

## بهبود خواص مقاومتی کاغذ چاپ و تحریر با استفاده از پرکننده کربنات کلسیم اصلاح شده با نشاسته کاتیونی

مقدسه اکبری<sup>۱\*</sup>، نادیا کیبودی ترابی<sup>۲</sup>، حسین رسالتی<sup>۳</sup>، قاسم اسدپور اتویی<sup>۴</sup> و محمدرضا دهقانی فیروزآبادی<sup>۵</sup>

\* نویسنده مسئول، کارشناس ارشد صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

پست الکترونیک: Akbari\_moghadase@yahoo.com

۲- کارشناس ارشد، صنایع خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳- استاد، تکنولوژی خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۴- استادیار، تکنولوژی خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری

۵- دانشیار، تکنولوژی خمیر و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: شهریور ۱۳۹۲ تاریخ پذیرش: شهریور ۱۳۹۳

### چکیده

هدف از این تحقیق اصلاح کاتیونی کربنات کلسیم رسوبی و مقایسه تأثیر استفاده از آن با پرکننده معمولی (اصلاح نشده) بر خواص مقاومتی کاغذ بوده است. یکی از معایب افزودن پرکننده‌ها به کاغذ کاهش مقاومت‌های مکانیکی کاغذ به دلیل افت سطح پیوند بین الیاف است. در این تحقیق با هدف حفظ مقاومت مکانیکی کاغذ از روش تغییر بار سطحی کربنات کلسیم رسوبی و جایگزینی آن با پرکننده معمولی استفاده شده است. شرایط آماده‌سازی کربنات کلسیم رسوبی کاتیونی شامل دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۳ ساعت با محتوای آب ۵۵ درصد بر حسب وزن خشک مواد، افزودن نشاسته کاتیونی در سه سطح ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد بر حسب وزن خشک کربنات کلسیم رسوبی بوده است. کاغذهای ساخته شده در سه سطح ۱۰، ۱۶ و ۳۰ درصد پرکننده موجود در کاغذ با کاغذهای حاوی پرکننده معمولی مقایسه شده‌اند. نتایج نشان داد که در سطوح مصرف ۲۰ و ۳۰ درصد پرکننده، کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده دارای شاخص مقاومت‌های مکانیکی بیشتری نسبت به کاغذهای حاوی پرکننده معمولی بوده است.

واژه‌های کلیدی: اصلاح کاتیونی، خواص مقاومتی، کربنات کلسیم رسوبی، SEM.

### مقدمه

(Deng, 2006b). استفاده از پرکننده‌ها در محصولات کاغذی می‌تواند منجر به صرفه‌جویی در هزینه، انرژی و بهبود خصوصیات کاغذ مانند شفافیت، ماتی و ثبات ابعادی شود (Nazir and Baker, 1988).

با توجه به این‌که مصرف پرکننده در صنعت کاغذسازی در حال افزایش است اما محدودیت‌هایی وجود دارد که مانع استفاده از سطوح بیشتر پرکننده در کاغذ می‌شود. یکی از بزرگترین محدودیت‌های پرکننده‌ها، افت مقاومت‌ها در کاغذهای حاوی پرکننده است. پرکننده بر روی اتصالات

صنعت کاغذسازی در سطح دنیا با محدودیت‌ها و مشکلاتی مواجه است. از یک طرف هزینه سرمایه‌گذاری احداث واحدهای جدید به طریق سرسام‌آوری در حال افزایش است و از طرف دیگر منابع ماده اولیه سلولزی در حال کاهش می‌باشد. بنابراین صنعت کاغذ باید با انتخاب دقیق عوامل مؤثر بر تولید، هزینه‌ها را کاهش دهد. یکی از عوامل مؤثر بر کاهش هزینه‌ها استفاده از پرکننده بیشتر و کم کردن هدررفت‌ها در مراحل مختلف تولید است (Yoon and

اسیدی، از گروه‌های آمینی نوع سوم برای کاتیونی نمودن نشاسته استفاده می‌شود (Zhao et al., 2005). در کاغذهای دست‌ساز ساخته شده از کربنات کلسیم اصلاح شده با نشاسته، لایه ژل نشاسته بر روی سطح ذرات ظرفیت پیوندیابی ذرات بر روی الیاف را بهبود می‌بخشد. گروه‌های کاتیونی نشاسته پیوندهای هیدروژنی با بار آنیونی روی سطح الیاف چوب برقرار می‌کند که مقاومت کاغذ را بهتر می‌کند (Zhao et al., 2005; Yan et al., 2005). پرکننده‌های مورد استفاده در کاغذ معمولاً کائولن، دی‌اکسید-تیتانیوم، سیلیس، تالک، کربنات کلسیم و غیره است. در میان پرکننده‌های مختلف، کربنات کلسیم متداول‌ترین پرکننده است (Zhao et al., 2005). در زمینه اصلاح کاتیونی پرکننده‌ها مطالعات زیادی در سال‌های اخیر انجام شده که به نتایج برخی از آنها به طور خلاصه اشاره می‌شود.

اصلاح کربنات کلسیم با کمپلکس نشاسته-صابون بوسیله Kurrle (۱۹۹۶) کشف شد. نشاسته اصلاح شده یا خام به روش مرسوم پخته می‌شود، نشاسته و صابون (نمک سدیم یا پتاسیم اسیدهای چرب) به صورت فیزیکی مخلوط و با دوغاب پرکننده در شرایط آزمایشگاه ترکیب شده و به این ترتیب نشاسته روی سطح کربنات کلسیم رسوب می‌کند. این روش باعث بهبود آهارزنی، ویژگی‌های مقاومتی و استفاده بیشتر از پرکننده می‌شود.

Zhao و همکاران (۲۰۰۵) در تحقیق خود اصلاح کربنات کلسیم رسوبی را با نشاسته کاتیونی مورد بررسی قرار دادند. مخلوط پودر نشاسته و سوسپانسیون کربنات کلسیم رسوبی در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت پخت شد. پرکننده را با ژل نشاسته پوشش داده و نشاسته متورم شده، و پرکننده‌ها را به هم چسباند. استفاده از این روش ظرفیت اتصال بین پرکننده و کاغذ را افزایش داده و باعث افزایش مقاومت‌های کاغذ مانند مقاومت کششی، مقاومت به پاره شدن و مقاومت به تا شدن می‌شود.

