Archive of SID

نشریه پژوهش‌های علوم و فناوری چوب و جنگل
جلد بیست و سوم، ویژه‌نامه ۱، ۱۳۹۵
http://jwfst.gau.ac.ir

استفاده از پرکننده معدنی PCC در خمیرکاغذ CMP تقویت شده با لایه نشانی نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی

*حمیدرضا رودی[۱]، محمدرضا امیری مرگاوی[۲] و جعفر ابراهیم‌پور کاسمانی[۳]

[۱]استادیار گروه مهندسی فناوری سلولز و کاغذ، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب،
[۲]کارشناس‌ارشد علوم و صنایع چوب و کاغذ، [۳]استادیار گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد سوادکوه

تاریخ دریافت: ۱۳۹٤/۱۲/۰۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۲۸

چکیده

سابقه و هدف: افزودن پرکننده‌های معدنی به خمیرکاغذ موجب بهبود کیفی برخی از ویژگی‌های مهم کاغذ می‌شود. امّا به‌علت عدم امکان اتصال بین ذرات پرکننده با الیاف سلولزی و ممانعت از پیوندهای بین فیبری مقاومت‌های مکانیکی کاغذ کاهش می‌یابد. یکی از راهکارهای مهم جهت غلبه بر این محدودیت، اصلاح سطح الیاف سلولزی جهت بهبود قابلیت پیوند یابی آن‌ها با سایر اجزاء موجود در شبکه کاغذ می‌باشد. در نتیجه می‌توان پرکننده را به شبکه تقویت شده الیاف افزود. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که روش نانوفناوری لایه به لایه روش خوبی برای اصلاح خواص الیاف سلولزی و بهبود کیفیت آن می‌باشد. در این تکنیک، الیاف سلولزی با ذرات یونی با بار مخالف در یک محیط واکنش قرار می‌گیرد و طی آن ذرات یونی عمدتاً با جاذبهٔ الکترواستاتیکی توسط سطح الیاف جذب می‌شود. در نتیجه مقاومت شبکه الیاف بطور قابل ملاحظه‌ای توسعه می‌یابد. لذا در این تحقیق، ابتدا الیاف خمیرکاغذ CMP با لایه‌نشانی سه‌لایه از نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی تیمارشده و سپس پرکننده معدنی کربنات کلسیم رسوبی در سطوح مختلف به خمیرکاغذ تیمار شده اضافه شد. میزان توسعه مقاومت‌ها با تیمار لایه‌نشانی و افت آن با افزودن پرکننده کربنات کلسیم

*مسئول مکاتبه: h_rudi@sbu.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

رسوبی موردارزیابی قرار گرفت تا سطح به‌کارگیری پرکننده در خمیر CMP تقویت‌شده محاسبه گردد.

مواد و روش‌ها: تیمار لایه‌نشانی الیاف خمیرکاغذ CMP به‌صورت یک در میان با استفاده از پلیمر نشاسته کاتیونی و نانوسیلیکای آنیونی انجام شد. برای تشکیل سه‌لایه متوالی، ۵۰۰ میلی‌لیتر سوسپانسیون خمیر الیاف با خشکی حدود ۰/۵۳ درصد به‌مدت ۱۰ دقیقه با محلول‌های نشاسته کاتیونی (۱/۵ درصد)- نانوسیلیکای آنیونی (۰۵/ درصد)- نشاسته کاتیونی (۱/۵ درصد) توسط همزن آزمایشگاهی بهم زده شد. سپس پرکننده کربنات کلسیم رسوبی در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به خمیرکاغذ CMP سه‌لایه تیمارشده اضافه شد. از خمیرکاغذ تیمارنشده، تیمارشده و خمیرکاغذ تیمارشده حاوی پرکننده، کاغذهای دست‌ساز با وزن‌پایه $۶۰\pm۳\ g/m^2$ تهیه و خواص فیزیکی (ضخامت، دانسیته ظاهری و حجیمی) و ویژگی‌های مقاومتی (شاخص مقاومت به کشش، شاخص مقاومت به ترکیدن و شاخص مقاومت به پارگی) آن مورد مقایسه قرار گرفت. همچنین از نمونه‌های ذکرشده تصاویر الکترونی تهیه شد تا تغییرات در ساختار سطح الیاف و شبکه کاغذ مورد ارزیابی قرارگیرد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با تیمار الیاف خمیرکاغذ CMP با روش لایه به لایه، تغییر معنی‌داری در خواص فیزیکی کاغذ ایجاد نمی‌شود. در صورتی‌که این سیستم تأثیر قابل توجهی در توسعه مقاومت‌های کاغذ داشته است. ارزیابی ویژگی‌های مقاومتی کاغذ نشان داد که با تیمار سه‌لایه الیاف خمیرکاغذ CMP، شاخص کششی کاغذ از $۲۸/۵۴\ N.m/g$ (در الیاف تیمارنشده) به $۳۹/۱۸\ N.m/g$، شاخص ترکیدن از $۱/۳۶\ kPa.m^2/g$ به $۲/۶۸\ kPa.m^2/g$ و شاخص پارگی کاغذ از $۶/۱۱\ mN.m^2/g$ به $۱۱/۱۲\ mN.m^2/g$ افزایش یافت. در ریزنگارهای الکترونی تهیه شده نیز ظاهر متفاوتی از سطح الیاف سه‌لایه تیمارشده نسبت به الیاف تیمار نشده مشاهده شده است که بیانگر افزایش ژلاتینی‌شدن سطح الیاف تیمارشده در اثر افزایش جذب نشاستهٔ کاتیونی می‌باشد. که منجر به توسعه سطح پیوندیافته بین الیاف و افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود. با افزودن ۱۰ درصد پرکننده PCC به این خمیرکاغذ؛ شاخص کششی، شاخص ترکیدن و شاخص پارگی کاغذ به‌ترتیب $۲۶/۴۰\ N.m/g$، $۱/۷۹kPa.m^2/g$ و $۸/۰۷\ mN.m^2/g$ اندازه‌گیری شد. ریزنگارهای الکترونی نیز تثبیت پرکننده PCC در شبکه الیاف CMP تیمارشده و پراکنش تقریباً یکنواخت آن را تأیید می‌کند.

