

تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی تغییر رنگ و خواص نوری خمیر کاغذ CMP رنگبری شده با توالی یک دو مرحله‌ای هیپوکلریت سدیم و پراکسید هیدروژن

قاسم اسدپور^{*}، فاطمه رجبی^۲ و سید مجید ذبیح‌زاده^۳

^۱- نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

پست الکترونیک: asadpur2002@yahoo.com

^۲- دانش آموخته کارشناسی ارشد صنایع چوب و کاغذ، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران،

^۳- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ساری، ایران

تاریخ دریافت: اردیبهشت ۱۳۹۷ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۳۹۷

چکیده

خمیرهای مکانیکی بازده بالا و شیمیایی-مکانیکی مستعد واکنش‌های اکسیداسیون-نوری و حرارتی هستند که سبب تغییر رنگ و برگشت روشنی این خمیرها می‌شود. در این تحقیق، از خمیر کاغذ شیمیایی-مکانیکی (CMP) کارخانه چوب و کاغذ مازندران به صورت تصادفی نمونه‌برداری شد. خمیرهای شیمیایی-مکانیکی (CMP) تهیه شده، به صورت جداگانه با توالی‌های P, PH, H, a, b, L و aL رنگبری شدند و از آنها کاغذ دست‌ساز با گراماژ 60 gr/m^2 تهیه گردید. کلیه کاغذهای مذکور، در زمان‌های صفر، ۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ ساعت و در دمای 105°C در داخل آون، کهنه‌سازی شدند و خواص نوری آنها از قبیل: روشنی، فاکتورهای L, a, b, aL و ضریب برگشت روشنی (α)، زردی، ماتی، نسبت جذب نور به پخش نور (K/S) و تغییر رنگ (PC) قبیل و بعد از کهنه‌سازی طبق آزمون‌های استاندارد TAPPI اندازه‌گیری و مقایسه گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که در طی کهنه‌سازی حرارتی از صفر تا ۴۸ ساعت، خواص نوری کاغذ مانند روشنی و فاکتورهای L و aL کاهش و فاکتورهای a, b, درجه زردی، ضریب a, نسبت K/S و تغییر رنگ (PC) افزایش داشته‌اند. در کل، از میان توالی‌های رنگبری بررسی شده در این تحقیق، رنگبری با توالی‌های P و HP، بیشترین میزان روشنی و فاکتور L کمترین میزان فاکتورهای a, b, ضریب a, زردی، نسبت K/S و عدد PC را داشتند؛ بنابراین این توالی‌های رنگبری، تأثیر و اهمیت زیادی در پایداری روشنی و کاهش برگشت رنگ کاغذ و در نتیجه افزایش دوام آن در برابر تخریب حرارتی داشته‌اند.

واژه‌های کلیدی: خمیر CMP، کهنه‌سازی حرارتی، تغییر رنگ، خواص نوری، هیپوکلریت سدیم، پراکسید هیدروژن.

است که در نتیجه آن، تغییراتی در ویژگی‌های الیاف تحت تأثیر نور، هوا، رطوبت و دما وابسته به زمان به وجود می‌آید و شدیدترین تأثیر را از بین این عوامل، نور و حرارت دارند (Chirat & Chapelle, 1999; Boeva et al., 2012). کهنه‌سازی حرارتی، به دلیل واکنش‌های مخرب در زنجیره‌های سلولزی، مواد لیفی را تخریب می‌نماید. این تخریب سبب کاهش روشنی و مقاومت

مقدمه

الخمیر کاغذهای با بازده بالا به دلیل هزینه کمتر، بازده بالاتر و ویژگی‌های نوری بهتر در مقایسه با خمیرهای شیمیایی برتری دارند؛ اما درجه روشنی پایین و ثبات کم آن، یکی از مشکلات اساسی خمیر کاغذهای با بازده بالاست (Asadpour et al., 2016). هدف اصلی رنگبری، افزایش روشنی خمیر است و برگشت روشنی فرایندی

(۱۹۹۹)، آنان تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی خمیرهای متفاوت رنگبری شده با توالی‌های TCF و ECF را بررسی نمودند. آنان دریافتند که گروههای کربوکسیل در کربن ۲ و ۳ می‌توانند روی ثبات روشی در برابر حرارت تأثیرگذارتر باشند. در خمیرهای کرافت، رنگبری با توالی TCF منجر به ثبات روشی کمتری نسبت به ECF شده است. همچنین نوع توالی رنگبری روی ثبات روشی خمیر کهنه‌شده با حرارت تأثیرگذار بوده است.

Vaysi و همکاران (۲۰۰۵)، خمیرهای CMP حاصل از راش و مرز را به صورت جداگانه با DTPA و بدون DTPA و با پروکسید هیدروژن و دی‌تیونیت سدیم رنگبری نمودند. نتایج حاصل از تیمار کهنه‌سازی حرارتی در آن نمونه‌های رنگبری شده نشان داد که در طی کهنه‌سازی از صفر تا ۴۰ ساعت، برخی از خواص نوری کاغذ از جمله زردی، نسبت K/S، عدد PC، ضریب جذب و فاکتور a افزایش و روشی و سبزی کاهش می‌یابد. همچنین در بین تیمارهای مختلف، تیمار اسپری DTPA در کهنه‌سازی طولانی‌مدت و استفاده از دی‌تیونیت سدیم و پروکسید هیدروژن در کهنه‌سازی کوتاه‌مدت، تأثیر و اهمیت زیادی در پایداری روشی، کاهش برگشت رنگ کاغذ و افزایش دوام در برابر تخریب حرارتی دارند.