Yang و همکاران (۲۰۱۳) برای اصلاح کربنات کلسیم رسوبی از نشاسته کاتیونی، کربوکسی‌متیل سلولز و ترکیبی از نشاسته کاتیونی و کربوکسی‌متیل سلولز استفاده کردند. نتایج آنها نشان داد که استفاده از ترکیب نشاسته کاتیونی و کربوکسی‌متیل سلولز جهت اصلاح پرکننده عملکرد بهتری در ماندگاری پرکننده، مقاومت کششی، درجه روشنی و ماتی داشته است.

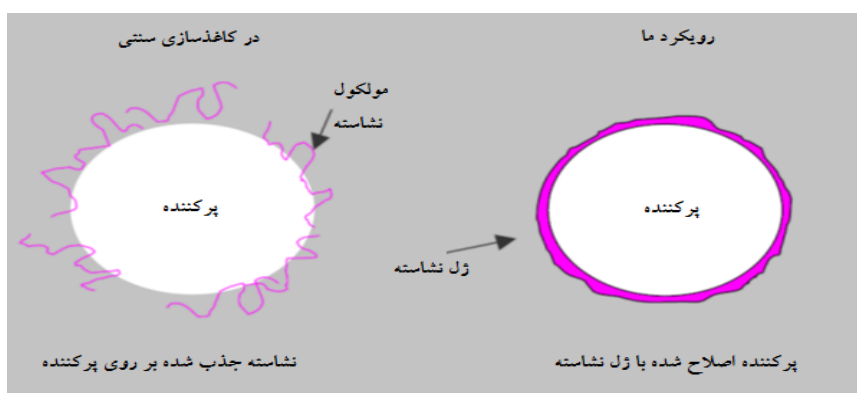
الیاف با الیاف به‌ویژه پیوند هیدروژنی بین الیاف تأثیر گذاشته و به ویژگی‌های مقاومتی کاغذ صدمه وارد می‌سازد (Zhao et al., 2005). به‌منظور حل این مشکلات و استفاده بهتر از پرکننده، روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است که در بین آنها اصلاح پرکننده بسیار مورد توجه قرار گرفته است. فناوری‌های در دسترس برای اصلاح پرکننده عمدتاً عبارتند از اصلاح با مواد معدنی، اصلاح با پلیمرهای طبیعی یا مشتقات آنها، اصلاح با پلیمرهای مصنوعی محلول در آب، اصلاح با مواد فعال‌کننده سطح، اصلاح لاتکس پلیمری، اصلاح کاتیونی و اصلاح فیزیکی با فشرده‌سازی می‌باشد. روش‌های اصلاح پرکننده می‌تواند منجر به بهبود خصوصیات نوری پرکننده‌ها، افزایش پیوندیابی الیاف پرکننده و بهبود ماندگاری پرکننده شود (Shen et al., 2008).

یکی از مهمترین نوآوری در صنعت کاغذ به‌خصوص در قسمت شیمی پایانه تر کاغذسازی اصلاح پرکننده‌های معدنی است که با توجه به اندازه ابعاد مصرفی و خواص ویژه‌ای که به کاغذ می‌دهد، اهمیت و کاربرد فراوان دارد. نشاسته در اصلاح پرکننده بسیار مؤثر بوده و می‌توان آن را برای افزایش اتصال الیاف-پرکننده و بهبود خواص مقاومتی کاغذها مورد استفاده قرار داد (Kurrle, 1996; Yan et al., 2005; 2006a, b, 2007; Deng and Zhao et al., 2005; 2008; Yoon Wang; Deng et al., 2008; Zhao et al., 2008; et al., 2008; Shen et al., 2008).

نشاسته به دلیل کم هزینه بودن، کارایی زیاد، دسترسی آسان و دوست‌دار محیط زیست بودن به‌عنوان عامل مقاومت خشک در کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. نشاسته یک پلیمر زیستی بوده که همانند سلولز از واحدهای انیدروگلوکز تشکیل شده و مولکول‌های گلوکز از طریق پیوندهای گلیکوزید  $\alpha$ -1-4 به همدیگر متصل شده است؛ که از دو بخش شاخه‌ای (آمیلو پکتین) و بخش خطی (آمیروز) تشکیل شده است (Yan et al., 2005). در حال حاضر نشاسته مورد استفاده در صنعت کاغذ، نشاسته اصلاح شده است (Zhao et al., 2005; Yan et al., 2005). با قرار دادن گروه‌های یونی بر روی مولکول‌های نشاسته می‌توان آن را به یک ماده کمک نگه‌دارنده<sup>۱</sup> تبدیل نمود. برای نشاسته‌های کاتیونی مورد استفاده در کاغذسازی با فرایند

کاغذ به مقدار پرکننده بیشتر از مقدار مصرف پک بستگی دارد.

این مطالعه رویکرد ساده‌ای برای اصلاح پرکننده برای بهبود ظرفیت اتصال الیاف - پرکننده، و افزایش خصوصیات مقاومتی کاغذ پیشنهاد کرده است. ایده اصلی استفاده از روش اصلاح پرکننده، پوشش پرکننده با نشاسته متورم به جای مولکول نشاسته است؛ در نتیجه پرکننده با ژل نشاسته پوشش داده می‌شود که در شکل ۱ نشان داده شده است (Zhao et al., 2005). رفتار نشاسته متورم تفاوت قابل ملاحظه‌ای با نشاسته محلول دارد.



شکل ۱- طرح شماتیکی از ایده اصلاح PCC با ژل نشاسته

صافی معمولی) بوده است. دوغاب از طریق مکش حاصل از پمپ خلأ آبیگری شد، پس از آبیگری مخلوط پرکننده و نشاسته که به شکل خمیر سفتی با محتوای آب ۵۵ درصد درآمده بود به داخل زیپک کوچکی ریخته و به درون حمام آب با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  منتقل شد. زیپک به مدت ۳ ساعت در داخل حمام آب قرار گرفت و بعد از اتمام این زمان به مدت یک ساعت مواد داخل زیپک به صورت دستی با هم مخلوط شدند. سپس مخلوط پرکننده و نشاسته (که اکنون بصورت ماده‌ای خمیری شکل تقریباً یکنواختی درآمده)، از زیپک به روی سطح فویلی که با نایلون پوشیده شده بود منتقل شد و حداقل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت تا خشک شود. قطعات خشک شده و جامد به وسیله آسیاب خانگی پودر شده و بوسیله غربال با مش ۳۲۰ الک گردید (Zhao et al., 2005).