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌گیری: تحلیل نتایج نشان داد در صورت تقویت خمیرکاغذ CMP با روش لایه به لایه مورداستفاده در این تحقیق، ویژگی‌های مقاومتی کاغذ بدون تغییر قابل ملاحظه خواص فیزیکی بهبود معنی‌داری می‌یابد. از نظر آماری، با افزایش مقاومت در خمیرکاغذ تیمارشده می‌توان تا ۱۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم رسوبی به آن اضافه نمود.

واژه‌های کلیدی: خمیرکاغذ شیمیایی مکانیکی، کربنات کلسیم رسوبی، نشاستهٔ کاتیونی، نانوسیلیکای آنیونی، لایه به لایه

مقدمه

امروزه صنعت کاغذسازی در سطح دنیا با محدودیت‌ها و مشکلات فراوانی در زمینه تأمین ماده اولیه لیگنوسلولزی مواجه است. با توجه به کمبود ماده اولیه لیگنوسلولزی در صنایع کاغذسازی و توسعه روزافزون نیاز به فراورده‌های مختلف کاغذی، استفاده بیشتر از پرکننده‌های معدنی در ترکیب با الیاف سلولزی به‌عنوان یکی از اولویت‌ها در این صنعت مطرح می‌باشد. پرکننده‌ها پس از الیاف سلولزی دومین ماده مهم ساختار کاغذ را تشکیل داده و تقریباً در همه انواع کاغذ و مقوا استفاده می‌شوند (۱۷). علت عمده به‌کارگیری آن، کاهش هزینه تولید محصول نهایی به دلیل ارزان تر بودن آن (به جزپرکننده دی اکسید تیتانیوم) نسبت به الیاف سلولزی و نیز کاهش مصرف انرژی در این صنعت انرژی بر[1] می‌باشد (۵). به‌علاوه، اضافه نمودن پرکننده‌ها به خمیرکاغذ موجب بهبود کیفی برخی از ویژگی‌های مهم کاغذ می‌شود. این مواد به‌علت ضریب شکست بیشتر نور نسبت به الیاف سلولزی، باعث بهبود ویژگی‌های ماتی و روشنی کاغذ می‌شوند (۳). بهبود شکل‌گیری ورقه، افزایش کیفیت چاپ (۷)، صافی سطح بیشتر، ثبات ابعادی بالاتر نیز از اثرات مثبت استفاده از پرکننده‌های معدنی در کاغذ می‌باشد. در کنار مزایای ذکرشده، به‌کارگیری پرکننده‌ها دارای معایبی نیز می‌باشد (۹، ۱۷). از مهمترین این معایب، عدم امکان اتصال بین ذرات پرکننده با الیاف سلولزی و ممانعت از پیوندهای بین فیبری و در نتیجه افت مقاومت‌های مکانیکی کاغذ می‌باشد (۲۲). لذا به‌عنوان یکی از راهکارهای مهم، اصلاح هر یک از این دو جزء کاغذسازی یعنی اصلاح پرکننده‌ها (۱۸) و یا اصلاح الیاف سلولزی (۱) جهت افزایش تعامل آن‌ها در بافت کاغذ از زمینه‌های جذاب تحقیقات امروزی می‌باشد.

1- Energy intensive industry

www.SID.ir

Archive of SID

تکنیک لایه به لایه[1]، در حوضهٔ فناوری نانو از جمله روش‌های نوینی است که برای اصلاح ویژگی‌های سطح مواد جامد باردار همچون الیاف سلولزی مطرح می‌باشد. با استفاده از این روش، می‌توان مقدار بیشتری از این ماده را بر روی سطح جامد نشاند (٦، ١٩). یا این‌که به‌منظور دستیابی به خواص جدید، مواد جدید را بر روی سطح یک ماده جامد لایه نشانی نمود (٢٠). این فناوری در زمینهٔ تحقیقات خمیرکاغذ وکاغذ، اولین بار توسط واگبرگ و همکاران برای افزایش مقاومت‌های کاغذ مورد بررسی قرار گرفت. لایه‌نشانی چندلایه‌های پلیمری بر روی الیاف خمیرکاغذ کرافت با این روش سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی شده است (١٩). در تحقیقاتی نیز امکان افزایش مقاومت‌های کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی با استفاده از این روش گزارش شده است (١٦). لذا این فرض می‌تواند مطرح باشد که با توسعه مقاومت‌های شبکه کاغذ با این روش، بر سهم استفاده از پرکننده در خمیرکاغذ افزود. از این‌رو این تحقیق با هدف بررسی سطح افزودن پرکننده کربنات کلسیم رسوبی به الیاف خمیرکاغذ شیمیایی- مکانیکی اصلاح و تقویت شده با روش لایه به لایه انجام شده‌است. برای اینکار، در مرحله اول الیاف خمیرکاغذ CMP با لایه‌نشانی سه لایه از نشاسته کاتیونی (CS)- نانوسیلیکای آنیونی (NS)- نشاسته کاتیونی تیمارشده و سپس پرکننده معدنی کربنات کلسیم رسوبی[2] در سطوح مختلف به خمیرکاغذ تیمارشده اضافه شد. میزان توسعه مقاومت‌ها در گام اول (تیمار لایه‌نشانی) و افت آن در مرحله دوم (افزودن پرکننده کربنات کلسیم رسوبی) مورد ارزیابی قرار گرفته تا سطح به‌کارگیری پرکننده در خمیرکاغذ CMP اصلاح شده برآورد گردد.

مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ: خمیرکاغذ CMP پالایش و رنگبری‌شده مورداستفاده در این تحقیق از صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه‌شده است. پس از انتقال خمیرکاغذ به آزمایشگاه خمیرکاغذ و کاغذ پردیس علمی- تحقیقاتی زیراب، جداسازی الیاف با استفاده از جداساز الیاف[3] آزمایشگاهی انجام‌شده، سپس به‌منظور حذف دستجات الیاف و نیز حفظ حداکثر نرمه‌ها و الیاف، دوغاب الیاف با الک آزمایشگاهی بر روی توری‌های ٤٠ و ٤٠٠ مش شستشو و غربال شدند. الیاف CMP مانده بر روی غربال ٤٠ به‌عنوان الیاف

1- Layer-by-Layer (LbL) nanotechnology
2- Precipitated Calcium Carbonate (PCC)
3- Fiber disintegrator

www.SID.ir

Archive of SID

ردشده[1] و الیاف مانده بر روی الک ۴۰۰ مش جمع‌آوری شدند. الیاف جمع‌آوری شده پس از اندازه‌گیری نمونه‌های رطوبتی، در کیسه‌های نایلونی و در دمای حدود ۵ درجه سانتی‌گراد تا ادامه آزمایشات نگهداری شد.