Mirshokraei و Abdolkhani (۲۰۰۵)، تأثیر کهنه‌سازی حرارتی را روی خمیرکاغذ باگاس رنگبری شده با توالی هیپوکلریت سدیم و هیدروسلوفیت سدیم بررسی نمودند. نتایج آنان نشان داد که استفاده از یک مرحله رنگبری کاهشی پس از رنگبری با هیپوکلریت سدیم، به طور محسوسی ویژگی‌های نوری کاغذ از جمله پایداری روشی را بهبود می‌بخشد.

در پژوهش دیگر نیز، مرحله انتهایی پراکسید هیدروژن قلیایی به منظور جایگزینی با مرحله دیوکسید کلر مورد مطالعه قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده، استفاده از مرحله پراکسید هیدروژن پایانی سبب بهبود در روشی، کاهش برگشت برآقیت خمیر رنگبری شده و ویژگی‌های مقاومتی نسبتاً بالاتر شده است (Loureiro *et al.*, 2010).

نمونه‌ها شده و تغییراتی در ترکیبات شیمیایی و ویژگی‌های الیاف ایجاد می‌کند. مقدار لیگنین یکی از فاکتورهای اساسی است که کهنه‌سازی کاغذ به آن وابسته است (Eiras & Colodette, 2005). به همین دلیل است که مواد لیفی مختلف رفتار متفاوتی در مقابل کهنه‌سازی دارند. مقدار لیگنین در خمیرهای پربازدۀ زیاد است و نسبت به الیاف سلولزهای رنگبری شده سریع‌تر کهنه می‌شوند. از نظر شیمیایی، کهنه‌سازی تسریع شده حرارتی، فرایندی پیچیده است که تحت تأثیر فاکتورهای متقابل زیادی قرار می‌گیرد. زردی مواد لیفی از اکسیداسیون گروههای هیدروکسیل فنولی لیگنین ناشی می‌شود. اکسیداسیون، منجر به تشکیل کروموفراهایی می‌گردد که رنگ زرد به خمیر می‌دهند. کهنه‌سازی حرارتی تسریع شده، سبب تولید دوباره کروموفراهایی می‌شود که در جریان رنگبری تخریب شده بودند (Boeva *et al.*, 2012; Boeva & Radeva, 2016).

تعدادی از محققان، برگشت روشی به دلیل حرارت در اتمسفر تر و خشک را با استفاده از مواد خام چوبی متفاوت و شرایط رنگبری ECF و TCF بررسی نمودند (Colodette *et al.*, 2004; Ganstrom *et al.*, 2002). آنان بیان نمودند که گروههای هگزورونیک اسید (HexA)، کربونیل و لیگنین باقیمانده در واکنش‌های Sevastyanova *et al.*, 2006) برگشت روشی دخالت دارند. یون‌های فلزات انتقالی از جمله آهن، مس و منگنز موجود در خمیرهای رنگبری شده نیز در مقداری انداز، به طور مؤثری در کاهش روشی مشارکت می‌کند اما نقش واقعی آنها در تشکیل رنگ هنوز ناشناخته است (Forsskahl *et al.*, 2000; Gellerstedt *et al.*, 2003). همچنین، بسیاری از پارامترها، به دلیل قرار گرفتن در معرض حرارت به صورت بالقوه روی ثبات روشی تأثیرگذارند؛ از جمله نوع خمیر، گونه‌های چوبی، وجود لیگنین، همی‌سلولز، گروههای اکسیدشونده در سلولز یا یون‌های فلزی (Chirat & Chapelle, 1999).

در پژوهش انجام شده توسط Chapelle و Chirat (1999)،

توالی رنگبری دو مرحله‌ای HP (هیپوکلریت سدیم و به دنبال آن پراکسید هیدروژن) انجام شد. همچنین مشخصات سطوح مصرفی این مواد رنگ بر و متغیرهای فرایندی آنها در جدول ۱ آمده است.

مرحله کیلیت‌سازی: نمونه‌های خمیر کاغذ با درصد خشکی ۱۰٪، در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت ۴۰ دقیقه توسط ۰/۲٪ DTPA بر مبنای وزن خشک خمیر کاغذ و pH ۴/۵ تیمار شدند. همچنین کلیه نمونه‌ها پس از اتمام پیش‌تیمار، با آب مقطر شستشو گردیدند.

مرحله P: رنگبری با استفاده از روش اصلاح شده P_M (استفاده از پیش تیمار حرارتی) انجام شد. در این روش ابتدا سیلیکات‌سدیم و هیدروکسید سدیم به خمیر در داخل بشر افزوده و با خمیر مخلوط شد. سپس پراکسید هیدروژن مورد نظر به آن افزوده شد. سپس خمیر رنگبری شده با آب مقطر شسته شده و با اسید سولفوریک رقیق pH آن به ۵/۵ رسانده شد.

مرحله H: ابتدا هیدروکسید سدیم به خمیر افزوده و با آن مخلوط شد. سپس هیپوکلریت سدیم مورد نظر به آن اضافه شده و درنهایت رنگبری خمیر کاغذ در حمام آب گرم با دمای ۳۵°C برای مدت زمان ۳۰ دقیقه انجام گردید. خمیر رنگبری شده نیز با آب مقطر شسته شده و با اسید سولفوریک رقیق، pH آن به ۵/۵ رسانده شد.

همان‌طور که بیان شد، یکی از مشکلات خمیرهای مکانیکی زرد شدن کاغذ حاصل در کوتاه‌مدت و در نتیجه محدودیت مصرف آن می‌باشد (Vaysi *et al.*, 2005). تحقیقات زیادی برای افزایش پایداری روشی این نوع کاغذها (کاغذهای حاصل از خمیر پربازده) انجام شده است. از آنجایی که کهنه‌سازی فرایندی است که در آن میزان تغییرات در مواد لیفی بستگی به دما، مقدار مواد رنگ بر، درجه لیگنین زدایی، غلظت توده، توالی رنگبری، Bovea *et al.*, (2017)، بنابراین هدف از انجام این تحقیق، بررسی تغییر رنگ و خواص نوری کاغذهای رنگبری شده با توالی یک و دو مرحله‌ای هیپوکلریت سدیم و پراکسید هیدروژن بر اثر کهنه‌سازی حرارتی می‌باشد.