Ponklaew و همکاران (۲۰۱۳) در تحقیق خود کربنات کلسیم رسوبی را با نشاسته برای بهبود ویژگی‌های پرکننده اصلاح کردند و اثر دلمه‌سازی پلی‌آلومینیوم کلرید (پک) را در سه سطح ۴، ۸ و ۱۲ درصد مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج آنها نشان داد که کربنات کلسیم رسوبی پوشش‌دهی شده با نشاسته مقاومت‌های کششی و پارگی بیشتری نسبت به پرکننده اصلاح نشده دارند. مقدار مصرف پک به اثر پوشش ژل نشاسته بر ذرات پرکننده بستگی دارد. با افزایش مقدار پک درجه روشنی، ماتی کاغذ افزایش یافته است. نتایج این تحقیق نشان داد که خصوصیات فیزیکی و نوری

## مواد و روش‌ها

اصلاح کربنات کلسیم رسوبی: با توجه به فراهم نبودن امکانات آزمایشگاهی برای تعیین قابلیت زتای پرکننده اصلاح شده، امکان تخمین سطح بهینه‌ای برای افزودن مقادیر لازم نشاسته کاتیونی مقدور نبود. نشاسته کاتیونی مورد نیاز با درجه جانشینی (DS) ۰/۰۲ از شرکت فلوکا تهیه گردید. با استفاده از منابع مربوطه که سطح نشاسته ۱۲ درصد برحسب وزن خشک کربنات کلسیم رسوبی را مورد استفاده قرار داده بودند، سه سطح ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد برای نشاسته کاتیونی در نظر گرفته شد. نشاسته کاتیونی بر مبنای وزن کربنات کلسیم رسوبی توزین شد. از مخلوط کربنات کلسیم و نشاسته دوغابی تهیه شد. دوغاب حاصل داخل قیف بوختر چینی (با قطر ۹cm) ریخته شد که حاوی ۲ نوع کاغذ صافی (کاغذ صافی معمولی با قطر ۱۵cm در زیر و کاغذ صافی با قطر ۱۲/۵ cm و منافذ  $2\mu\text{m}$  بر روی کاغذ

### عوامل ثابت

ماده پرکننده کربنات کلسیم رسوبی: نوع و مقدار پرکننده برای همه‌ی تیمارها یکسان در نظر گرفته شد.

\*- محتوای آب برای پخت نشاسته و پرکننده: محتوای آب در این مرحله بسیار حائز اهمیت می‌باشد. بر اساس تحقیقات انجام شده هرچه میزان آب بیشتر باشد، نشاسته‌ی بیشتری در آب حل می‌شود و کمتر به صورت یک غشای ژله‌ای پیرامون ذرات پرکننده را می‌پوشاند. بنابراین هرچه محتوای آب کمتر باشد نتایج مورد انتظار بهتر است. در بررسی‌های انجام شده محتوای آب ۵۵ درصد برحسب وزن مواد (پرکننده و نشاسته) به عنوان حد بهینه در نظر گرفته شد. \* - مدت زمان پخت: زمان فرایند پخت برای انحلال کامل نشاسته ۳ ساعت تعیین شد.

\* - مدت زمان اختلاط بعد از پخت: هرچه مدت زمان بیشتر باشد اختلاط نشاسته و پرکننده بهتر صورت می‌گیرد. با توجه به تحقیقات و شرایط مدت زمان یک ساعت در نظر گرفته شد.

### عامل متغیر

- نشاسته کاتیونی: در سه سطح ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد بر حسب وزن کربنات کلسیم رسوبی استفاده شد.

- ترکیب الیاف مورد استفاده: در این پژوهش برای بررسی و مطالعه ویژگی‌های خمیر و کاغذ چاپ و تحریر، سوسپانسیونی حاوی ۷۰ درصد خمیر شیمیایی - مکانیکی (CMP) تولید شده در کارخانه چوب و کاغذ مازندران و ۳۰ درصد خمیر الیاف بلند کرافت رنگ‌بری شده (LF) وارداتی مورد استفاده قرار گرفته است. با توجه به زیاد بودن درجه روانی اولیه CMP و خمیر الیاف بلند، با استفاده از پالایشگر آزمایشگاهی PFI عمل پالایش انجام و درجه روانی خمیرها به ترتیب در محدوده  $30 \pm 30$  و  $50 \pm 30$  میلی لیتر تنظیم گردید.

پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی با نام تجاری Farinret K325 تولیدی شرکت دگوسا به عنوان عامل کمک نگهدارنده مورد استفاده قرار گرفته است. این پلی‌الکترولیت بر پایه پلیمرهای آکریلیک بوده و دارای جرم مولکولی بالا و بار کاتیونی متوسط است. پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی به مقدار ۰/۲ درصد وزن خشک مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور کاتیونی کردن کربنات کلسیم رسوبی از سه سطح نشاسته کاتیونی استفاده شد. تنها پارامتر متغیر مقدار نشاسته مصرفی بوده و تمامی شرایط دیگر مثل زمان و دمای پخت ثابت در نظر گرفته شده است. نشاسته کاتیونی در سه سطح ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد به پرکننده اضافه شد. پرکننده‌های حاصل به ترتیب PCC-9% S، PCC-12% S و PCC-15% S نامگذاری شدند. برای تعیین میزان ماندگاری پرکننده در کاغذ، پرکننده‌های اصلاح شده و معمولی در سه سطح ۲۰، ۳۰ و ۴۰ به سوسپانسیون اضافه شده‌اند. برای اندازه‌گیری ویژگی‌های مقاومتی، با انجام آزمون‌های مقدماتی میزان پرکننده به نحوی تعیین شد که کاغذهای نهایی حاوی سه سطح ۱۰، ۱۶ و ۳۰ درصد پرکننده بر حسب وزن خشک کاغذ باشند.