مواد شیمیایی: نشاسته کاتیونی مورداستفاده در این تحقیق از نوع کوارترنری[2] تهیه‌شده از گیاه تاپیوکا Tapioca و با نام تجاری ExcelCat 27، تولید شرکت صیام[3] کشور تایلند، با درجه استخلاف ۲/۷ 2/7 درصد بوده است. بنابراین این نوع نشاسته به ازاء هر ۱۰۰ واحد انیدروگلوکز، حدوداً دارای ۲/۷ واحد کاتیونی آمین‌دار (آمین نوع چهارم) می‌باشد. براساس دستورالعمل شرکت عرضه کننده این مواد، به‌منظور پخت و آماده‌سازی نشاسته کاتیونی، محلول آن بر روی اجاق الکتریکی به آرامی حرارت داده تا به دمای حدود ۹۵ درجهٔ سلسیوس برسد. سپس در این دما به‌مدت ۳۰ دقیقه حرارت داده شده و در نهایت پس از خنک‌شدن محلول تا دمای محیط، در همان روز مورد استفاده قرار گرفت. برای جلوگیری از تغییر غلظت نشاسته در اثر تبخیر آب در خلال پخت، دهانه ارلن محتوی محلول نشاسته تا زمان خنک‌شدن با فویل آلومینیومی کاملاً مسدود نگه داشته شد. نشاسته کاتیونی برای لایه‌نشانی‌های اول و سوم به مقدار ۱/۵ درصد برمبنای وزن خشک الیاف مورد استفاده قرار گرفت. سوسپانسیون سفیدرنگ نانو ذرات سیلیکا آنیونی (اندازه ذرات ۳-۲ nm، سطح ویژه $\approx 850 m^2/g$)، از شرکت EKA با نام تجاری NP320 تهیه، و پس از رقیق‌سازی آن مقدار ۰/۰۵ درصد برمبنای وزن خشک الیاف برای دومین مرحله لایه‌نشانی مورداستفاده قرار گرفت. پرکننده PCC مورد استفاده به شکل پودر سفیدرنگ و بی بری (با درجه خلوص ۹۸/۵ درصد) از صنایع چوب و کاغذ مازندران تهیه شد. دوغاب PCC با افزودن پودر آن به آب تهیه، و در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به خمیرکاغذ CMP اصلاح شده با تیمار لایه به لایه اضافه گردید.

روش‌ها

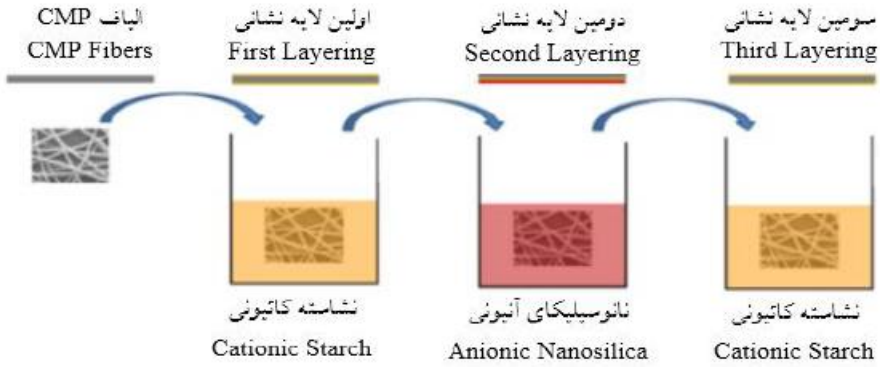
لایه‌نشانی لایه به لایه: از دستگاه همزن آزمایشگاهی برای تیمار متوالی الیاف خمیرکاغذ CMP با محلول‌های نشاستهٔ کاتیونی و نانو سیلیکای آنیونی استفاده‌شد. بدین منظور، برای هرمرحله لایه نشانی، ۲/۶۶ گرم خمیرکاغذ را با آب به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر رسانده (خشکی سوسپانسیون خمیرکاغذ حدود ۰/۵۳ درصد)، سوسپانسیون تهیه‌شده را در یک بشر یک لیتری ریخته و توسط دستگاه همزن با دور

1- Reject
2- Quaternary
3- Siam Modified Starch Co. Ltd.

www.SID.ir

Archive of SID

ثابت ۷۵۰ در دقیقه به‌مدت ۱۰ دقیقه با محلول‌های نشاسته کاتیونی (۱/۵ درصد برمبنای وزن خشک الیاف) به هم زده شد. پس از تیمار کاتیونی، الیاف بر روی الک ٤٠٠ مش آبگیری، شست و شو و رقیق‌سازی شد. در مرحله دوم، نانوسیلیکا (۰/۰۵ درصد برمبنای وزن خشک الیاف) به آن اضافه و طبق مرحله اول تیمار شد. تیمار کاتیونی مرحله سوم نیز عیناً طبق مراحل فوق تکرار شد (شکل ۱). خمیرکاغذها پس از هر لایه‌نشانی، مستقیماً برای ساخت کاغذ دست ساز با قطر ۱۵/۹ cm و با وزن پایه ۳±٦۰ گرم بر مترمربع بر اساس استاندارد TAPPI T205 om مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱- تکنیک لایه به لایه مورداستفاده در این تحقیق.

Figure 1. Layer-by-layer technique used in this research.

آزمون کاغذهای دست‌ساز: کاغذهای دست‌ساز استاندارد ابتدا بر اساس آیین‌نامه شماره T402om– 88 در شرایط مشروط‌سازی[1] (RH≈۵۰±۲٪) و (T≈۲۳±۱°C) قرارگرفته و سپس ارزیابی خواص مختلف آن براساس استانداردهای مندرج در جدول ۱ انجام شد.

