking. In: *Proceeding of XIX National Technicelpa Conference*, 12-15 October 2010, Lisbon. Portugal.
9. Miller, M.L., and Paliwal, D.C. 1985. The Effect of Lumenloading on Strength and Optical Properties of Paper, *J. Pulp Paper Sci.* 11: 3. 84-88.
10. Muggleton, G.D. 1947. "Method of and Apparatus for Applying Pigment and other Materials to Paper", Pat. US 2,426,043, Combined Locks Paper Co., USA, 8p.
11. Pinheiro, I., Ferreira, P., Garcia, F.P., Wandrey, C., Amaral, L., Hunkeler, D., and Rasteiro, M.G. 2010. Performance of Cationic Polyacrylamides in Papermaking-Flocculation, Drainage and Retention. XXI *TECNICELPA Conference and Exhibition/ VI CIADICYP 2010*, 12-15 October, Lisbon, Portugal.

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل جلد (۲۳)، ویژه‌نامه (۱) ۱۳۹۵

12. Sang, Y., McQuaid, M., and Englezos, P. 2011. Optimization of Chemicals Use for Highly Filled Mechanical Grade Paper With Precipitated Calcium Carbonate. *BioResources*. 6: 1.656-671.
13. Singh, R., Lavrykov, S., and Ramarao, B.V. 2009. Permeability of pulp fiber mats with filler particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 333: 1.96-107.
14. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Yang, F. 2010. Carboxymethyl Cellulose/alum Modified Precipitated Calcium Carbonate Fillers: Preparation and Their use in Papermaking. *Carbohydrate Polymers*. 81: 545–553.
15. Vipul, C.S., Nishi, B.K., and Swapan, C.K. 2011. Inorganic Filler-Modification and Retention During Papermaking: A review, *IPPTA J*. 23: 2, April- June.
16. Yoon, S.Y., and Deng, Y. 2006. Starch-fatty complex modified filler for papermaking. *Tappi J*. 5: 9-19
17. Xu, Y., Chen, X., and Pelton, R. 2005. How Polymers Strengthen Filled Papers. *Tappi J*. 4: 11-21.



Gorgan University of Agricultural
Sciences and Natural Resources

J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (1), 2016

<http://jwfst.gau.ac.ir>

The effect of Cationic agents precipitated calcium carbonate (PCC) synthesis's suspension on paper properties

*K. Mohamadzade Saghavaz¹, H. Resalati², A.R. Saraiyan³ and E. Afra³

¹Ph.D. Student of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ²Professor of Pulp and Paper Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, ³Associate Prof., of Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources

Received: 09/16/2015 ; Accepted: 02/06/2016

Abstract

This research is carried out to survey the effect of using cationic polymers for suspension cationization of precipitated calcium carbonate (PCC) synthesis on paper properties.

Introduction: Paper is made by lignocellulosic material and inorganic compounds. Inorganic compounds are including functional additives and process aids which mineral fillers belong to functional additives. Today, due to shortage and high price of lignocellulosic raw material, papermakers raised the consumption of mineral fillers. However, mineral fillers though have numerous advantageous like improvement in optical properties, printability, reduce production costs, also induces disadvantageous like weak distribution in paper structure, loss of mechanical properties, less retention, instability of production line and increasing effluent pollution loading (1).

The use of PCC retention aid chemicals cationic starch with medium cationic charge induces highest retention value, while cationic starch with high charge density results in most drainage (12).

Also in case of modified precipitated calcium carbonate with carboxyl methyl cellulose (CMC) /alum improved filler retention and also optical properties like brightness and opacity in comparison with control sample significantly (14).

Eventually, considering issues like production cost, effluent and its pollution loading, enhancement of paper machine speed, and also necessity of production paper with appropriate formation and quality, it's necessary to study the interactions of various additives in paper, depending on their application.

*Corresponding author: k.mohamadzade@yahoo.com

Material and Methods: Synthesis of PCC carried out by injecting the carbon dioxide (CO₂) to lime solution, or releasing the CO₂ thereby hydrolysis of dimethyl carbonate in alkaline media. Cationic polymers including cationic starch, polyacrylamide, poly amino polyamide-epichlorohydrin and poly DADMAC in 15% level were used in synthesis suspension of calcium carbonate. Finally, paper properties filled with modified-PCC were examined.

Results: It's found that cationic suspension of different polymers leads to variation on synthesized calcium carbonate as papermaking filler. Generally, papers filled with modified-PCC compared with papers contained industrial calcium carbonate and those had synthesized calcium carbonate, improved optical and mechanical properties in neutral media except tear strength.

Conclusion: In this study, values of ash in papers contained modified calcium carbonate increased compared with papers with industrial calcium carbonate and those with synthesized calcium carbonate in neutral media. Bulk of papers with modified fillers reduced, but the air resistance, tensile and burst strengths and also optical properties increased. Normally, since mineral fillers have no bonding ability with cellulose fibers, so due to restricted and weaker bonds between fibers and also lack of appropriate formation and lack of stress distribution as a result, tensile and burst indices of paper decreased respectively. However, by synthesizing calcium carbonate in cationic suspension, because of improved bonding area induced by presence of cationic polymers in surface of precipitated calcium carbonate and uniform distribution of mineral filler in paper different response found.

Keywords: Precipitated calcium carbonate, Cationic starch, Polyacrylamide, Polyaminoamid-epichlorohydrin, Poly dadmac