ارزیابی خمیر کاغذ و کاغذ بدست آمده: آزمایش‌های مورد نیاز بر اساس استانداردهای زیر بوده است: مقدار درجه روانی خمیر مطابق استاندارد TAPPI T2270m-99، تهیه کاغذهای دست‌ساز استاندارد TAPPI T205 sp-95، شاخص مقاومت به پارگی، ترکیب و کشش طبق استاندارد T 414 om-88، T 403 om-96 و استاندارد شماره ۹۲ - 404 cm آیین‌نامه TAPPI اندازه‌گیری شده است. مقدار خاکستر موجود در ورقه‌های دست‌ساز بر اساس استاندارد ۹۳-T413 om آیین‌نامه TAPPI با سوزاندن نمونه‌ها در کوره با دمای  $525 \pm 25$  و به مدت ۶۰ دقیقه و با اندازه‌گیری مقدار خاکستر باقی‌مانده پس از سوختن و در اختیار داشتن وزن اولیه نمونه‌ها، محاسبه شد.

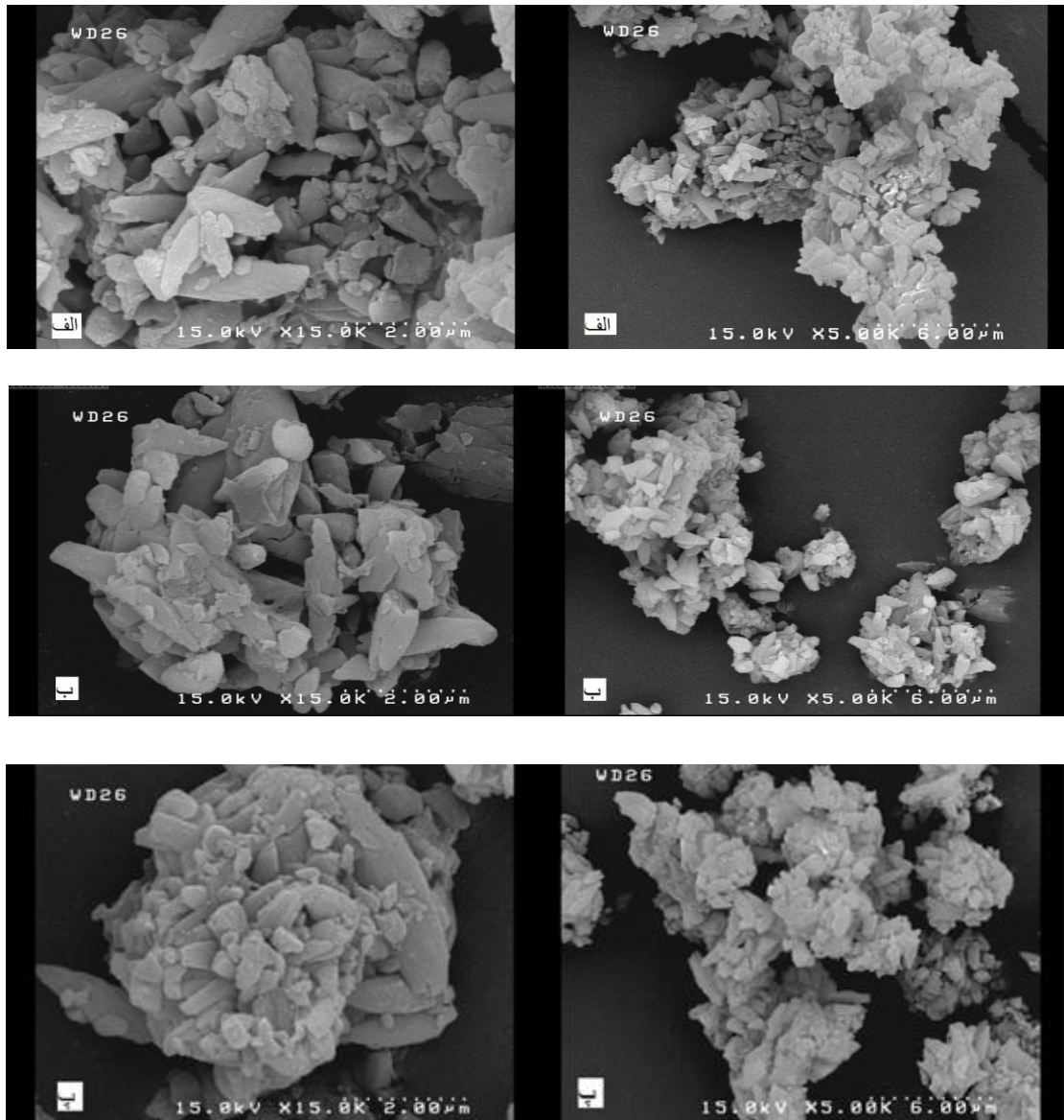
تهیه عکس میکروسکوپ الکترونی (SEM): عکس‌های میکروسکوب الکترونی به منظور ارزیابی اندازه و مورفولوژی ذرات پرکننده، از پرکننده‌ها و تیمارها، بوسیله دستگاه FE-SEM<sup>۱</sup> مدل S-4160 شرکت هی‌تاچی ژاپن تهیه شدند.

با توجه به اهداف اصلی تعریف شده برای انجام این تحقیق، اطلاعات و داده‌های جمع‌آوری شده از ۱۲ تیمار مختلف، دسته‌بندی و گروه‌بندی شده و مورد تجزیه و تحلیل و مقایسه قرار گرفتند. در این تحقیق از طرح کاملاً تصادفی متعادل استفاده شده است. برای گروه‌بندی میانگین

1- Scanning electron microscope – Field emission

دانکن استفاده شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار آماری SPSS 16 استفاده گردید.