با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مدل Hitachi SU 3500 از سطح کاغذ تیمارنشده، تیمارشده و نیز نمونه حاوی پرکننده؛ تصاویر الکترونی تهیه شده تا تغییرات در ساختار ظاهری الیاف و شبکه کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است. از نرم‌افزار SPSS و از آزمون تجزیه واریانس[2] و آزمون چنددامنه ایی دانکن[3] برای تحلیل آماری داده‌ها در سطح معنی‌داری[4] ۰/۰۵ (سطح اطمینان[5] ۹۵ درصد) استفاده شده است.

1- Conditioning
2- Analysis of variance (ANOVA)
3- Duncan multiple range test (DMRT)
4- Significance level
5- Confidence level

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۱- استانداردهای مورداستفاده جهت انجام آزمایش‌ها.

Table 1. The used standard for conducting experiment.

ویژگی‌ها Properties	استاندارد Standard
شاخص مقاومت کششی Tensile index	T494 om-88
شاخص مقاومت ترکیدن Burst index	T403 om-91
شاخص مقاومت پارگی Tear index	T414 om-88
ضخامت Thickness	SCAN P-7
دانسیته ظاهری Apparent density	T425 wd-70
حجیمی کاغذ Paper bulk	T426 wd-70

نتایج و بحث

در مرحله نخست تحقیق الیاف CMP با لایه‌نشانی سه‌لایه از نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی تیمار شد. نتایج اندازه‌گیری ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای تهیه شده و تجزیه واریانس حاصل از آن در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز.

Table 2. Physical and mechanical properties of handsheet.

ویژگی‌ها Properties	نوع تیمار Type of treatment			
	تیمارنشده Untreated	نشاسته کاتیونی Cationic starch	نانوسیلیکای آنیونی Anionic nanosilica	نشاسته کاتیونی Cationic starch
ضخامت Thickness (μm)	133^{a}	130^{a}	132^{a}	131^{a}
دانسیته ظاهری Apparent density (g/cm^3)	0.454^{a}	0.461^{a}	0.457^{a}	0.459^{a}
حجیمی کاغذ Paper bulk (cm^3/g)	2.20^{a}	2.17^{a}	2.19^{a}	2.18^{a}
شاخص مقاومت کششی Tensile index (N.m/g)	28.54^{a}	34.80^{c}	30.00^{b}	39.18^{d}
شاخص مقاومت ترکیدن Burst index (kPa.m^2/g)	1.36^{a}	1.97^{c}	1.78^{b}	2.68^{c}
شاخص مقاومت پارگی Tear index (mN.m^2/g)	6.11^{a}	8.77^{ab}	8.54^{ab}	11.12^{b}

www.SID.ir

Archive of SID

تغییرات خواص فیزیکی و مقاومتی کاغذ با تیمار لایه به لایه: همان‌طور که در جدول ۲ ملاحظه می‌شود با تیمار الیاف CMP با روش لایه به لایه، با لایه‌نشانی سه‌لایه نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی، تغییرات معنی‌داری در ضخامت و دانسیته کاغذ مشاهده نشده است. برخلاف تیمار مکانیکی پالایش که بعلت افزایش قابلیت پیوندپذیری بین الیاف، و تغییر ساختار الیاف از جمله کاهش میانگین طولی الیاف و تولید خرده‌ها[1] و نرمه‌های الیاف[2] (۱۲)، ضخامت و دانسیته کاغذ حاصله به شدت تغییر می‌کند، روش لایه به لایه تغییری در ساختار و دیواره‌های الیاف ایجاد نمی‌کند (۲۱)، بلکه ویژگی‌های سطح الیاف سلولزی را اصلاح می‌کند (۱۱). بنابراین تغییرات اندک این خواص می‌تواند فقط متأثر از افزایش پیوند بین الیاف باشد. به بیان دیگر، روش لایه به لایه بدون تغییر قابل ملاحظه خواص فیزیکی کاغذ از جمله افزایش معنی‌دار دانسیته که خود یک محدودیت در برخی از کاربردهای مهم کاغذ می‌باشد (۱۵)، موجب توسعه قابل ملاحظه استحکام مکانیکی کاغذ می‌گردد.

تغییرات خواص مقاومتی کاغذ تهیه شده از الیاف CMP تیمارشده با روش لایه به لایه نیز در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود مقاومت‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. تجزیه واریانس نتایج نیز حاکی از معنی‌دار بودن تفاوت‌های میانگین‌ها می‌باشد. با تیمار الیاف CMP با سه‌لایه نشانی، شاخص کششی کاغذها از ۲۸/۵٤ N.m/g به ۳۹/۱۸ N.m/g، شاخص ترکیدن از ۱/۳٦ $kPa.m^2/g$ به ۲/٦۸ $kPa.m^2/g$ و شاخص پارگی کاغذ از ٦/۱۱ $mN.m^2/g$ به ۱۱/۱۲$mN.m^2/g$ افزایش قابل توجه‌ای داشته است. گرچه با لایه نشانی نانوسیلیکای آنیونی این مقاومت‌ها به‌طور معنی‌داری کاهش یافته‌اند ($P<0/05$). در گزارشات مختلف استفاده از لایه به لایه، افزایش مقاومت‌ها با لایه‌نشانی لایه کاتیونی (لایه فرد) و کاهش مجدد آن با لایه‌نشانی لایه آنیونی (لایه زوج)، گزارش شده‌است (۸، ۱۹). بطور کلی با افزایش درجه و سطح پیوند بین الیاف با پالایش و یا به کمک افزودنی‌های مقاومت دهنده، مقاومت‌هایی کاغذ همچون مقاومت کششی و مقاومت به ترکیدن (و تا اندازه‌ایی مقاومت پارگی) کاغذ افزایش می‌یابد (۱٤). علت اصلی توسعه قابل ملاحظه مقاومت‌های کاغذ در سیستم لایه به لایه مورد استفاده، جذب بیشتر نشاسته کاتیونی با روش لایه نشانی و توسعه پیوندهای بین فیبری (۱۳) و نیز جایگزینی پیوندهای با انرژی پیوند قوی‌تر همچون

1- Debris
2- Fines

www.SID.ir

Archive of SID

پیوندهای الکترواستاتیک (10-30 kcal/mol) با پیوندهای هیدوژنی (4-6 kcal/mol) بیان شده‌است (۱۰).