مواد و روش‌ها

برای انجام این تحقیق، خمیر شیمیایی-مکانیکی (CMP) رنگبری نشده مخلوط پهن برگان از کارخانه چوب و کاغذ مازندران انتخاب شد.

رنگبری خمیر کاغذ CMP

رنگبری با توالی‌های یک مرحله‌ای پراکسید هیدروژن (P)، هیپوکلریت سدیم (H)، توالی رنگبری دو مرحله‌ای (پراکسید هیدروژن و به دنبال آن هیپوکلریت سدیم) و

جدول ۱- مشخصات متغیرها و سطوح مواد در مرحله رنگبری با هیپوکلریت سدیم (H) و پراکسید هیدروژن (P)

| pH | خشکی (%) | زمان (دقیقه) | دما (°C) | DTPA (%) | سیلیکات سدیم (%) | هیدروکسید سدیم (%) | پراکسید هیدروژن (%) | هیپوکلریت سدیم (%) |
|------|----------|--------------|----------|----------|------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| ۹ | ۱۰ | ۳۰ | ۳۵ | ۰/۰۴۸ | - | ۰/۹ | - | ۱۰ |
| ۱۰/۵ | ۱۰ | ۱۱۰ | ۷۵ | ۰/۲ | ۲ | ۷/۵ | ۳ | - |

از دستگاه اسپکتر فتو متری استفاده شد. ابتدا طبق آزمون شماره ۸۸ T 205 om استاندارد TAPPI، کاغذهای

اندازه‌گیری خواص نوری برای اندازه‌گیری خواص نوری کاغذهای تهیه شده،

نتایج

تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی خواص نوری خمیر رنگبری شده

جدول ۲ تأثیر کهنه‌سازی حرارتی را بر خواص نوری مانند فاکتورهای L_a و b_a و روشنی را در بازه زمانی کهنه‌سازی صفر تا ۴۸ ساعت، روی نمونه‌های رنگبری شده با توالی یک و دو مرحله‌ای پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم نشان می‌دهد. با افزایش زمان کهنه‌سازی، روشنی و فاکتور L کاهش و فاکتور b افزایش می‌یابد. تغییرات فاکتور a نشان می‌دهد که در طی کهنه‌سازی حرارتی تا ۴۸ ساعت، فاکتور a افزایش می‌یابد. چون فاکتور a، طیف رنگی سبز تا قرمز را در کاغذ نشان می‌دهد، در نتیجه در طی کهنه‌سازی حرارتی تا ۴۸ ساعت، سبزی کاغذ کاهش می‌یابد. در میان تیمارهای مختلف، کمترین سبزی در ۲۴ ساعت ابتدایی تیمار کهنه‌سازی، مربوط به خمیر کاغذهای رنگبری شده با هیپوکلریت سدیم بوده و در ادامه با افزایش مدت زمان کهنه‌سازی حرارتی تا ۴۸ ساعت، خمیر کاغذ رنگبری شده با توالی HP دارای فاکتور a بیشتر یا سبزی کمتر بوده است. البته در نمونه رنگبری شده با توالی HP، روند افزایشی فاکتور a محسوس نبوده است. همچنین در توالی‌های رنگبری H و PH نیز با افزایش زمان کهنه‌سازی، فاکتور a کاهش می‌یابد. در نمونه رنگبری شده با پراکسید نیز روند مشابهی با HP مشاهده شده و تنها اختلاف آنها در زمان ۴۸ ساعت از کهنه‌سازی است که سبزی به ناگاه افزایش می‌یابد.

دستساز با وزن پایه ۶۰ gr/m² تهیه شد. سپس ویژگی‌های ماتی و روشنی به ترتیب با استفاده از آزمون استاندارد ۹۶- T452 om و استاندارد ۹۸- T425 om تعیین شد. برای آزمون کهنه‌سازی، نمونه‌های کاغذ رنگبری شده در آون با دمای ۱۰۵°C و به مدت زمان‌های صفر، ۱۲، ۲۴، ۳۶ و ۴۸ ساعت قرار گرفتند. همچنین برای بررسی خواص نوری نمونه‌های کاغذ ویژگی‌هایی از قبیل روشنی، درجه زردی، ضریب جذب (K)، ضریب پخش (S) و فاکتور سبزی (a) اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری کمی تغییر رنگ و تعیین عدد Post PC (Color Number) که معیاری از کهنه‌گی کاغذ است، از رابطه کیوبلیکا-مانک استفاده شد.

$$PC = 100 \left[\left(\frac{K}{S} \right) t - \left(\frac{K}{S} \right) t_0 = 0 \right] \quad \text{رابطه ۱}$$

K: ضریب جذب نور

S: ضریب پخش نور

t: زمان کهنه‌سازی (ساعت)

همچنین بررسی مقایسه‌ای سینیتیک کهنه‌سازی حرارتی با متغیر α انجام شد که این متغیر می‌تواند به عنوان میزان کهنه‌شدگی حرارتی یا به عنوان کاهش نسبی درجه روشنی در نظر گرفته شود (Boeva & Radeva, 2014).

$$\alpha = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad \text{رابطه ۲}$$

W₀: روشنی اولیه (%ISO)

W: روشنی در زمان تیمار مورد نظر (%ISO)