داده‌ها، پس از ایجاد جدولهای تجزیه واریانس و در صورت معنی‌دار شدن اختلاف‌ها از آزمون چند دامنه‌ای



شکل ۲- عکس (FE-SEM) از کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده با نشاسته کاتیونی در درصدهای متفاوت؛ ۹ درصد نشاسته (شکل الف)، ۱۲ درصد نشاسته (شکل ب)، ۱۵ درصد نشاسته (شکل پ). با مقیاس  $2\ \mu\text{m}$ ؛ و با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر

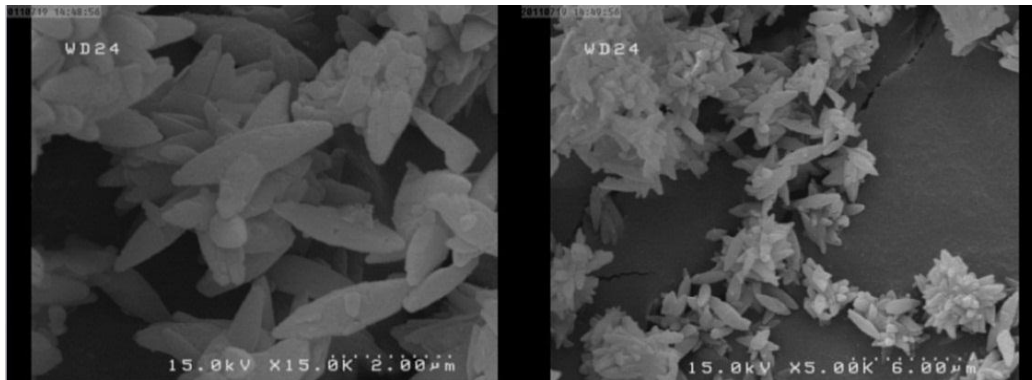
مشخص است کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده دارای شکل هندسی نامنظم و لایه‌ای است و ذرات پرکننده حالت توده و کلوخ به خود گرفته‌اند که نسبت به ذرات کربنات کلسیم معمولی که سوزنی شکل هستند دارای شکل ظاهری متفاوت است. آسیاب کردن باعث خرد شدن و تغییر شکل کربنات کلسیم شده است. پرکننده‌ها به دلیل حضور نشاسته

### نتایج

تجزیه و تحلیل عکس‌های FE-SEM حاصل از کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده و معمولی به منظور بررسی پرکننده اصلاح شده از لحاظ شکل ظاهری و مورفولوژیکی، عکس‌های میکروسکوب الکترونیکی تهیه گردید. همان‌طور که در شکل ۲ و ۳

می‌آورد. البته بین ظاهر پرکننده‌های اصلاح شده با مقادیر متفاوت نشاسته تفاوتی وجود ندارد. اندازه ذرات کربنات کلسیم رسوبی معمولی بطور متوسط حدود  $2/840 \mu\text{m}$  است. دامنه اندازه ذرات کربنات کلسیم اصلاح شده پایین‌تر از این محدوده قرار گرفته است اما به واسطه نشاسته به هم چسبیده و کلوخ شده‌اند.

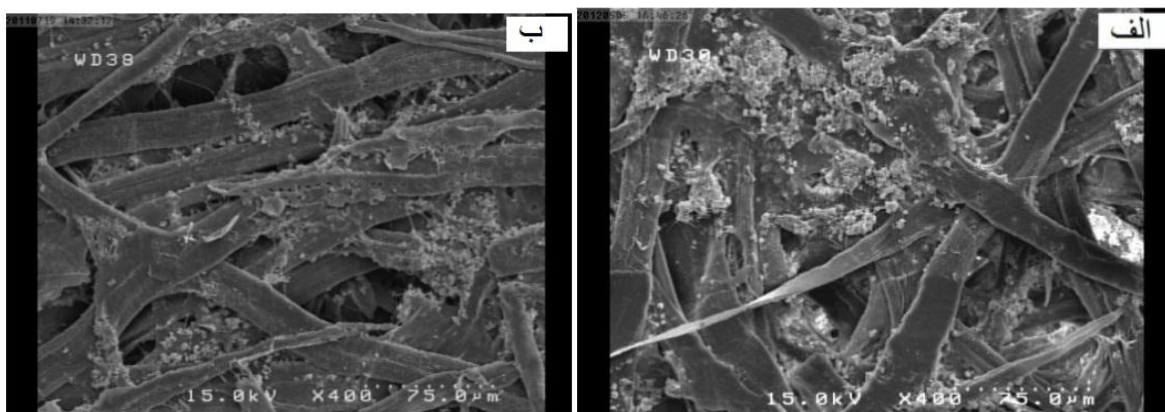
کاتیونی در بین ذرات حالت کلوخ به خود گرفته است، زیرا نشاسته‌ی کاتیونی طی فرایند پخت بصورت ژل پیرامون پرکننده را گرفته و آنها را به هم می‌چسباند و آسیاب توان جداسازی کامل ذرات را ندارد. هرچند ابعاد پرکننده‌ها طی مرحله آسیاب کمتر شده ولی کلوخ شدن و مجتمع شدن آنها در کنار هم ابعاد بیشتری را نسبت به پرکننده معمولی بوجود



شکل ۳- عکس FE-SEM از پرکننده کربنات کلسیم معمولی

فرج بین الیاف در شکل (الف) که مربوط به پرکننده اصلاح شده است دیده می‌شود، اما در شکل (ب) ضمن این‌که فواصل بین الیاف نیز خیلی پر نشده، ذرات پرکننده کمتری دیده می‌شود.

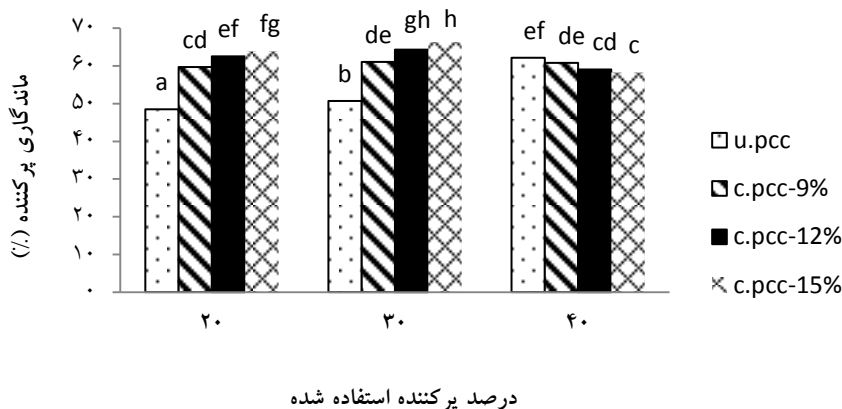
تجزیه و تحلیل عکس‌های FE-SEM حاصل از کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده و پرکننده معمولی شکل ۴ تصویر FE-SEM حاصل از کاغذ حاوی پرکننده اصلاح شده و پرکننده معمولی را نشان می‌دهد. چسبندگی و توده‌ای شدن پرکننده‌ها و همین‌طور پر شدن بیشتر خلل و