ویژگی‌های کاغذ با افزودن پرکننده PCC: در گام دوم تحقیق، پرکننده PCC در سه سطح ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به خمیرکاغذ الیاف CMP تقویت شده با تکنیک لایه به لایه اضافه شد و افت مقاومت‌های کاغذ در اثر افزودن پرکننده معدنی مورد ارزیابی قرارگرفت تا سطحی از به‌کارگیری پرکننده که ویژگی‌های کاغذ به‌ویژه مقاومت‌های آن دوباره به شرایط تیمارنشده برمی‌گردد برآورد شود. این سطح، سطح استفاده از پرکننده PCC در صورت تیمار الیاف CMP با روش لایه به لایه می‌باشد. نتایج اندازه‌گیری خواص مختلف کاغذ و تجزیه واریانس حاصل از آن در جدول ۳ ارائه شده است.

جدول ۳- ویژگی‌های فیزیکی و مقاومتی کاغذهای دست‌ساز با درصدهای مختلف مصرف پرکننده.

Table 3. Physical and mechanical properties of handsheet with different percent of filler.

نوع تیمار Type of treatment					ویژگی‌ها Properties
PCC 15%	PCC 10%	PCC 5%	تیمارسه لایه 3-layer treatment	تیمار نشده Untreated	
160^{d}	146^{c}	140^{bc}	131^{a}	133^{ab}	ضخامت Thickness (µm)
0.374^{a}	0.410^{b}	0.431^{c}	0.459^{c}	0.450^{c}	دانسیته ظاهری Apparent density (g/cm^3)
2.67^{e}	2.44^{d}	2.32^{c}	2.18^{a}	2.22^{b}	حجیمی کاغذ Paper bulk (cm^3/g)
18.30^{a}	26.40^{b}	31.63^{c}	39.18^{d}	28.54^{bc}	شاخص مقاومت کششی Tensile index (N.m/g)
1.32^{a}	1.79^{b}	2.33^{c}	2.68^{d}	1.36^{a}	شاخص مقاومت به ترکیدن Burst index ($kPa.m^2/g$)
7.71^{b}	8.07^{ab}	8.59^{ab}	11.12^{b}	6.11^{a}	شاخص مقاومت به پارگی Tear index ($mN.m^2/g$)

خواص فیزیکی کاغذ با افزودن پرکننده PCC به الیاف CMP تیمارشده: همان‌طور که در جدول ۳ ملاحظه می‌شود اضافه‌شدن پرکننده PCC به خمیرکاغذ CMP تیمارشده، باعث افزایش ضخامت و

www.SID.ir

Archive of SID

حجیمی کاغذ و کاهش دانسیته آن شده‌است. هرچه مقدار پرکننده افزایش می‌یابد، تغییرات این ویژگی‌ها نیز افزایش می‌یابد. تجزیه واریانس نتایج این ویژگی‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد بیانگر این واقعیت است که بین خمیرکاغذ تیمارنشده و خمیرکاغذ تیمارشده حاوی پرکننده PCC در سطوح مختلف تفاوت معنی‌داری وجود دارد. (حروف نایکسان در جدول ۳ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد). به‌طور کلی ضخامت و حجیمی کاغذها با افزایش درصد پرکننده‌ها در کاغذ افزایش و دانسیته آن کاهش می‌یابد. زیرا پرکننده‌ها قابلیت پیوند با الیاف سلولزی را ندارند و بنابراین بدیهی است در صورت قرارگرفتن ذرات پرکننده در بین الیاف، سطح پیوند بین الیاف کاهش یافته و در نتیجه کاغذی حجیم‌تر تشکیل می‌شود (٤).

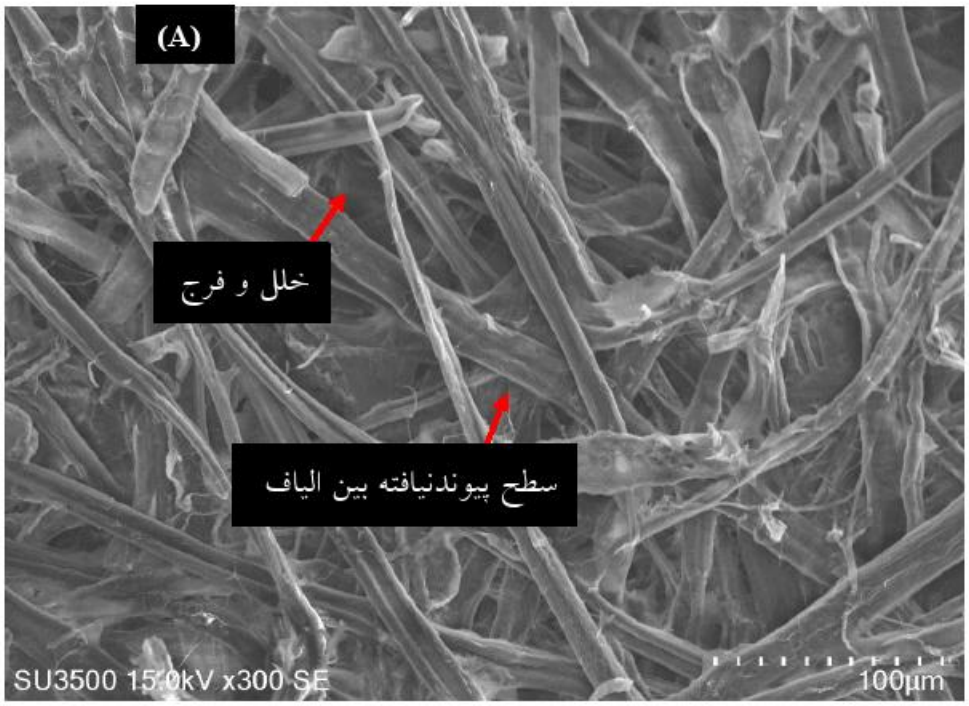
خواص مقاومتی کاغذ با افزودن پرکننده PCC به الیاف CMP تیمارشده: تغییرات خواص مقاومتی کاغذ تهیه شده از الیاف CMP تقویت‌شده با روش لایه به لایه حاوی سطوح مختلف پرکننده نیز در جدول ۳ ارائه شده‌است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود شاخص‌های مقاومتی کاغذهای تهیه شده PCC با افزایش سطح پرکننده در خمیرکاغذ، روند نزولی را نشان می‌دهد که علت این امر ناشی از قرارگرفتن ذرات کربنات کلسیم بین الیاف سلولزی است، که این امر منجر به کاهش سطح پیوند بین الیاف می‌شود (۱۷). پرکننده‌های معدنی کربنات کلسیم رسوبی به‌علت عدم توانایی در تشکیل پیوند با الیاف سلولزی و محدود و ضعیف‌تر کردن پیوند بین الیاف، مقاومت های کاغذ را کاهش می‌دهند (۳). از این‌رو؛ شاخص کششی، شاخص ترکیدن و شاخص پارگی کاغذ با افزودن ۱۰ درصد پرکننده به‌ترتیب ۴۰/۲۶ N.m/g، ۱/۷۹ $kPa.m^2/g$ و ۸/۰۷ $mN.m^2/g$ اندازه‌گیری شد. مقادیر متناظر برای خمیرکاغذ CMP تیمارنشده به‌ترتیب ۲۸/۵٤N.m/g، ۱/۳٦ $kPa.m^2/g$ و ٦/۱۱ $mN.m^2/g$ اندازه‌گیری شده است. آنالیز واریانس نتایج نشان می‌دهد که بین مقادیر شاخص‌های مقاومتی (به‌جز شاخص مقاومت به ترکیدن) کاغذهای تهیه شده از خمیرکاغذ تیمارنشده و خمیرکاغذ تیمارشده با ۱۰ درصد پرکننده PCC، اختلاف معنی‌داری در سطح ۹۵ درصد وجود ندارد (حروف نایکسان در جدول ۳ نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان ۹۵ درصد می‌باشد).