جدول ۲- تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی خواص نوری نمونه‌های رنگبری شده با پراکسید و هیپوکلریت سدیم

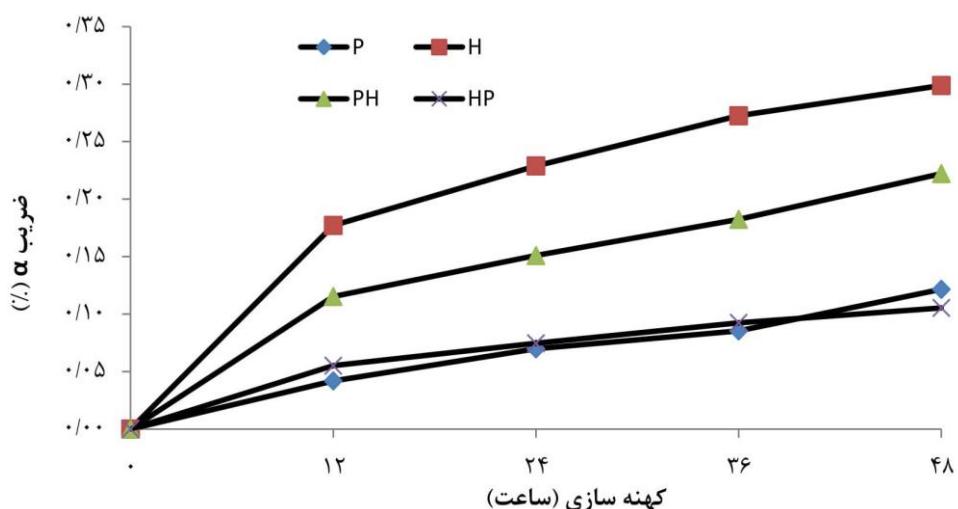
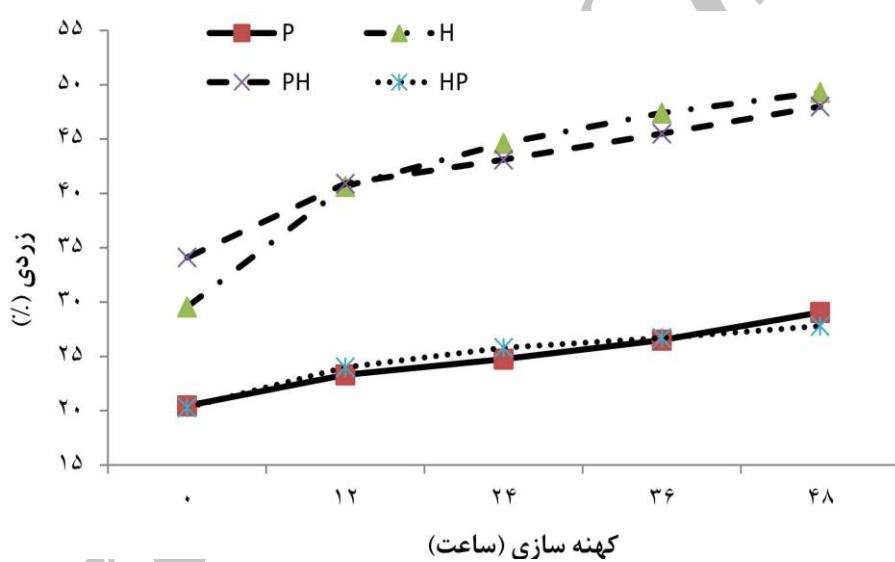
| زمان کهنه‌سازی (ساعت) | | | | | | نمونه رنگبری شده |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|----------|------------------|
| ۴۸ | ۳۶ | ۲۴ | ۱۲ | صفر | آزمون‌ها | |
| ۵۳/۵ | ۵۵/۷ | ۵۶/۶۵ | ۵۸/۳۵ | ۶۰/۹ | روشنی % | P |
| ۸۶/۶۵ | ۸۷/۰۵ | ۸۷/۳۵ | ۸۷/۷ | ۸۸/۱۵ | L | |
| ۰/۴۵ | ۰/۷۵ | ۰/۷۵ | ۰/۸ | ۰/۶۵ | a | |
| ۱۵/۱۵ | ۱۳/۸ | ۱۳/۰۵ | ۱۲ | ۱۰/۷۵ | b | |
| ۳۸/۶ | ۴۰/۰۵ | ۴۲/۴۵ | ۴۵/۳ | ۵۵/۰۵ | روشنی % | |
| ۸۳/۱۵ | ۸۳/۷ | ۸۶/۲۵ | ۸۷/۳ | ۸۸/۱ | L | |
| ۰/۲ | ۰/۴۵ | ۰/۹۵ | ۱/۲ | ۲/۰۵ | a | |
| ۲۴/۷۵ | ۲۵/۱ | ۲۲/۳۵ | ۲۱/۶ | ۱۶/۲۵ | b | |
| ۵۵/۲ | ۵۶ | ۵۷/۱ | ۵۸/۳ | ۶۱/۷ | روشنی % | |
| ۸۲/۲ | ۸۷/۴ | ۸۷/۶ | ۸۷/۹ | ۸۸/۶ | L | |
| ۱ | ۱ | ۱ | ۰/۹ | ۰/۸ | a | HP |
| ۱۴/۷ | ۱۴/۳ | ۱۳/۵ | ۱۲/۶ | ۱۰/۶ | b | |
| ۳۷/۱ | ۳۹ | ۴۰/۵ | ۴۲/۲ | ۴۷/۷ | روشنی % | |
| ۸۱/۴ | ۸۲ | ۸۲/۵ | ۸۲/۹ | ۸۴/۷ | L | |
| ۰/۱ | ۰/۳ | ۰/۵ | ۰/۷ | ۱/۳ | a | |
| ۲۵/۲ | ۲۳/۳ | ۲۲/۷ | ۲۱/۵ | ۱۷/۷ | b | |

ساعت مشهودتر بوده است. خمیر رنگبری شده با توالی P و HP دارای بیشترین و توالی رنگبری H دارای کمترین ضریب برگشت روشنی می‌باشد.