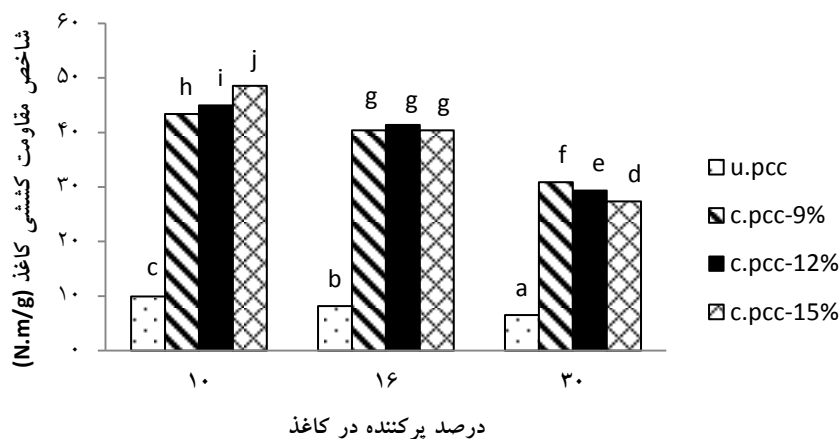
شکل ۴- عکس FE-SEM از کاغذهای حاوی (۳۰ درصد) پرکننده اصلاح شده (الف) و پرکننده معمولی (ب)، (با مقیاس شکل‌ها،  $75 \mu\text{m}$ ؛ و با بزرگنمایی ۴۰۰۰۰ برابر)

سطح مذکور بیشترین درصد خاکستر را پرکننده PCC-15% S به خود اختصاص داد که بیشترین مقدار نشاسته کاتیونی در اصلاح آن استفاده شده است. در سطح مصرف ۴۰ درصد، معکوس دو سطح مصرف ۲۰ و ۳۰ درصد است. در این سطح بیشترین میزان ماندگاری مربوط به پرکننده اصلاح نشده است و کمترین ماندگاری را پرکننده PCC-15% S به خود اختصاص می دهد.

تأثیر استفاده از کربنات کلسیم اصلاح شده و پرکننده معمولی بر درصد پرکننده کاغذ با توجه به شکل ۵ مشاهده می شود که بیشترین مقدار خاکستر موجود در کاغذ در سطوح مختلف مصرف پرکننده، مربوط به کاغذهایی می باشد که سطوح بالاتری از پرکننده را دارا هستند. در سطوح مصرف ۲۰ و ۳۰ درصد پرکننده، کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده درصد پرکننده بیشتری نسبت به کاغذهای حاوی پرکننده معمولی دارند. در دو



شکل ۵- رابطه مقدار مصرف پرکننده در ساخت کاغذ با میزان ماندگاری آن



شکل ۶- تأثیر نوع پرکننده بر شاخص مقاومت کششی کاغذ در سطوح مختلف پرکننده کاغذ

ملاحظه‌ای از کاغذهای حاوی پرکننده معمولی بیشتر است. در سطح پرکننده ۱۰ درصد در بین پرکننده‌های اصلاح شده، پرکننده PCC-15%S شاخص مقاومت کششی بیشتری را به خود اختصاص داده است و PCC-9%S مقاومت کششی کمتری دارد. در سطح ۳۰ درصد عکس این حالت دیده

مقایسه تأثیر استفاده پرکننده اصلاح شده و معمولی بر خواص مقاومتی کاغذ شاخص مقاومت به کشش با توجه به شکل ۶ مشاهده می شود که مقاومت کششی در کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده بطور قابل

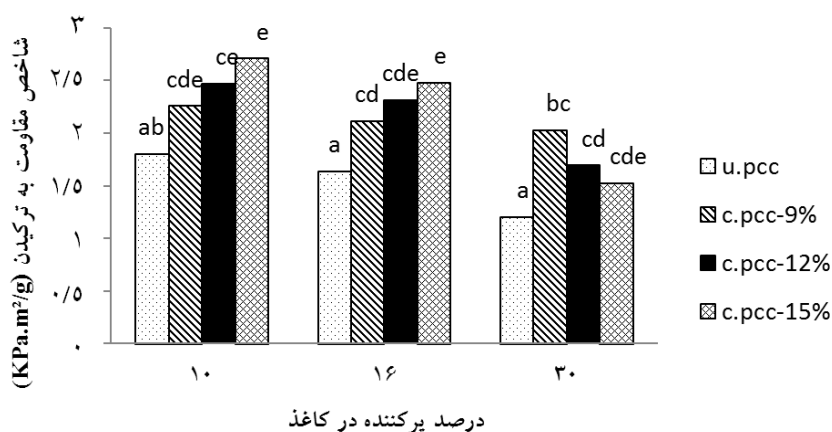
سطح ۳۰ درصد این روند معکوس می‌شود، یعنی PCC-9% S بیشترین مقاومت به ترک‌شدن و PCC-15% S کمترین مقدار را دارد. در سطح پرکننده ۳۰ درصد PCC-15% S با ایجاد نیروی دافعه بین پرکننده و الیاف باعث کاهش مقاومت به ترک‌شدن می‌شوند.

همان‌طور که در گروه‌بندی انجام شده در نمودار مشخص است کاغذهای حاوی پرکننده معمولی با کمترین شاخص مقاومت به ترک‌شدن در هر سه سطح پرکننده، در گروه‌های جداگانه A قرار داشته و کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده هر سطح در یک گروه قرار می‌گیرند، مثل پرکننده‌های اصلاح شده سطح ۱۰ درصد که در گروه E قرار دارند. ولی آنچه قابل توجه هست هم‌پوشانی گروه‌های پرکننده‌های اصلاح شده در هر سه سطح است، که نشان‌دهنده نزدیک بودن مقاومت به ترک‌شدن کاغذهای حاصل است.

اما پرکننده PCC-9% S شاخص مقاومت کششی بیشتر و PCC-15% S شاخص مقاومتی کمتری دارد و در هر دو سطح مذکور PCC-12% S در بین این دو پرکننده قرار می‌گیرد. در سطح ۱۶ درصد هر سه پرکننده اصلاح شده مقاومت کششی بسیار نزدیکی به هم دارند که بر اساس شکل همه در گروه G قرار می‌گیرند.