ریزنگارهای الکترونی SEM: ریزنگارهای الکترونی تهیه‌شده از کاغذهای تهیه شده از الیاف CMP تیمار نشده، تیمار شده با روش لایه به لایه و خمیرکاغذ تیمار شده حاوی ۱۰ درصد پرکننده PCC برای ارزیابی ساختار سطح و شبکه الیاف، مورد استفاده قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود تصویر تهیه شده از الیاف تیمار نشده (تصویر A) بیانگر وجود سطوح پیوند نیافته بین الیاف می‌باشد. از این‌رو در شبکه الیاف، فضای خالی و خلل و فرج به وضوح مشاهده می‌شود. تصویر تهیه

www.SID.ir

Archive of SID

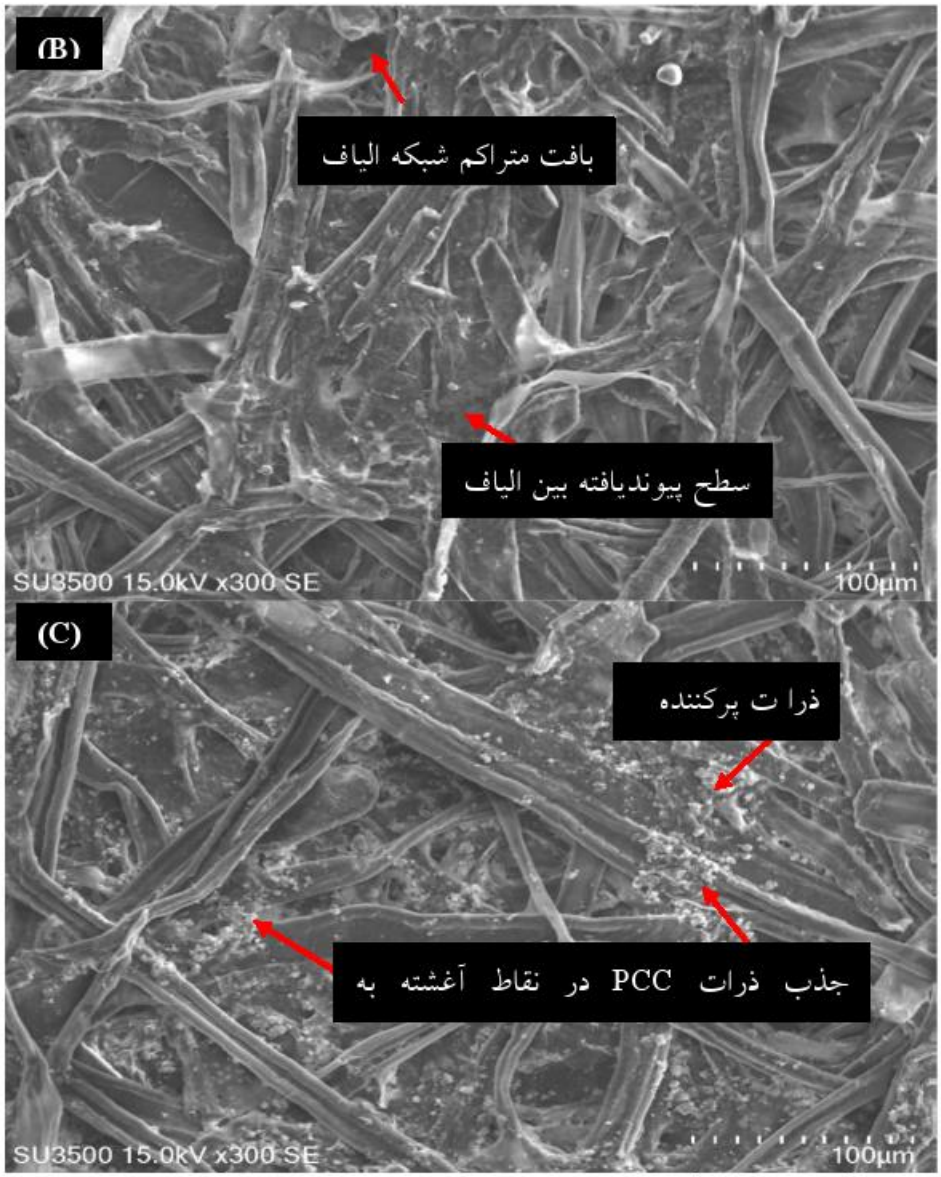
شده از الیاف تیمارشده با روش لایه به لایه (تصویر B) اختلاف‌های واضحی را با تصویر A نشان می‌دهد. تصویر B حاکی از چسبناک سطح الیاف در اثر جذب و آغشتگی به نشاسته کاتیونی و توسعه سطح پیوند یافته بین الیاف در شبکه الیاف و افزایش تراکم کاغذ می‌باشد. جذب نشاسته در الیاف تیمارشده منجر به تشکیل پیوند قوی الکترواستاتیکی الیاف- نشاسته- الیاف و جایگزینی آن با پیوندهای هیدروژنی بین الیاف- الیاف که انرژی پیوند کمتری دارد، می‌شود (۲)، در نتیجه با تشکیل پیوندهای مقاوم‌تر در شبکه الیاف، مقاومت‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. به‌علاوه، تصاویر SEM تهیه‌شده از الیاف تیمار شده حاوی پرکننده (تصویر C) بیانگر تثبیت پرکننده PCC در شبکه الیاف و پراکنش نسبتاً یکنواخت آن به‌خصوص در سطوح الیاف آغشته به نشاسته می‌باشد. به بیان دیگر جذب نشاسته کاتیونی همزمان با توسعه مقاومت‌های بین فیبری، به‌عنوان یک عامل سازگارکننده[1] بین پرکننده و الیاف عمل می‌کند و این امر امکان استفاده از پرکننده را افزایش می‌دهد.