زردی خمیر کاغذهای رنگبری شده در طی کهنه‌سازی حرارتی تغییرات زردی نشان می‌دهد که در طی کهنه‌سازی حرارتی، زردی افزایش می‌یابد (شکل ۲). در بین تیمارهای مختلف، کمترین زردی در کاغذ حاصل از توالی رنگبری P و HP و PH بیشترین زردی نیز در کاغذهای رنگبری شده با توالی H و PH مشاهده شد. همچنین در طی کهنه‌سازی حرارتی، کمترین افزایش زردی در نمونه رنگبری شده با توالی P و بیشترین زردی نیز در نمونه رنگبری شده با توالی H مشاهده شد.

همچنین، در طی کهنه‌سازی حرارتی در کاغذهای رنگبری شده با توالی‌های P و HP در درازمدت، پایداری روشنی مشاهده می‌شود. همچنین در بازه زمانی کهنه‌سازی ۱۲ تا ۴۸ ساعت، روند کاهش روشنی در خمیرهای کاغذ رنگبری شده با توالی‌های P و HP کندر است. این خمیرهای رنگبری شده به دلیل اکسیداسیون گروههای کروموفوری و جاذب نور دارای روشنی بیشتری می‌باشند؛ اما در دو توالی H و PH روشنی کمتر و میزان کاهش روشنی در اثر افزایش زمان کهنه‌سازی محسوس‌تر بوده است.

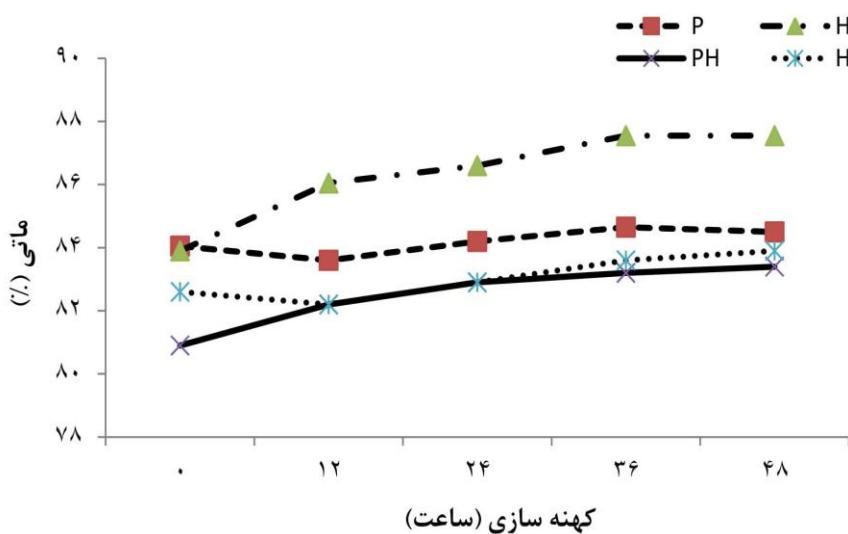
همچنین شکل ۱ نشان می‌دهد که در کلیه توالی‌های رنگبری، ضریب برگشت روشنی (a) نیز با افزایش زمان کهنه‌سازی افزایش داشته است. این افزایش در زمان صفر به ۱۲

شکل ۱- تغییرات ضریب α کاغذهای رنگبری شده بر اثر کهنه‌سازی حرارتی

شکل ۲- تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی درجه زردی کاغذهای رنگبری شده

توالی رنگبری H و PH بوده است. همچنین در توالی H و PH، روند افزایش ماتی در نتیجه کهنه‌گی، مشهودتر بوده است (شکل ۳).

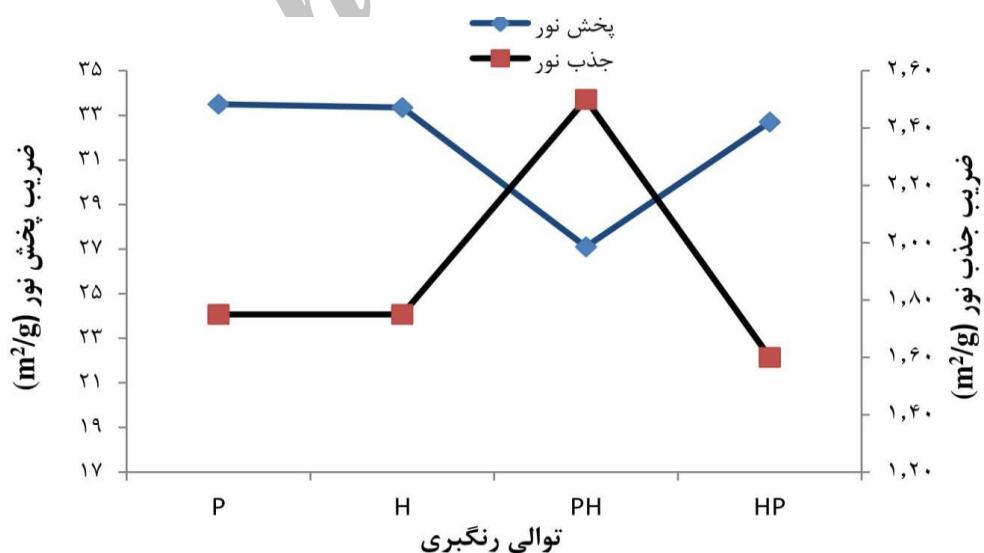
تغییرات ماتی کاغذ در نتیجه تیمار کهنه‌سازی در همه نمونه‌های رنگبری شده با افزایش زمان کهنه‌سازی، شاهد روند افزایشی ملایم ماتی هستیم. بیشترین و کمترین میزان ماتی در زمان کهنه‌گی صفر به ترتیب مربوط به