#### شاخص مقاومت به ترک‌شدن کاغذ

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که افزایش درصد پرکننده، کاهش مقاومت ترک‌شدن را به دنبال دارد. مقاومت به ترک‌شدن در کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده از کاغذهای حاوی پرکننده معمولی بیشتر است. با مقایسه پرکننده‌های اصلاح شده در دو سطح ۱۰ و ۱۶ درصد، پرکننده PCC-15% S بیشترین مقاومت به ترک‌شدن را دارد و بعد از آن به ترتیب PCC-9% S و PCC-12% S قرار می‌گیرند. اما در



شکل ۷- تأثیر نوع پرکننده بر شاخص مقاومت به ترک‌شدن کاغذ در سطوح مختلف پرکننده کاغذ

بهتری برخوردار بودند که نشان‌دهنده محکم‌تر بودن پیوند بین الیاف بوده است.

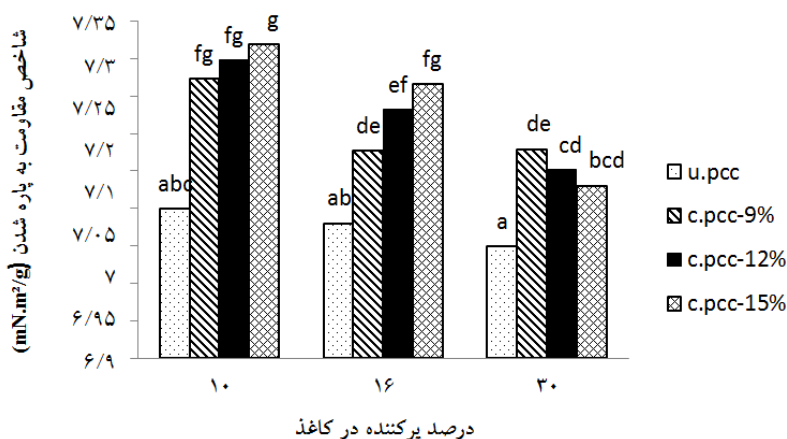
#### بحث

مقایسه نتایج شاخص مقاومت کششی کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده و معمولی نشان می‌دهد که کاغذهای حاوی پرکننده‌های کاتیونی شاخص مقاومت کششی بهتری نسبت به کاغذهای حاوی پرکننده معمولی دارد.

#### شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذ

در بررسی شکل ۸، مشاهده می‌شود که کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده با تفاوت کمی از کاغذهای حاوی پرکننده معمولی مقاومت به پارگی بیشتری دارند. اما مقاومت به پارگی پرکننده‌های اصلاح شده بسیار نزدیک به هم است. در بخش مربوط به شاخص مقاومت کششی و ترک‌شدن کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده نسبت به کاغذ حاوی پرکننده معمولی از وضعیت به مراتب





شکل ۸- تأثیر نوع پرکننده بر شاخص مقاومت به پاره شدن کاغذ در سطوح مختلف پرکننده کاغذ

کاغذهای دست‌ساز اتصال بین الیاف-الیاف را کاهش می‌دهد که منجر به کاهش قابل ملاحظه در مقاومت کششی می‌شود. پوشش‌دهی پرکننده با نشاسته در مقایسه با روش متداول مقاومت کششی بیشتری دارد که دلیل آن بهبود اتصال بین پرکننده و الیاف است. با توجه به اینکه مقاومت کششی کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده از پرکننده معمولی بیشتر است، اما با افزایش پرکننده اصلاح شده نیز مقاومت کاهش می‌یابد.

در بررسی شاخص مقاومت به ترکیدن مشخص شد با افزایش درصد پرکننده در کاغذ این مقاومت کاهش می‌یابد. این مقاومت در کاغذهای حاوی پرکننده‌های کاتیونی بیش از پرکننده معمولی است. دلیل کم بودن مقاومت به ترکیدن کاغذهای حاوی پرکننده معمولی به دلیل پیوند ضعیف بین الیاف و پرکننده است، در حالی که در کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح شده به دلیل جذب سطحی بهتر پرکننده‌های کاتیونی توسط الیاف شاخص مقاومت به ترکیدن بیشتری نسبت به کاغذهای حاوی پرکننده معمولی برخوردار بوده است. نتایج آنالیز واریانس شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای دست‌ساز در درصدهای مختلف پرکننده در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی‌دار بوده است.

شاخص مقاومت به پارگی به پارگی به مقاومت خود الیاف و پیوند بین الیاف بستگی دارد. پرکننده‌های معدنی نیز با قرار گرفتن بین الیاف از سطح پیوند بین الیاف می‌کاهند و باعث افت مقاومت به پارگی می‌شوند (Ponklaew et al., 2013). پرکننده‌های اصلاح شده افت کمتری را ایجاد می‌کنند که

در هر چهار نوع پرکننده بیشترین افت شاخص مقاومت کششی مربوط به کاغذی می‌باشد که دارای بیشترین درصد پرکننده است. پرکننده‌های معمولی کربنات کلسیم با قرار گرفتن بین رشته‌های الیاف باعث کاهش سطح اتصال الیاف خواهند شد، زیرا این پرکننده‌ها توانایی تشکیل پیوند با الیاف سلولزی را ندارند، در نتیجه به علت محدودتر و ضعیف‌تر شدن پیوند بین الیاف مقاومت کششی کاغذ کاهش می‌یابد. اصلاح پرکننده با نشاسته کاتیونی موجب افزایش پیوندیابی پرکننده خواهد شد (Yan et al.; Deng et al., 2010; Zhao et al., 2005; Yoon & Deng, 2006, 2007; al., 2005). استفاده از نشاسته کاتیونی در اصلاح پرکننده موجب پیش‌لخته‌سازی و تجمع ذرات پرکننده می‌شود (Chauhan et al., 2013; Sang et al., 2011; Cheng et al., 2011; Bhardwaj, 2012). در کاغذ حاوی پرکننده اصلاح شده با وجود افزایش مقدار پرکننده، مقاومت کششی کاغذ به دلیل جذب مناسب پرکننده‌ها توسط الیاف وضعیت مناسبی داشته و به‌طور قابل توجهی از کاغذهای حاوی پرکننده اصلاح نشده بیشتر است. نتایج بدست آمده در بررسی شاخص مقاومت کششی کاغذ حاوی پرکننده کاتیونی مشابه نتایج Zhao و همکاران (۲۰۰۵) و Ponklaew و همکاران (۲۰۱۳) می‌باشد. Zhao و همکاران (2005) در تحقیق خود به این نتیجه رسیدند که مقاومت کششی کاغذ دست‌ساز تهیه شده از کربنات کلسیم رسوبی به همراه نشاسته پخته شده کمتر از کاغذهای دست‌ساز تهیه شده از کربنات کلسیم رسوبی پوشش‌دهی شده با نشاسته است. افزایش مقدار پرکننده در

- Ponklaew, P., Chandranupap, P., and Chandranupap, P., 2013. Filler modification for improvement of paper strength in papermaking, Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON 2013).
- Sang, Y., McQuaid, M, and Englezos, P., 2012. Preflocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. *BioResources* 7(1), 354-373.
- Shen, J., Song, Z. Q., and Qian, X. R., 2008. Encapsulation modification of PCC filler with starch/oleic acid complex using alum as a precipitation agent, Proceedings of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology 2, 380-385.
- Wang, Y. Z., Pei, J. C., Shi, S. L., Zhang, S. Y., and Hu, Y. M., 2008. Starch/stearic acid modified PCC and electrokinetic characteristics of its slurry, Proceeding of International Conference on Pulping, Papermaking and Biotechnology. 1, 551-553.
- Yan, Z., Liu, Q., and Deng, Y., 2005. Improvement of paper strength with starch modified clay, *J. Appl. Polym. Sci.* 97, 44-50.
- Yang, H., Qiu, L., Qian, X., and Shen, J., 2013. Filler modification for papermaking with cationic starch and carboxymethyl cellulose: A comparative study *BioResources* 8(4), 5449-5460.
- Yoon, S. Y., and Deng, Y., 2006a. Clay-starch composites and their application in papermaking, *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 1032-1038.
- Yoon, S. Y., and Deng, Y., 2006b. Starch-fatty complex modified filler for papermaking. *Tappi J.* 5, 3-9.
- Yoon, S. Y., Deng, Y., 2007. Experimental and modeling study of the strength properties of clay-starch composite filled papers. *Ind Eng. Chem. Res.* 46(14), 4883-4890.
- Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A. J., and Deng, Y. 2005. Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler, *Tappi J.* 4(2), 3-7.
- Zhao, Y., Kim, D., White, D., Deng, Y., Patterson, T., Jones, P., Turner, E., and Ragauskas, A. J. 2008. Developing a new paradigm for linerboard fillers. *Tappi J.* 7(3), 3-7.

مزیت بزرگی است، زیرا به واسطه داشتن نشاسته کاتیونی علاوه بر اینکه بر افزایش شاخص مقاومت کششی کاغذها مثل عمل پالایش تأثیر فراوان داشته‌اند اما بر خلاف پالایش باعث افت مقاومت به پارگی نشده‌اند، زیرا در مقاومت تک تک الیاف تغییری ایجاد نشده است و پیوند بین الیاف تقویت شده است. در مطالعاتی که به منظور اصلاح کربنات کلسیم رسوبی از نشاسته کاتیونی و همچنین از پک به عنوان دلمه-کننده استفاده شد، نتایج نشان داد که مقاومت به کشش و پارگی کاغذهای دست‌ساز تهیه شده از کربنات کلسیم رسوبی اصلاح شده بیشتر از اصلاح نشده است. البته هنگام استفاده از ۴ درصد پک خصوصیات مقاومتی بهتری مشاهده شده است (Ponklaew *et al.*, 2013).

### منابع مورد استفاده

- Baker, C., and Nazir, B., 1988, Practical ways forward to achieving higher filler content papers. Use of Minerals in Papermaking. Pira International, Surrey, U.K., (1988), pp. 83-92.
- Chauhan, V. S., and Bhardwaj, N. K., 2013. Effect of particle size and preflocculation of talc filler on sizing characteristic of paper. *Appita J.* 66(1), 66-72.
- Cheng, W., Broadus, K., and Ancona, M., 2011. New technology for increased filler use and fiber savings graphic grades. Paper Conference and Trade Show, Covington, KY.
- Deng, Y., Jones, P., McLain, L., and Ragauskas, A. J., 2010. Starch modified kaolin fillers for linerboard and paper grades: A perspective review. *Tappi J.* 9(4), 31-6.
- Deng, Y., Yoon, S. Y., Ragauskas, A. J., and White, D., 2008. Methods and compositions for papermaking. U.S. Patent 2,008,087,396 A1, Apr. 17.
- Kurrle, F. L., 1996. Process for enhancing sizing efficiency in filled paper, U. S. Patent 5,514,212, May. 7.

## Improving the printing and writing paper properties using PCC filler modified by cationic starch

M. Akbari<sup>1\*</sup>, N. Kaboodi Torabi<sup>2</sup>, H. Resalati<sup>3</sup>, Gh. Asadpour<sup>4</sup>  
and M.R. Dehghani firoozabadi<sup>5</sup>

1\*- Corresponding author, M.Sc., Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources.

Gorgan, Iran, Email: Akbari\_moghadase@yahoo.com

2-M.Sc., Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources. Gorgan, Iran

3- Professor, Pulp and Paper Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

4- Assistant Professor, Pulp and Paper Technology, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Sari, Iran

5- Associate Professor, Pulp and Paper Technology, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: Sep., 2013

Accepted: Sep., 2014

### Abstract

The aim of this study was to use precipitated calcium carbonate modified by cationic starch as the filler in writing and printing paper and compare the strength properties of the resulting paper with similar paper using conventional filler (unmodified). One of the limitations of adding fillers to paper is the reduction of the mechanical strength of paper because of reduction in bonding between fibers. In this study with purpose of maintaining the strength of paper, the surface charge of precipitated calcium carbonate was modified and the resulting filler was used. The cationizing condition of cationic precipitated calcium carbonate was selected as; 90°C temperature, 3 hours and 55% water content of cooking process. Loading amount of starch was 9, 12 and 15 percent (w/w) based on precipitated calcium carbonate. Paper was made at three level; 10, 16, 30 percent of filler in paper sheets and compared with conventional fillers. Results indicated that papers containing modified filler retained more filler than those with unmodified filler, at either 20% and 30% filler dosages. Papers contained modified filler showed higher mechanical strength index as compared with papers containing conventional fillers.

**Keyword:** Cationic modification, strength properties, precipitated calcium carbonate, SEM.