1- Coupling agent

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲ ریزنگارهای **SEM** با بزرگنمایی **300X**، تهیه شده از الیاف **CMP** تیمار نشده (**A**)، الیاف **CMP** تیمار شده با نشاسته کاتیونی نانوسیلیکای آنیونی نشاسته کاتیونی (**B**)، الیاف **CMP** تیمار شده با نشاسته کاتیونی نانوسیلیکای آنیونی نشاسته کاتیونی و حاوی ۱۰ درصد پرکننده **PCC** (**C**).

Figure 2. SEM micrographs (Mag. X 300) prepared from untreated CMP fibers (A), treated CMP fibers with cationic starch-nanosilica-cationic starch (B), treated CMP fibers with cationic starch-nanosilica- cationic starch, and containing 10% PCC filler (C).

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌گیری کلی

تحقیق حاضر با هدف بررسی تأثیر افزودن پرکننده PCC به خمیرکاغذ CMP تقویت شده با روش لایه به لایه و تعیین سطح قابل استفاده از PCC در خمیرکاغذ تیمارشده انجام گرفته‌است. تیمار لایه‌نشانی برای تشکیل سه‌لایه از نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی انجام‌شد. از نتایج به‌دست آمده می‌توان این نتیجه را گرفت که با لایه‌نشانی متوالی سه‌لایه از نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی بر روی خمیرکاغذ CMP، بدون افزایش قابل ملاحظه خواص فیزیکی، مقاومت‌های کاغذ توسعه زیادی می‌یابند. در تصاویر الکترونی سطوح چسبناک الیاف به‌علت جذب نشاسته کاتیونی و افزایش تعامل بین الیاف که باعث توسعه مقاومت‌ها شده‌اند، قابل مشاهده است. با اضافه کردن پرکننده معدنی PCC به خمیرکاغذ CMP تیمارشده با سه‌لایه نشاسته کاتیونی- نانوسیلیکای آنیونی- نشاسته کاتیونی، شاخص‌های مقاومتی کاغذ تهیه‌شده به‌علت کاهش سطح پیوند بین الیاف کاهش می‌یابد. تحلیل آماری نتایج این بخش نشان می‌دهد که می‌توان ۱۰ درصد پرکننده کربنات کلسیم رسوبی به خمیرکاغذ CMP تیمارشده با روش لایه به لایه افزود. زیرا بین مقادیر افت مقاومتی در اثر افزودن ۱۰ درصد پرکننده و مقادیر توسعه مقاومت‌ها در اثر لایه‌نشانی الیاف اختلاف معنی‌داری مشاهده نشده است. تصاویر الکترونی تهیه‌شده نیز ماندگاری پرکننده PCC در شبکه الیاف تیمارشده و پراکنش مناسب آن در این سطح پرکننده را اثبات می‌کند.

منابع

1. Agarwal, M., Xing, Q., Shim, B.S., Kotov, N., Varahramyan, K., and Lvov, Y.M. 2009. Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers. Nanotechnology. 215602: 1-8.
2. Ashori, A. 2006. Pulp and paper from kenaf bast fibers. Fibers and Polymers. 7: 26–29.
3. Bown, R. 1985. Review of methods for increasing filler loadings. Paper Technology and Industry. 26: 289-292.
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. Chauhan, V.S., Sharma, A., Chakrabarti, S.K., and Varadhan, R. 2015. Energy savings through increased filler loading in paper. Journal of Indian pulp and paper technical association, 23: 171-176.
6. Eriksson, M.G., Pettersson, G., and Wagberg, L. 2005. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 20: 270- 276.