شکل ۳- ماتی کاغذهای رنگبری شده بر اثر کهنه‌سازی حرارتی

یا انواع و مقادیر لیکین باقیمانده دارد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با افزایش ضریب جذب نور در توالی PH، ضریب پخش نور کاهش یافته و بعکس آن، در توالی رنگبری HP، افزایش در ضریب پخش نور سبب کاهش در جذب نور شده است. کاهش در ضریب جذب نور به دلیل کاهش در گروههای جاذب نور مانند اکسیداسیون گروههای کروموفوری بوده است (Kajforush & Resalati, 2012).

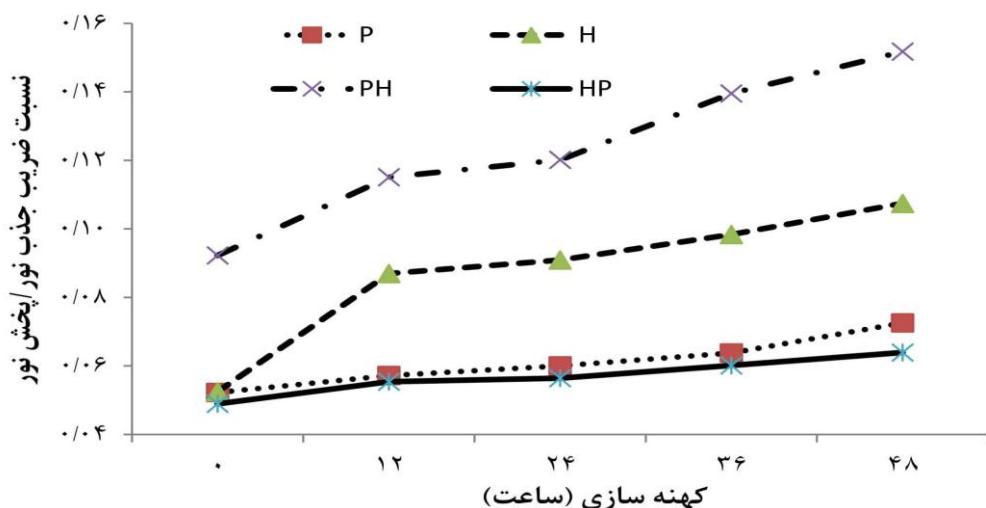
تغییرات ضریب پخش و جذب نور خمیر کاغذهای رنگبری شده در جریان کهنه‌سازی حرارتی شکل ۴، ضریب پخش و جذب نور را در توالی‌های رنگبری قبل از کهنه‌سازی حرارتی نشان می‌دهد. ضریب پخش نور (S) بستگی به سطح غیر متصل آزاد الیاف و یا بالک کاغذ دارد، در حالی‌که ضریب جذب نور (K) به طور مستقیم بستگی به غلاظت گروههای کروموفوری جاذب نور و



شکل ۴- تأثیر توالی‌های رنگبری روی ضریب جذب و پخش نور خمیر رنگبری شده

توالی‌های پراکسید و HP، کاهش کمتری را در نسبت K/S نشان می‌دهند که بیانگر ثبات نوری بیشتر در برابر حرارت بوده است. تیمار H و PH نیز در کوتاه‌مدت کاهش در نسبت K/S نشان داده‌اند.

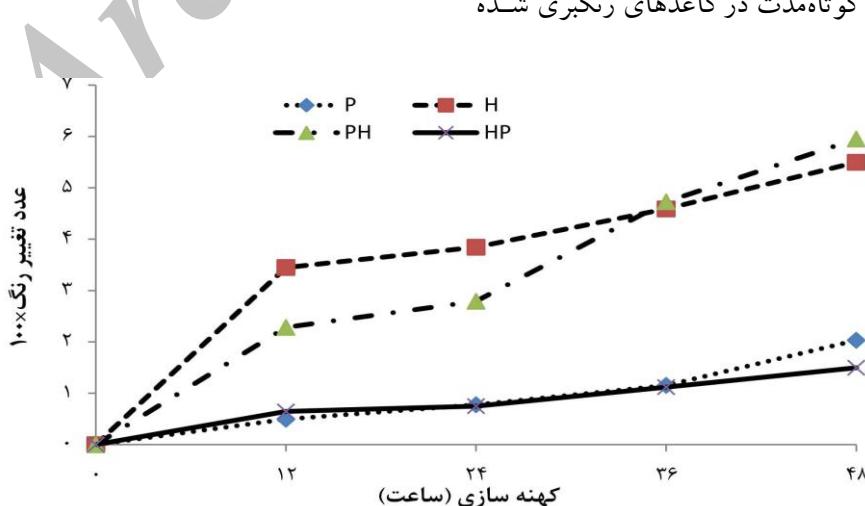
همچنین تغییرات نسبت K/S خمیر کاغذهای رنگبری شده با توالی‌های متفاوت در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در طی کهنه‌سازی حرارتی، نسبت K/S روند افزایشی داشته است. این افزایش تا ۱۲ ساعت محسوس‌تر بوده است. همچنین کاغذ رنگبری شده با



شکل ۵- تغییرات در نسبت K/S خمیر کاغذهای رنگبری شده بر اثر کهنه‌سازی حرارتی

با توالی پراکسید و HP مشاهده شده است. چون عدد PC معیاری از کهنه شدن کاغذ است، در صفر ساعت عدد PC صفر می‌باشد. البته در طی تیمار حرارتی عدد PC افزایش می‌یابد. به طوری که افزایش میزان PC در نمونه‌های رنگبری شده با توالی H و PH بیشتر بوده است.