www.SID.ir

Archive of SID

7. Fairchild, G.H. 1992. Papermakers Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, Georgia, USA., 521p.
8. Gong, H., Garcia-Turiel, J., Vasilev, K., and Vinogradova, O. 2005. Interaction and Adhesion Properties of Polyelectrolyte Multilayers. Langmuir. 21: 7545-7550.
9. Laufmann, M. 1998. Fillers for paper: A global view. Proceedings from the PTS-Seminar wet end operation- Vorgange in der Siebparie, 1-6. Retrieved October. Munchen. Germany.
10. Liu, X.A., Whiting, P., Pande, H., and Roy, D.N. 2001. The contribution of different fractions of fines to pulp drainage in mechanical pulps. Journal of pulp and paper Science. 27: 139–143.
11. Lundstrom-Hamala, L., Johansson, E., and Wagberg, L. 2010. Polyelectrolyte multilayers from cationic and anionic starch: Influence of charge density and salt concentration on the properties of adsorbed layers. Starch. 62: 102-114.
12. Malton, S., Kuys, K., Parker, I., and Vanderhoek, N. 1998. Adsorption of cationic starch on eucalypt pulp fibers and fines. Appita Journal. 51: 292-298.
13. Maurer, H. 1998. Opportunities and challenges for Starch in the Paper industry. Starch/Stärke. 50: 396-402.
14. McKee, R.C. 1971. Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics. Paper trade journal. 155: 34-40.
15. Navaee-Ardeh, S. 2007. A new model for maximizing the bending stiffness of a symmetric three-ply paper or board. Pulp and Paper Canada. 108: 45-47.
16. Rudi, H., Hamzeh, Y., Ebrahimi, G., Behrooz, R., Nazhad, M.M. 2012. Influence of pH and conductivity on properties of paper made of polyelectrolyte multilayered recycled fibers. Industrial and Engineering Chemistry Research. 51: 11054–11058.
17. Shen, J., Song, Z., Qian, X., and Liu, W. 2009. Modification of papermaking grade fillers: A brief review. BioResources. 4: 1190-1209.
18. Shen, J., Song, Z., Qian, X., Liu, W., and Yang, F. 2010. Filler engineering for papermaking: Comparision with fiber engineering and some important research topics. Bio Resources. 5: 510-513.
19. Wagberg, L., Forsberg, S., Johansson, A., and Juntti, P. 2002. Engineering of fiber surface properties by application of the polyelectrolyte multilayer concept. Part 1: Modification of paper strength. JPPS. 28: 222-228.
20. Xing, Q. 2007. Cellulose Fiber-Enzyme Composites Fabricated through Layer-by-Layer Nanoassembly. Biomacromolecules. 8: 1987-1991.
21. Youn, H.J., Chin, S.M., Ryu, J., and Kwon, H.S. 2007. Basic study on electrochemical properties of multilayered pulp fibers with polyelectrolytes. Journal of KTAPPI. 40: 15-22.
22. Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A.J., and Deng, Y. 2005. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. Tappi Journal. 4: 3-7.

www.SID.ir

Archive of SID

Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources
J. of Wood & Forest Science and Technology, Vol. 23 (1), 2016
http://jwfst.gau.ac.ir

Use of PCC mineral filler in CMP pulp reinforced with cationic starch-nanosilica layering

***H.R. Rudi[1], M.R. Amiri-Margavi[2] and J. Ibrahimpour-Kasmani[3]**
[1]Assistant Prof., Dept., of Cellulose and Paper Technology, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, [2]M.Sc. Graduated of Wood and Paper Science and Technology, [3]Assistant Prof., Dept., of Wood and Paper Science and Technology, Islamic Azad University, Savadkuh Branch
Recived: 02/28/2016 ; Accepted: 16/17/2016

Abstract

Background and objectives: Addition of mineral fillers to the paper pulp results in improvement of some important paper properties. But the paper mechanical properties would decrease due to the impossibility of attachment between filler particle and cellulosic fibers and inhibition of fiber-fiber bonds. One of the substantial approaches to overcome such restriction is to modify cellulosic fiber surface to improve their bonding-ability with other paper network fragments. Thus filler can be added to the reinforced fibers network. Recent researches show that nanotechnology layer-by-layer method is a good way for modifying the cellulose fibers characteristics and improving its quality. In this technique, cellulosic fibers and counter-ionic particles are placed in an interaction media. During the interaction, ionic particles are absorbed by fibers surface mainly via electrostatic absorption. Therefore the fibers network strength would improve considerably. In current research, CMP fibers were firstly treated with three layers of cationic starch - anionic nanosilica - cationic starch Then PCC filler was added to the treated pulp in different levels. The extent of strengths improvement with layering treatment and the strength loss due to the PCC addition was evaluated in order to calculate the level of filler application in reinforced CMP pulp.

Materials and methods: The layering treatment of CMP fibers was successively conducted using cationic starch polymer and anionic nanosilica For three subsequent layers constitution, 500 ml pulp suspension with 0.53 consistency was mixed for 10 minutes with solutions of cationic starch (1.5 %) - anionic nanosilica (0.05 %) - cationic starch (1.5 %) applying laboratory mixer. Then PCC filler was added to the 3-layer treated CMP pulp in three levels of 5, 10, and 15 %.

*Corresponding author: h_rudi@sbu.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

Handsheets with 60±3 g/m^2 basis weight was prepared from untreated, treated, and treated pulp containing PCC filler; and their physical properties (thickness, apparent density, bulk) and mechanical characteristics (tensile index, burst index, tear index) have been compared. Also, SEM micrographs were prepared from the above samples to evaluate the variation of fiber surface structure and paper network.

Results: The results indicated that by treatment of CMP fibers with layer-by-layer method, there occurs no meaningful variation in paper physical properties. Whereas this system had a considerable effect in paper strengths improvement. Evaluation of strength properties showed that by 3-layer treatment of CMP fibers, Tensile index of paper improved from 28.54 N.m/g (in untreated fibers) to 39.18 N.m/g, burst index from 1.36 kPa.m2/g to 2.68 kPa.m2/g, and tear index from 6.11 mN.m2/g to 11.12 mN.m2/g Also, in prepared SEM micrographs a different appearance in 3-layer treated fibers surface compared to the untreated fibers; It indicated an increase in gelatinization of treated fiber surface due to an increase in cationic starch absorption, results to improve the bonded surface between fibers and increase in paper strengths. By adding 10 % of PCC filler to this pulp, tensile index, burst index and tear index was measured 26.40 N.m/g, 1.79 kPa.m^2/g, and 8.07 mN.m^2/g respectively. Furthermore, SEM micrographs confirmed PCC filler retaining and its relative uniform distribution in the treated CMP fibers network.

Conclusions: Analysis of the results showed that by reinforcing CMP pulp with layer-by-layer method used in current research, paper strength characteristics increases considerably without significant increase in physical properties. From statistical viewpoint, with increasing of the strength in the treated CMP pulp, 10 % of PCC filler can be added to it.

Keywords: CMP Pulp, PCC, Cationic Starch, Anionic Nanosilica, Layer-by-Layer

www.SID.ir