مقایسه تغییرات عدد PC در طی رنگبری یک و دو مرحله‌ای پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم تغییرات عدد PC کاغذ نشان می‌دهد (شکل ۶) که در طی کهنه‌سازی حرارتی تا ۴۸ ساعت، عدد PC سیر افزایشی را نشان می‌دهد. در بین تیمارهای مختلف، کمترین عدد PC در کوتاه‌مدت در کاغذهای رنگبری شده



شکل ۶- تغییرات عدد PC کاغذهای رنگبری شده بر اثر کهنه‌سازی حرارتی

بحث

حذف می‌نماید؛ اما در رنگبری بر پایه ترکیبات کلر، ساختارهای کینوییدی تولید شده و حذف آنها کامل انجام نمی‌شود (Suess *et al.*, 2005).

براساس تحقیقات پیشین، مرحله پایانی پراکسید در توالی رنگبری خمیرهای پهن برگان به منظور تثبیت روشنی Eiras & Colodette, 2005; Boeva & Radeva, 2016 مفید و مؤثر بوده است (Boeva & Radeva, 2016). بنابراین بهترین روش برای ثبات روشنی، مرحله پایانی رنگبری با پراکسید است که واکنش با کروموفرها یا پیشگام‌های کروموفوری نسبتاً سریع انجام می‌شود (Boeva & Radeva, 2016). همچنین ساختارهای کینوییدی در برگشت روشنی نقش عمده‌ای دارند؛ حذف این ساختارهای کینوییدی باقیمانده با بهکارگیری مرحله نهایی P می‌تواند ثبات روشنی نسبتاً پایداری به همراه داشته باشد (Suess *et al.*, 2005).

با افزایش زمان کهنه‌سازی، نسبت تغییرات K/S در کلیه تیمارهای رنگبری افزایش نشان می‌دهد. در دو توالی رنگبری P و HP میزان تغییرات K/S کمتر بوده است که بیانگر ثبات نوری بیشتر در برابر حرارت است. محققان دیگر نیز بیان کردند با افزایش زمان کهنه‌سازی نسبت K/S Abdolkhani & Mirshokraei, 2005; Vaysi *et al.*, 2005 در کلیه توالی‌های رنگبری با افزایش زمان کهنه‌سازی، عدد PC افزایش یافت. اما این میزان افزایش در دو توالی H و PH بیشتر بوده است. طبق مطالعه پیشین توسط Vaysi و همکاران (۲۰۰۵)، با افزایش زمان کهنه‌سازی حرارتی، عدد PC سیر افزایشی داشته است. همچنین براساس پژوهش suess و همکاران (۲۰۰۵)، استفاده از پروکسید هیدروژن در آخرین مرحله از رنگبری چند مرحله‌ای می‌تواند در بهبود عدد PC مؤثر باشد.

منابع مورد استفاده

- Abdolkhani, A. and Mirshokraei, S.A., 2005. Improving optical properties of soda bagasse pulp utilizing complementary bleaching with sodium hydrosulfite. Iranian Journal of Natural Resources, 58(1): 173-181.

از آنجایی که مشکل اصلی کاغذهای ساخته شده از خمیرهای تولید شده به روش مکانیکی و شیمیایی-مکانیکی این است که در معرض نور و حرارت دچار زردشدن یا برگشت روشنی شده و ثبات روشنی کم دارد و این مسئله مصرف آنها را محدود می‌سازد؛ بنابراین در این تحقیق، تأثیر کهنه‌سازی حرارتی روی خواص نوری خمیرکاغذهای CMP رنگبری شده با توالی‌های یک و دو مرحله‌ای پراکسید هیدروژن و هیبوکلریت سدیم بررسی شد. نتایج نشان داد، طی کهنه‌سازی حرارتی تا ۴۸ ساعت، زردی، عدد α_{PC} و نسبت K/S افزایش و روشنی و فاکتور a کاهش یافته است. در خمیرهای رنگبری شده با توالی P و HP، ثبات حرارتی در نتیجه افزایش ساعات کهنه‌سازی بیشتر شده است.

براساس پژوهش پیشین، بیشترین کاهش در فاکتور a در توالی رنگبری پراکسید رخ می‌دهد (Kajforush & Resalati, 2012). به طورکلی در نمونه‌های رنگبری شده افزایش L با کاهش a و b همراه است که منجر به افزایش سفیدی، روشنی و رنگ آبی و کاهش در زردی می‌گردد. علت کاهش در فاکتور a و b می‌تواند به ترتیب مربوط به تخریب جزئی گروههای کربونیل اتصال یافته و نیز تخریب ساختارهای کینوییدی باشد (Kishino & Nakano, 2004; Chen *et al.*, 2012).

روشنی خمیرهای رنگبری شده با افزایش زمان کهنه‌سازی حرارتی کاهش می‌یابد. خمیرهای رنگبری شده با توالی P و HP روشنی بیشتری دارند و در اثر کهنه‌سازی ثبات آنها بیشتر شده است. این خمیرهای رنگبری شده به دلیل اکسیداسیون گروههای کروموفوری و جاذب نور دارای روشنی بیشتری می‌باشند؛ اما در دو توالی H و PH روشنی کمتر و میزان کاهش روشنی در اثر افزایش زمان کهنه‌سازی محسوس‌تر بوده است. در مقایسه با خمیر تیمار شده با پراکسید، خمیرهای رنگبری شده با کلر حاوی بخش عمده‌ای از ساختارهای پارا-کینوییدی هستند. پراکسید قلیایی به آسانی ساختارهای کینوییدی را می‌شکند و آنها را

- Participation of carbohydrate-derived chromophores in the yellowing of high-yield and TCF pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (7): 245–249.
- Gellerstedt, G., Li, J., and Sevastyanova, O., 2003. The distribution of oxidizable structures in unbleached and bleached Kraft pulps. EUCEPA Conference. Portuguese, 2-4 April: 58-64.
 - Granström, A., Gellerstedt, G., and Eriksson, T., 2002. On the chemical processes occurring during thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulp. *Nordic Pulp and Paper Journal*, 17(4): 427-433.
 - Kajforush, S. and Resalati, H., 2012. The effect of acid pretreatment and peroxide reinforcement in alkaline extraction on optical and strength properties of Eucalyptus Camaldulensis kraft pulp during DED bleaching sequence. *Lignocellulose*, 1(3): 228-240.
 - Kishino, M. and Nakano, T., 2004. Artificial weathering of tropical woods. Part 2: Color change. *Holzforschung*, 58(5):558-565.
 - Loureiro, P.E., Santos, A.M., Evtuguin, D.V. and Carvalho, M.V.S., 2010. Performance of a final hydrogen peroxide stage in different ECF bleaching sequences, XXI Tecnicelpa Conference and Exhibition/VI Ciadicyp 2010, Lisbon, Portugal, 12-15 October.
 - Sevastyanova, O., Jiebing, L. and Gellersted, G., 2006. On the reaction mechanism of the thermal yellowing of bleached chemical pulps. *Nordic Pulp and Paper Resources Journal*, 21(2): 188–192.
 - Suess, H. U., Lally J. and Davies D., 2005. Progress in bleaching to top brightness with low reversion. *Pulp and Paper Canada*, 106(10): 40-45.
 - Vaysi, R., Mirshokraei, S.A., Khademi Eslam, H. and Hemmasi, A.H., 2005. Study of brightness reversion of CMP pulps of horn beam and beech by thermal aging. *Journal of Agricultural Sciences*, 11(4):201-211.
 - Asadpour, Gh., Zahedi, A.R., Barzan, A., Mangholi, M.T. and Ghazvini, Z., 2016. Investigation of the CMP pulp yield on its strength and optical properties. *Journal of Forest and Wood Products*, 69(2): 397-406.
 - Boeva, R., Radeva, G., Hinkov, P. and Hinkov, E., 2012. Thermal ageing of different kinds of fiber materials: A kinetic study. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 47(1):37-42.
 - Boeva, R. and Radeva, G., 2014. Compensation effect in the kinetics of thermal aging of semi chemical pulp. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 49(6): 585-593.
 - Boeva, R. and Radeva, G., 2016. Effect of bleaching procedure type on the aging resistance of chemimechanical pulp. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 51(3):257-262.
 - Boeva, R., Radeva, G. and Spiridonov, I., 2017. Fast growing Paulownia wood-perspective raw material for production of fibrous materials. *Bulgarian Chemical Communications*, 49:121-125.
 - Chen, Y., Fan, Y., Tshabalala, M.A., Stark, N.M., Gao, J. and Liu, R., 2012. Optical property analysis of thermally and photolytically aged Eucalyptus Camaldulensis chemithermomechanical pulp (CTMP). *Bioresources*, 7(2):1474-1487.
 - Chirat, C. and Chapelle, D.L., 1999. Heat and light induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25(6): 201-205.
 - Colodette, J.L., Eirask, M.M., Oliveira R. and Ventorim, G., 2004. Influence of eucalypt wood supply on pulp brightness stability. *Appita Journal*, 11: 481-487.
 - Eiras, K.M.M. and Colodette, J.L., 2005. Investigation of Eucalyptus kraft pulp brightness stability. *Journal of Pulp and Paper Science*, 31(1): 13-18.
 - Forsskahl, I., Tylli, H. and Olkkonen, C., 2000.

The effect of thermal aging on color change and optical properties of bleached chemi-mechanical pulp (CMP) bleached with one and two-stage sodium hypochlorite and hydrogen peroxide bleaching

GH. Asadpour^{1*}, F. Rajabi² and S.M. Zabizadeh³

1*-Corresponding Author, Associate Professor, Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran, Email:asadpur2002@yahoo.com

2- M.Sc., Graduated, Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

3-Associate Professor, Department of Wood and Paper, Faculty of Natural Resources, Sari University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Iran

Received: April, 2018

Accepted: Aug., 2018

Abstract

High yield and chemi-Mechanical pulps are susceptible to light-oxidation and thermal reactions. These reactions initiate discoloration and brightness reversion in pulps. In this research, chemi-mechanical pulps were selected randomly from Mazandaran pulp and paper mill and were bleached separately using P, H, PH and HP sequences and 60 gr/m² sheets were prepared from these bleached pulps. All the prepared papers were separately exposed to thermal aging, at 0, 12, 24, 36 and 48 hours at 1050C in oven, and the optical properties, including, brightness, a, b and L factor, α exponent, yellowness, opacity, K/S ratio, and PC number before and after thermal aging were measured using relevant TAPPI standard test procedures and compared. The results study showed that, during thermal aging from 0 to 48 h, paper optical properties such as brightness, L and a factor were decreased and b factor, yellowness, α , K/S ratio and PC number were increased. As a result, bleaching by P and HP sequences had the highest brightness and L factor and lowest a & b factor, α exponent, yellowness, K/S ratio and PC number. Therefore, these bleaching sequences imparted important influences on brightness stability and decreased the paper brightness reversion and increased the durability against thermal degradation.

Keywords: Chemi-mechanical pulp, thermal aging, PC number, optical properties, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide.