

تأثیر آهاردهی با آلکیل کتون دایمر (AKD) بر ویژگی‌های خمیر و کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافتی

زهرة طاهری^۱، حمیدرضا رودی^{۲*}، حسین جلالی ترشیزی^۳ و رضا شیدپور^۴

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

۲- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

پست الکترونیک: h_rudi@sbu.ac.ir

۳- استادیار، گروه مهندسی پالایش زیستی، دانشکده مهندسی انرژی و فناوری‌های نوین، دانشگاه شهید بهشتی، زیراب، ایران

۴- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

تاریخ پذیرش: اسفند ۱۳۹۷

تاریخ دریافت: آبان ۱۳۹۷

چکیده

امروزه برای کاغذسازان ویژگی ممانعتی در برابر جذب آب انواع کاغذهای بسته‌بندی که بیشتر از الیاف بازیافتی تهیه می‌شوند، از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق، اثر عامل آهار آلکیل کتون دایمر (AKD) بر ویژگی‌های کاغذهای تهیه‌شده از الیاف بازیافتی صنایع خمیر و کاغذ اترک بررسی شده است. آهاردهی سوسپانسیون خمیرکاغذ با AKD در سطوح ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ در pH خنثی (≈۷) مطابق استاندارد TAPPI اعمال شد. سپس با تهیه کاغذهای با گراماژ g/m^2 3 ± 60 ، آزمون کاب (۶۰ ثانیه) و ویژگی‌های مختلف آن ارزیابی شد. براساس تحلیل آماری نتایج، میزان مصرف ۱ تا ۱ درصد AKD بر مبنای خشک خمیرکاغذ، سطح بهینه آن برای آهاردهی داخلی الیاف بازیافتی مورد بررسی می‌باشد. در سطح AKD، جذب آب از مقدار g/m^2 $7 \pm 174/4$ در نمونه کاغذهای بدون آهار به حدود g/m^2 $1 \pm 24/7$ در کاغذ آهارشده با AKD کاهش یافت. زاویه تماس قطره آب با سطح کاغذ از $35/2$ درجه به $109/1$ درجه افزایش یافت. شاخص کششی کاغذ آهارشده با ۱ درصد AKD تا حدود $N.m/g$ $0.1 \pm 33/2$ به اندازه $2/4$ واحد نسبت به کاغذ پایه افزایش یافت. به نظر می‌رسد این پدیده به علت قابلیت AKD در برقراری پیوندهای هیدروژنی باشد که همزمان با ایجاد آبگریزی کاغذ، منجر به توسعه قابلیت پیوندیابی شبکه کاغذ شده است. همچنین تیمار AKD ماتی کاغذ را به طور معنی داری افزایش داده است. این امر را می‌توان به افزایش ماندگاری پرکننده در بستر فیبری الیاف نسبت داد که منجر به توسعه شکست نور از سطح کاغذ می‌شود.

واژه‌های کلیدی: آلکیل کتون دایمر، الیاف بازیافتی، خمیرکاغذ، شاخص کششی، زاویه تماس.

مقدمه

ماهیت آبدوستی ذاتی سلولز که ناشی از گروه‌های آبدوست موجود در ساختار آن می‌باشد، استفاده مستقیم از کاغذهای تهیه‌شده از آن را در کاربردهای دیگر صنعتی همانند صنایع چاپ و بسته‌بندی نیز محدود می‌کند (Guo et al., 2017). از سویی صنعت کاغذ به دنبال آبگریز کردن کاغذ برای

طبیعت بسیار آبدوست الیاف سلولزی در مقایسه با انواع پلاستیک، محدودیت بزرگی برای دستیابی به نیازهای آبگریزی کاغذها از جمله به‌کارگیری آن در صنایع بهداشتی، غذایی و آشامیدنی می‌باشد (Arcudi et al., 2014). وجود

تجهیزات، زردشدن کاغذ و پایین بودن مقاومت کاغذ تولیدی را در پی خواهد داشت. همچنین کاربرد آهار آلوم و رزین که اغلب در شرایط اسیدی استفاده می‌شود، اثرهای نامطلوبی بر برخی ویژگی‌های کاغذ دارد (Elyasi et al., 2016). به‌عنوان مثال رزین بر عملکرد مواد براق‌کننده نوری از طریق جذب طیف‌هایی از نور فرابنفش که برای فعال‌سازی آن مورد نیاز است، اثر منفی می‌گذارد. در صورتی که آهاردهنده AKD از تأثیر نامطلوب به‌مراتب کمتری برخوردار است. ازجمله مزایای عمده آهار AKD، عدم نیاز به ترکیبات تثبیت‌کننده همانند آلوم می‌باشد. این عامل آهار در بهترین شرایط از طریق واکنش استری شدن بر روی سطح لیاف جذب شده، به‌طوری که هر مولکول AKD دو زنجیره آلکیلی ایجاد کرده که منجر به آبرگریزی سطح کاغذ می‌شود (شکل ۱) (Seppanen, 2007). با این ویژگی مثبت امکان حفظ مقاومت‌های کاغذ نیز در صورت به‌کارگیری آن وجود دارد. همانطور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود AKD جذب شده بر روی سطح دارای نقاط فعالی است که دارای قابلیت پیوند هیدروژنی می‌باشد. این قابلیت می‌تواند به حفظ و یا توسعه همزمان مقاومت‌ها کمک کند.

از سویی، توسعه میزان بازیافت کاغذهای باطله و نیز افزایش میزان نسبت مصرف لیاف بازیافتی در مقایسه با لیاف بکر در صنعت کاغذسازی ایجاب می‌کند تا کارآیی و بهینه‌سازی افزودنی‌های مختلف پایانه تر کاغذسازی ازجمله عامل آهار AKD مورد بررسی قرار گیرد (Khosravani & Rahmaninia, 2012). بنابر نیازهای بازار کاغذ در ایران، این امر از اولویت‌های بسیاری از کاغذسازانی است که به‌ویژه از منابع بازیافتی در تولید انواع کاغذ بسته‌بندی استفاده می‌کنند. صنایع خمیرکاغذ اترک ازجمله این صنایع و در واقع بزرگ‌ترین واحد کاغذسازی در ایران است که از لیاف بازیافتی به‌عنوان ماده اولیه برای ساخت انواع فرآورده‌های بسته‌بندی استفاده می‌کند.

مصارف مختلفی مانند بسته‌بندی مایعات و مواد غذایی، فنجان‌ها و جعبه‌های کاغذی، بشقاب‌های غذا، ظروف یکبار مصرف آزمایشگاه، کاغذهای میکروسیالی، کتاب‌ها و یا مجلات ضد آب، نقشه‌های نظامی و تولید فیلترهای فوق آب‌گریز - فوق اولتوفیلیک^۱ برای جداسازی آب- نفت می‌باشد (Qiuying et al., 2017). روش‌های فراوانی برای ایجاد ویژگی آبرگریزی در انواع فرآورده‌های کاغذی وجود دارد که از قدیمی‌ترین آنها می‌توان به روش آهاردهی^۲ اشاره کرد (Balamurali et al., 2009). آهاردهی به‌عنوان فرایندی تعریف می‌شود که طی آن عامل آهاردهنده یا به‌سوسپانسیون لیاف کاغذسازی در پایانه تر ماشین کاغذ اضافه می‌شود تا جذب مایع را در فرآورده نهایی کاهش دهد (آهارزنی داخلی^۳) و یا با پوشش‌دهی بر سطح کاغذ در پایانه خشک باعث کاهش کشش سطحی (انرژی سطحی) کاغذ شده و خاصیت آبرگریزی به آن می‌دهد (آهارزنی سطحی یا خارجی^۴) (Rudi et al., 2016).

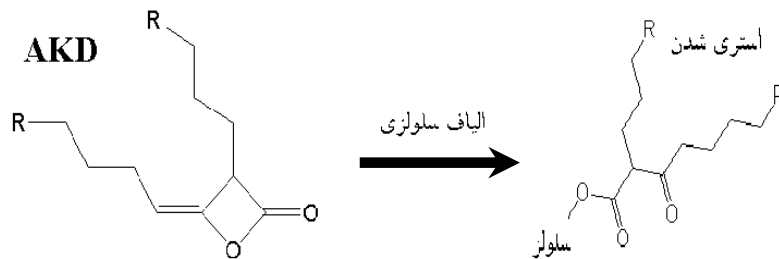
آهاردهی داخلی به‌منظور ممانعت جذب از لبه‌های کاغذ می‌باشد (Avitsland & Wagberg, 2005). بعلاوه، به دلیل مشکلاتی همانند هزینه‌های آهاردهی سطحی و الزام به ایجاد برخی تغییرات فرایندی، آهاردهی درونی به‌مراتب از رواج و مقبولیت بیشتری برخوردار است (Hamzeh & Rostampor, 2008). به‌طوری‌که تا سال ۱۹۸۰ میلادی روش اصلی به‌کار رفته در بیشتر کارخانجات کاغذسازی و عمدتاً با فرایندهای اسیدی، آهاردهی داخلی با استفاده از عامل‌های آهاردهنده آلوم _ رزین بوده‌است، اما پس از آن کاربرد عوامل آهاردهی مصنوعی واکنش‌پذیر با سلولز مانند آلکیل کتون دیمر (AKD) از رشد و مطلوبیت روزافزونی برخوردار شده‌است. از سوی دیگر یکی از تغییرات عمده در فرایندهای کاغذسازی تمایل به کاغذسازی در شرایط خنثی و قلیایی به دلیل مزیت‌های فراوان آن در مقایسه با سیستم‌های اسیدی می‌باشد (Zou et al., 2004)، زیرا کاغذسازی در شرایط اسیدی مشکلاتی مانند خوردگی

3- Internal sizing

4- Surface (external) sizing

1- Superhydrophobic-Super Oleophilic Filters

2- Sizing



شکل ۱- ساختار شیمیایی AKD و واکنش استری شدن آن با الیاف سلولزی برای ایجاد آبگریزی در سطح کاغذ

کیپ نگهداری و به آزمایشگاه خمیرکاغذ پردیس علمی- تحقیقاتی زیراب انتقال داده شد. آماده‌سازی خمیرکاغذ براساس استاندارد T200-sp 01 انجام شد. بدین منظور ابتدا کاغذهای بازیافتی در آب شهری به مدت ۲۴ ساعت خیسانده شدند. سپس از دستگاه کوبنده والی^۱ برای جداسازی الیاف و پالایش تا درجه روانی ml.CSF 25 ± 300 (مطابق استاندارد T227 om-04) استفاده شد. برای جداسازی کامل اجزاء غیرسلولزی و الیاف به هم چسبیده، سوسپانسیون خمیرکاغذ از غربال‌های ۲۰ و ۴۰۰ مش عبور داده شدند. در نهایت، الیاف مانده بر روی غربال ۴۰۰ مش پس از آبگیری به پلاستیک‌های زیپ‌کیپ منتقل و در یخچال آزمایشگاهی (دمای ۴ °C) برای ادامه آزمایش‌ها نگهداری گردیدند.

در این کارخانه از عامل AKD در پرس آهار (بعد از خشک‌کن اولیه) برای آهاردهی خارجی کاغذها استفاده می‌شود ولی بدلیل مشکلاتی همانند هزینه‌های آهاردهی سطحی و الزام به ایجاد برخی تغییرات فرایندی، تمایل به آهاردهی داخلی و ایجاد سازوکار و شرایط آن کمکان وجود دارد. از این رو این موضوع که به‌کارگیری آن در پایانه تر (آهاردهی داخلی) چه اثری بر ویژگی‌های کاغذ دارد؛ مورد سؤال بوده است. از این رو در این تحقیق، تأثیر استفاده از این عامل آهار بر جذب آب و ویژگی‌های کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافتی (مورد استفاده در صنایع خمیرکاغذ اترک) مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها خمیرکاغذ

مواد شیمیایی، تیمار خمیرکاغذ و ارزیابی خواص کاغذ آهار سنتزی آلکیل کتون دایمر (AKD) مورد استفاده در این تحقیق از صنایع خمیرکاغذ و کاغذ اترک تهیه شد که مشخصات آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

خمیرکاغذ مورد استفاده در این تحقیق از مخزن ذخیره خمیرکاغذ قبل از واحد پالایش صنایع خمیرکاغذ و کاغذ اترک اصفهان تهیه شد. این خمیرکاغذ بدون هرگونه افزودنی بوده است. خمیرکاغذ پس از آبگیری، داخل پلاستیک زیپ

جدول ۱- مشخصات AKD مورد استفاده در این تحقیق

غلظت (%)	چگالی ظاهری Kg/m ³	گرانروی mPa.s	pH	حالت فیزیکی	ساخت	نوع ترکیب
≈۱۵	۰/۹۹۹	≈۱۴	۲/۵-۴	مایع شیری رنگ	هند	AKD

با وزن پایه 60 ± 3 گرم بر مترمربع تهیه و پس از مشروط‌سازی در شرایط استاندارد دمایی ($T=23 \pm 1$ °C) و رطوبتی ($RH=50 \pm 2$ %)، خواص آنها براساس روش‌های مندرج در جدول ۲ تعیین گردید.

برای تیمار الیاف با عامل آهار از سوسپانسیون خمیرکاغذ با خشکی حدود ۰/۵ درصد در شرایط اختلاط ۷۵۰ RPM به مدت ۲۰ ثانیه استفاده شد. دوغاب مزبور به دستگاه ساخت کاغذ دست‌ساز منتقل و از هریک از تیمارها براساس استاندارد T۲۰۵ sp-۰۲، کاغذ دست‌ساز استاندارد

جدول ۲- استانداردهای تعیین ویژگی‌های کاغذ

آیین‌نامه	ویژگی‌های کاغذ
T410 om-02	گراماژ کاغذ
T220 sp-01	برش نمونه‌های آزمونی
T441 om-04	آزمون کاب
T220sp-01	حجمی کاغذ
T411 om-05	دانسیته ظاهری
T494 om-06	شاخص مقاومت به کشش
T403 om-02	شاخص مقاومت به ترکیدن
T414 om-04	شاخص مقاومت به پاره‌شدن
T452 om-08	ماتی
دستورالعمل دستگاه	زاویه تماس قطره آب

نتایج آن به شرح زیر است.

آزمون کاب (جذب آب)

تغییرات آزمون کاب در کاغذهای آهارشده با عامل AKD در شکل ۲ ارائه شده است که حکایت از کاهش قابل ملاحظه میزان جذب آب در تیمارهای آهارشده نسبت به نمونه بدون آهار دارد. در نتیجه میزان مقاومت کاغذ آهارشده به نفوذ مولکول‌های آب کاهش می‌یابد. همانطور که در شکل ۲ ملاحظه می‌شود با افزودن مقدار AKD، جذب آب در نمونه‌های کاغذ تیمارشده کاهش یافته است، به طوری که بین میانگین جذب آب در همه تیمارهای آهارشده نسبت به نمونه شاهد اختلاف

تحلیل آماری این پژوهش در قالب طرح آماری کاملاً تصادفی با تیمار حاصل از ۳ سطح آهاردهنده و یک نمونه شاهد بدون آهار و با ۴-۶ تکرار برای هر آزمون بوده است. بررسی‌های آماری آزمون تجزیه واریانس^۱ و گروه‌بندی میانگین‌ها با روش آزمون چند دامنه‌ای دانکن^۲ و در سطح اعتماد ۹۵ درصد با استفاده از نرم‌افزار SPSS 21 انجام شد.

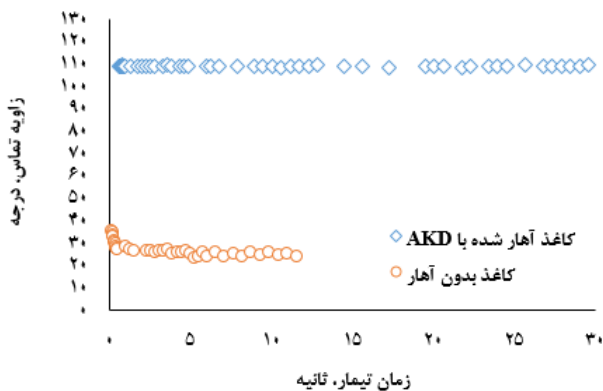
نتایج

با توجه به اهداف تعریف‌شده برای انجام این تحقیق، نتایج تأثیر استفاده از عامل آهار AKD با سطوح افزودن ۰، ۰/۵ و ۱/۵ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف بر ویژگی‌های کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافتی بررسی شد که

2-Duncan multiple range test (DMRT)

1- Analysis of variance (ANOVA)

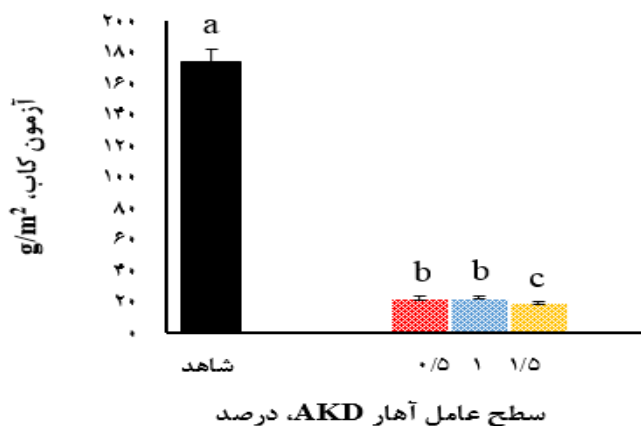
می‌شود زاویه تماس در کاغذهای آهارشده نسبت به نمونه کاغذ تیمارنشده به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. زاویه تماس قطره آب با کاغذ آهارشده در حدود ۱۰۹/۱ درجه، بیشتر از نمونه شاهد با زاویه تماس ۳۵/۲ درجه بوده است.



شکل ۳- اختلاف در زاویه تماس قطره آب با سطح کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی (کاغذ بدون آهار (تیمارنشده) و کاغذ آهارشده با AKD)

آزمون زاویه تماس قطره آب می‌تواند برای ارزیابی ثبات آهاردهی و عدم برگشت و یا معکوس شدن این فرایند^۲ مورد استفاده قرار گیرد. همانطور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود بین مدت زمانی که لازم است تا قطره آب به‌طور کلی توسط سطح کاغذ جذب و محو شود اختلاف قابل ملاحظه‌ای وجود دارد. براین اساس، زمان مورد نیاز برای پهن‌شدگی و در نهایت محوشدن قطره آب در سطح کاغذ بدون آهار حدود ۹ ثانیه می‌باشد. در صورتی که در کاغذ آهارشده با AKD پس از حدود ۳۰ ثانیه زاویه تماس قطره آب با سطح کاغذ ثابت و بدون تغییر مانده است.

معنی‌داری وجود دارد ($p \leq 0.05$). آزمون کاب در نمونه کاغذ تیمار نشده (بدون ماده آهار AKD) حدود $174/4 \pm 7 \text{ g/m}^2$ اندازه‌گیری شده است، در حالی که مقدار این آزمون در کاغذ آهارشده تا سطح ۱ درصد AKD، $24/7 \pm 1 \text{ g/m}^2$ اندازه‌گیری شده است. در ادامه هنگامی که نمونه‌های کاغذ با سطوح بیشتر AKD (تا ۱/۵ درصد بر مبنای وزن خشک الیاف) آهار شده‌اند؛ مقدار جذب آب تا حدود $23/1 \pm 1 \text{ g/m}^2$ افزایش یافت.



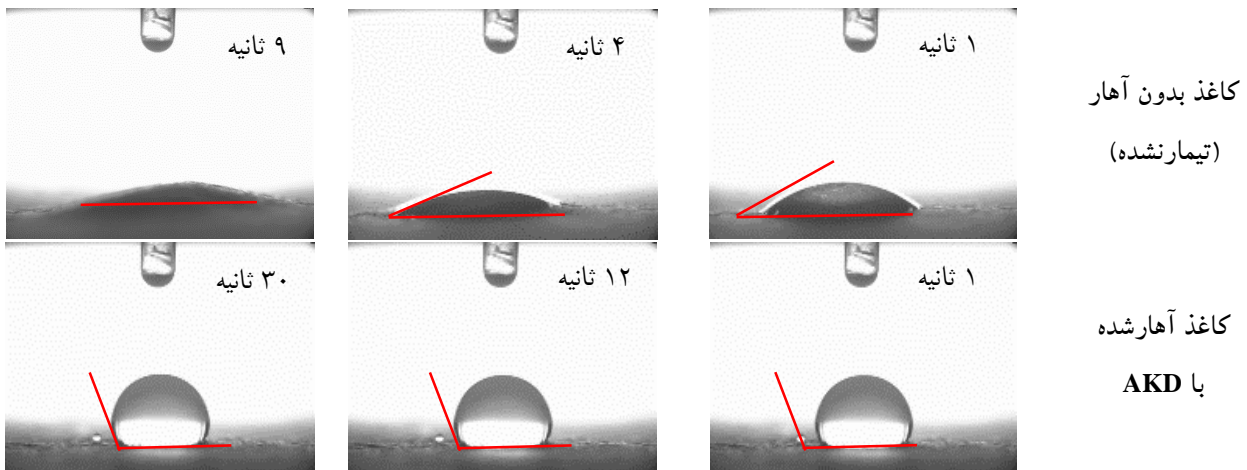
شکل ۲- آزمون کاب کاغذ تهیه شده از تیمارهای مختلف سوسپانسیون خمیر کاغذ الیاف بازیافتی

(میله خطا یا Error bar روی ستون‌ها نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد می‌باشد. حروف نایکسان روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان 95 درصد می‌باشد).

برای تأیید نتایج حاصل از آزمون کاب، زاویه تماس دینامیک^۱ قطره آب با سطح نمونه‌های کاغذ تیمارنشده و آهارشده نیز اندازه‌گیری شد. همانطور که در شکل ۳ ملاحظه

2- Sizing reversion

1- Dynamic contact angle (DCA)

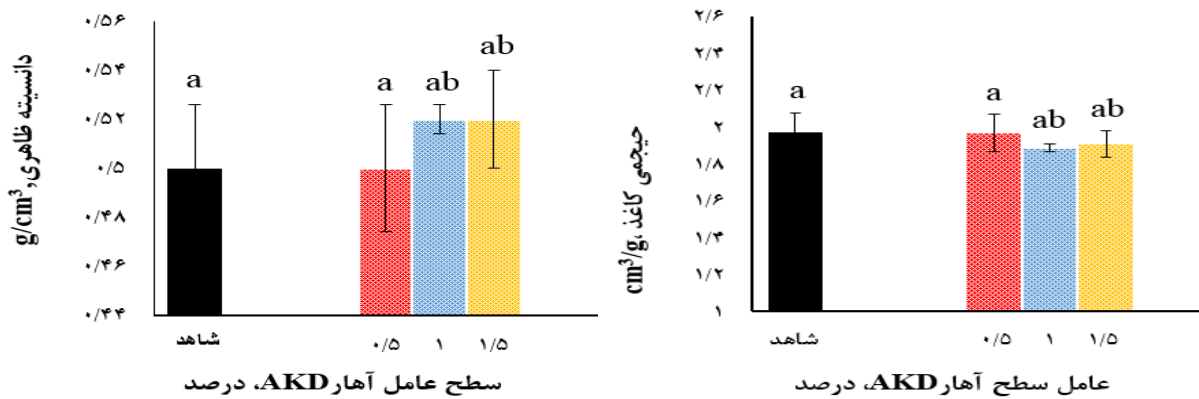


شکل ۴- اختلاف در زمان محو شدن قطره آب در سطح کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی تیمار نشده و کاغذ آهار شده با AKD.

عامل AKD در شکل ۵ ارائه شده است، که حکایت از تغییرات کمی در میزان حجیمی در تیمارهای آهار شده نسبت به نمونه بدون آهار دارد ($p \geq 0.05$). همانطور که ملاحظه می شود با افزودن ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد AKD، حجیمی کاغذ در نمونه های کاغذ تیمار شده تفاوت معنی داری با نمونه های کاغذ شاهد نشان نمی دهند.

حجیمی و دانسیته ظاهری کاغذ

حجیمی کاغذ حجم واحد وزن آن است و کاغذهای حجیم تر معمولاً دارای مقاومت مکانیکی کمتری می باشند. حجیمی به نوعی نشان دهنده ساختار داخلی کاغذ می باشد که تحت تأثیر کیفیت شکل گیری کاغذ و چگونگی توزیع الیاف، نرماها و پرکننده ها است (Mohamadzade *et al.*, 2013). تغییرات حجیمی کاغذ در کاغذهای آهار شده با



شکل ۵- حجیمی و دانسیته ظاهری کاغذ تهیه شده از تیمارهای مختلف سوسپانسیون خمیر کاغذ الیاف بازیافتی

(میله خطا یا Error bar روی ستون ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف نایکسان روی ستون ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان 95 درصد می باشد).

وزن پایه (g/m^2) به ضخامت (μm) کاغذ حاصل می شود (Rudi *et al.*, 2016). این ویژگی از نظر ذاتی عکس حجیمی کاغذ می باشد. از این رو همانطور که در شکل ۴ نشان داده

دانسیته ظاهری کاغذ یکی از مهمترین خواص آن است که تقریباً بر روی تمام خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می گذارد. دانسیته ظاهری (g/cm^3)، از تقسیم

شده است، واکنش آن در مقابل آهاردهی داخلی با AKD، شبیه تغییراتی است که در حجیمی کاغذ مشاهده شده است. بر این اساس، تمامی نمونه‌های آهار شده و نمونه شاهد در یک گروه قرار گرفته و بین میانگین‌های دانسیته ظاهری کاغذها تفاوت معنی‌داری مشاهده نمی‌شود ($p \geq 0.05$).

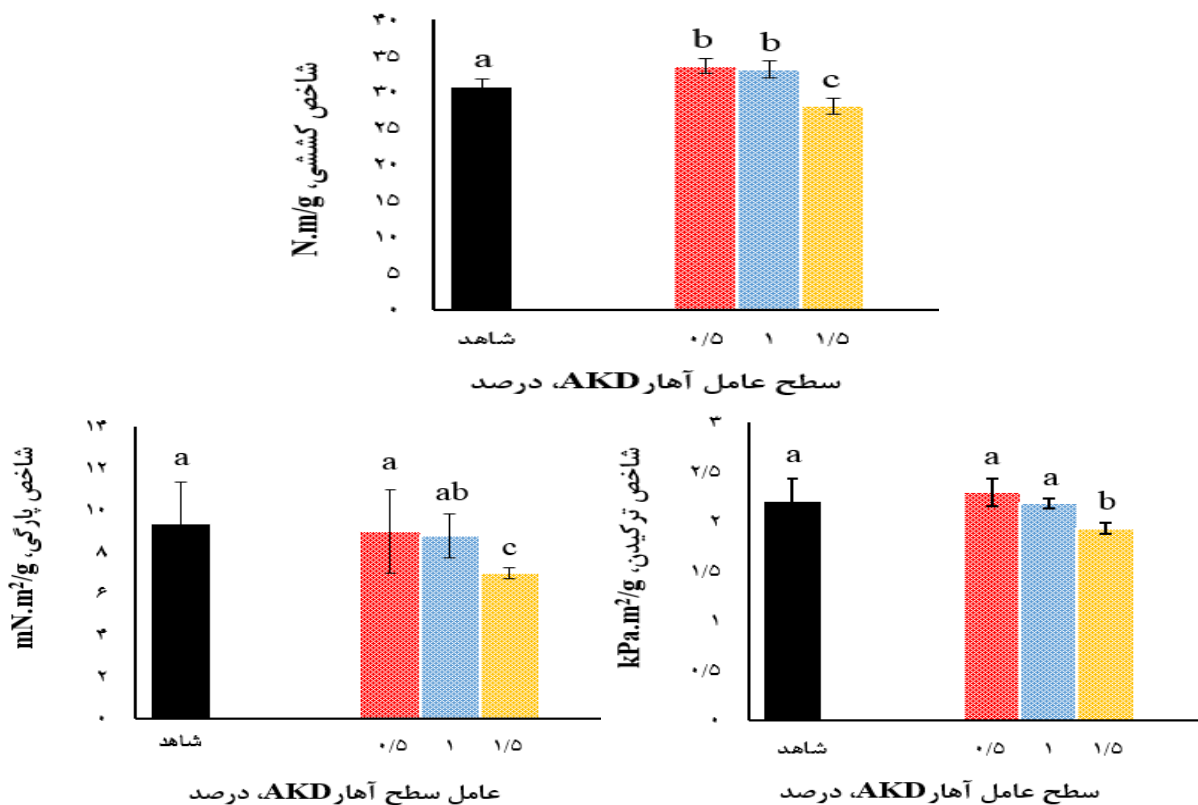
شاخص‌های مقاومتی کاغذ شاخص کششی کاغذ نمایانگر دوام و چگونگی کارکرد آن است (هنگامی که تحت تنش‌های مستقیم کششی قرار می‌گیرد). شاخص کششی علاوه بر تأثیر بر روی چگونگی واکنش کاغذ در برابر تنش‌های کششی، بعضی دیگر از خواص مکانیکی کاغذ از جمله مقاومت به ترکیدن و مقاومت به پارگی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد.

شاخص کششی، واکنش آن در مقابل آهاردهی داخلی با AKD، شبیه تغییراتی است که در حجیمی کاغذ مشاهده شده است. بر این اساس، تمامی نمونه‌های آهار شده و نمونه شاهد در یک گروه قرار گرفته و بین میانگین‌های دانسیته ظاهری کاغذها تفاوت معنی‌داری مشاهده نمی‌شود ($p \geq 0.05$).

شده است، واکنش آن در مقابل آهاردهی داخلی با AKD، شبیه تغییراتی است که در حجیمی کاغذ مشاهده شده است. بر این اساس، تمامی نمونه‌های آهار شده و نمونه شاهد در یک گروه قرار گرفته و بین میانگین‌های دانسیته ظاهری کاغذها تفاوت معنی‌داری مشاهده نمی‌شود ($p \geq 0.05$).

شاخص‌های مقاومتی کاغذ

شاخص کششی کاغذ نمایانگر دوام و چگونگی کارکرد آن است (هنگامی که تحت تنش‌های مستقیم کششی قرار می‌گیرد). شاخص کششی علاوه بر تأثیر بر روی چگونگی واکنش کاغذ در برابر تنش‌های کششی، بعضی دیگر از خواص مکانیکی کاغذ از جمله مقاومت به ترکیدن و مقاومت به پارگی را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد.



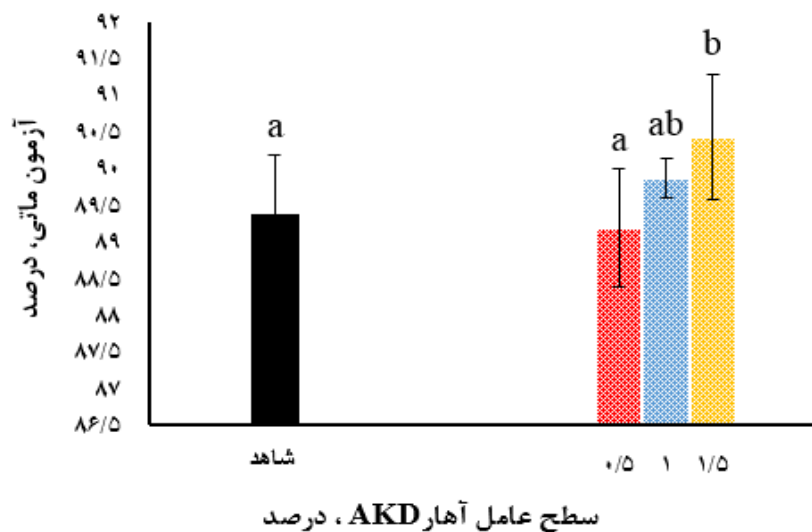
شکل ۶- شاخص کششی، ترکیدن و پارگی کاغذ تهیه شده از تیمارهای مختلف سوسپانسیون خمیر کاغذ الیاف بازیافتی

(میله خطا یا Error bar روی ستون‌ها نشان‌دهنده میزان انحراف استاندارد می‌باشد. حروف نایکسان روی ستون‌ها نشان‌دهنده معنی‌داری در سطح اطمینان 95 درصد می‌باشد).

ماتی کاغذ

معنی دار ماتی کاغذ در تیمارهای آهارشده نسبت به نمونه بدون آهار دارد ($p \leq 0.05$). به عبارت دیگر، کاغذهای دارای AKD نسبت به نمونه شاهد از ماتی بیشتری برخوردار هستند و با افزایش درصد AKD ماتی نیز افزایش یافته است. ماتی کاغذ تهیه شده از الیاف تیمارنشده $1/83 \pm$ تا $89/38$ درصد، با افزودن $1/5$ درصد AKD، این ویژگی تا $91/92 \pm 0/86$ درصد افزایش یافته است.

ماتی کاغذ از جمله خواص نوری آن می باشد که متأثر از حجمی کاغذ، سطح ویژه و ضریب پراکنش نور توسط اجزاء تشکیل دهنده آن می باشد (Zhang et al., 2014). بطور کلی، هر عاملی که ممانعت بیشتری در مقابل عبور نور ایجاد کند و یا به جذب بیشتر نور کمک کند، باعث افزایش ماتی کاغذ می شود. تغییرات ماتی در کاغذهای آهارشده با عامل آهار AKD در شکل ۷ ارائه شده است که حکایت از افزایش



شکل ۷- ماتی کاغذ تهیه شده از تیمارهای مختلف سوسپانسیون خمیر کاغذ الیاف بازیافتی

(میله خطا یا Error bar روی ستون‌ها نشان دهنده میزان انحراف استاندارد می باشد. حروف نایکسان روی ستون‌ها نشان دهنده معنی داری در سطح اطمینان 95 درصد می باشد).

بحث

است. یکی از سازوکارهای پیشنهادی در مورد آهاردهی AKD، تشکیل پیوندهای بتا-کتو استر بین AKD با گروه‌های هیدروکسیل سلولز و همی سلولز عنوان شده است (Avitsland et al., 2006). از آنجا که این پیوند از نوع کووالانسی محسوب می شود، کمتر تحت تأثیر شیمی پایانه تر خمیر بازیافتی بوده، از این رو توانسته است به جذب عامل آهاردهی بر سطح الیاف کمک نموده و با آگریزی سطح الیاف در آهاردهی موفق عمل نماید (Hubbe, 2006; Seppanen, 2007). تأثیر عامل آهاردهی AKD بر ویژگی های مختلف

در تحقیقات گذشته بر روی آهاردهی الیاف سلولزی، استفاده از AKD در انواع الیاف بکر مباحث و گزارش‌های فراوانی وجود دارد (Isogai et al., 1997; Hubbe, 2001). اما استفاده از این ماده بر روی الیاف بازیافتی که دارای شیمی پایانه تر بسیار پیچیده است، کمتر مورد توجه بوده است. نتایج این تحقیق نشان می دهد که AKD همانند تأثیرش بر الیاف بکر، به خوبی توانسته است باعث آهاردهی کاغذ تهیه شده از الیاف بازیافتی شود. به طوری که میزان جذب آب در کاغذ تیمار شده به خوبی کنترل شده

نسبت داد که سبب افت گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر شده است (Hubbe, 2006). در نتیجه با افزایش استفاده از AKD و کاهش قابلیت الیاف در تشکیل پیوندهای هیدروژنی با یکدیگر و کاهش سطح اتصال بین الیاف، مقاومت‌های کاغذ کاهش می‌یابد.

از سوی دیگر، تیمار الیاف با عامل آهار AKD منجر به افزایش ماتی کاغذ شده است. علت این امر می‌تواند تأثیر AKD بر افزایش ماندگاری پرکننده‌های معدنی در بستر فیبری الیاف باشد (Bildik et al., 2016) که در دانسیته و حجمی تقریباً برابر کاغذها، منجر به توسعه شکست نور از سطح کاغذ و افزایش ماتی آن شده است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تأثیر به‌کارگیری سطوح مختلف عامل آهار AKD بر ویژگی‌های کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافتی در شرایط خنثی ($\text{pH} \approx 7$) بررسی شده است. با وجود محدودیت‌های سیستم‌های بازیافتی در کارایی عامل آهار، نتایج کلی این پژوهش نشان داد که می‌توان با سامانه AKD، کاغذ تهیه‌شده از الیاف بازیافتی را با موفقیت آهار نمود. البته افزودن AKD تا سطح حدود ۱ درصد مقاومت به جذب آب خوبی را در کاغذ ایجاد نموده است. زاویه تماس قطره آب با سطح کاغذ آهارشده به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است و این زاویه با گذشت زمان تقریباً ثابت مانده است که مؤید پایداری آبگریزی کاغذ می‌باشد. نکته مهم اینکه با اضافه‌شدن سطوح کم AKD به سوسپانسیون خمیرکاغذ بازیافتی به‌علت افزایش قابلیت پیوند هیدروژنی و ماندگاری نرمه‌ها باعث بهبود سطح پیوند بین الیاف شده است. از این‌رو مقاومت‌های کاغذ بدون افزایش معنی‌دار حجمی کاغذ که در انواع کاغذهای بسته‌بندی از اولویت ویژه‌ای برخوردار است، حفظ شده است. همچنین استفاده از عامل آهار AKD به‌دلیل تثبیت ماندگاری اجزاء پرکننده‌های معدنی موجود در کاغذ حاصل از الیاف بازیافتی، ماتی آن

کاغذ را می‌توان از دو جهت مورد بررسی قرار داد. از یک‌سو با اضافه‌شدن AKD و واکنش گروه‌های هیدروکسیل سلولز با آن و تشکیل پیوند استری این انتظار می‌رود که گروه‌های هیدروکسیل واکنش‌پذیر در شبکه الیاف کاهش یابند (Avitsland et al., 2006). گرچه این امر همزمان می‌تواند باعث توسعه پیوند در شبکه الیاف نیز شود. از سوی دیگر، گزارش‌ها نشان می‌دهد که با افزودن AKD، ماندگاری نرمه‌های سلولزی و پرکننده در بستر فیبری الیاف افزایش یابد (Bildik et al., 2016). باتوجه به اینکه درصد زیادی از الیاف بازیافتی را خرده‌های الیاف و پرکننده‌های معدنی تشکیل می‌دهند، تثبیت این اجزاء می‌تواند خواص مختلف کاغذ را تحت‌الشعاع قرار دهد. طبیعی است اضافه‌شدن عامل AKD بر طول، قطر و مقاومت ذاتی الیاف تأثیری نخواهد داشت. بلکه تنها می‌تواند بر میزان پیوندیابی الیاف و نیز جهت‌یافتگی و شکل‌گیری آنها در ساختار کاغذ تأثیرگذار باشد (Elyasi Bakhtyari et al., 2016). این موضوع در خمیرکاغذهای بازیافتی که قابلیت پیوندیابی ضعیفی دارند و نیز تحمل پائینی در برابر تیمار مکانیکی پالایش دارند، بسیار مهم است (Ellis & Sendlacheck, 1993). زیرا بهبود شاخص‌های مقاومتی کاغذ حاصل از آنها تنها از طریق توسعه پیوندهای بین الیاف امکان‌پذیر است (Hubbe et al., 2007). بنابراین تأثیر سطوح پایین‌تر عامل آهاردهی AKD بر افزایش مقاومت‌های کاغذ را می‌توان به ماندگاری نرمه‌های سلولزی نسبت داد که با توسعه قابلیت پیوندیابی الیاف و احتمالاً شکل‌گیری بهتر ورقه کاغذ، منجر به توسعه مقاومت‌ها شده است. ضمن اینکه پرشدن خلل و فرج شبکه الیاف باعث می‌شود که کاغذها از حجمی کمتر و دانسیته بیشتری برخوردار شوند. در مقابل، جذب بیشتر عامل آهاردهی بر سطح الیاف احتمالاً واکنش الیاف نسبت به همدیگر را کاهش داده است. همانطور که پیشتر بیان شد این نتیجه را می‌توان به واکنش گروه‌های هیدروکسیل سلولز و همی سلولز با گروه‌های حلقه لاکتونی چهار ضلعی AKD

- Recycled-Virgin Cardboard with Engineered Heterogeneous Layers under Neutral and Alkaline Condition. *J. of Wood & Forest Science and Technology*, 23(1):1-19.
- Elyasi, S., Jalali Torshizi, H. and Resalati, H., 2016. Effect of Alum Consumption Levels in Alum-Rosin Sizing on Multilayered Paperboard Properties. *Journal of Forest and Wood Product*, 14(69): 375-385.
 - Guo, F., Wen, Q., Peng, Y. and Guo, Z., 2017. Multifunctional hollow superhydrophobic SiO₂ microspheres with robust and self-cleaning and separation of oil/water emulsions properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 494: 54-63.
 - Hamzeh, Y. and Rostampour Haftkhani, A., 2008. *Principales of Pepermaking Chemistry*. University of Tehran press, 424p. (In Persian).
 - Hamzeh, Y., Ekhtera, M.H., Abdolkhani, A., Izadyar, S. and Pourtahmasi, K., 2008. Sizing Mechanism of Recycled Test Liner Using Poly Aluminum Chloride and Rosin under Neutral Condition. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 23(1): 40-49.
 - Hubbe, M.A., 2006. Paper's resistance to wetting – A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, 2(1):106–145.
 - Hubbe, M.A., Venditti, R.A. and Rojas, J.O., 2007. What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A Review. *BioResources*, 2(4): 739-788.
 - Isogai, A., Kitaoka, C. and Onabe, F., 1997. Effects of Carboxyl Groups in Pulp on Retention of Alkyl ketene Dimer. *Journal of Pulp and Paper Science*, 23(5): 215-219.
 - Jalali Torshizi, H., Mirshokraie, S.A., Faezipour, M., Hamzeh, Y. and Resalati, H., 2010. Application of galbanum gum (*ferula gummosa*) polysaccharide as a natural polymer to improve dry strength properties of recycled papers obtained from old corrugated cartons. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 23(4): 345-353.
 - Janzadeh, H., Hedjazi, S., Yousefi, H., Mahdavi, S. and Abdolkhani, A., 2014. The effect of using cellulose nanofibers and cationic starch on the properties of soda-AQ pulp from rice straw. *Journal of Forest and Wood Products*, 67(1): 105-117.
 - Karademur, A., 2002. Quantitative determination of AKD retention in paper made on a pilot paper machine. *Turkish Journal of Agriculture and forestry*, 26: 253-260.
 - Khosravani, A. and Rahmaninia, M., 2012. Paper recycling, an old but still effective solution. *Lignocellulose Journal*, 1(3): 164-165.
 - Lindstrom, T. and Eklund, D., 1991. Water Penetration

را اندکی افزایش داده است. بطورکلی، با توجه به نتایج امیدوارکننده این پژوهش و نیز تلاش‌های اخیر کاغذسازان در جهت استفاده از آهارهای متناسب با شرایط pH خنثی تا قلیایی، به‌کارگیری آهاردهنده AKD برای تهیه کاغذهای مقاوم به جذب آب از الیاف بازیافتی مورد مطالعه پیشنهاد می‌گردد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند تا از مسئولان و مدیران محترم شرکت صنایع خمیرکاغذ و کاغذ اترک اصفهان به‌دلیل فراهم‌سازی مقدمات در تهیه نمونه‌های خمیرکاغذ و برخی مواد شیمیایی برای انجام این تحقیق سپاسگزاری نمایند.

منابع مورد استفاده

- Ahmad, S., Sharma, R., Raj, K., Mediratta, R., Prasad, K. and Ashok, K., 2007. Alkaline Sizing (AKD) With GCC Filler: Our Experience. *TAPPI Journal*, 19(4): 123-127.
- Arcudi, F., Cavallaro, G., Lazzara, G., Massaro, M., Milioto, S., Noto, R. and Riela, S., 2014. Selective functionalization of halloysite cavity by click reaction: structured filler for enhancing mechanical properties of bionanocomposite films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(27): 15095-15101.
- Avitsland, G.A. and Wagberg, L., 2005. Flow resistance of wet and dry sheets used for preparation of liquid packaging board, *Nordic pulp and paper research journal*, 20(3): 345-353.
- Avitsland, G.A., Sterner, M., Wagberg, L. and Odberg, L., 2006. AKD sizing of TCF and ECF bleached Birch pulp characterized by peroxide edge wicking index. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 21(2): 237-244.
- Bildik, A.E., Hubbe, M.A. and Gurbooy, K.B., 2016. Alkyl Ketene Dimer (AKD) Sizing Treatment and Charge Interactions in Recycled Paper. *Appita Journal*, 69(4):331-338.
- Ellis, R.L. and Sendlacheck, K.M., 1993. Recycled versus virgin-fiber characteristics: A comparison in Secondary Fiber Recycling. R. J. Spangenberg (Ed.). TAPPI Press, Atlanta, Georgia, 619p.
- Elyasi, Bakhtyari, S., Jalali Torshizi, H. and Resalati, H., 2016. Alkyl Ketene Dimer (AKD) Sizing of

- Tosunov, R., 2008. Influence of the Alkyl Ketene Dimmer (AKD) sizing on the furnish behavior and paper properties. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43(4): 388-393.
- Wen, Q., Guo, F., Yang, F. and Guo, Z., 2017. Green fabrication of coloured superhydrophobic paper from native cotton cellulose. *Journal of Colloid and Interface Science*, 497: 284-289.
 - Wen, Z.G., Xu, C. and Zhang, X.Y., 2015. Integrated control of emission reductions, energy saving, and cost-benefit using a multi-objective optimization technique in the pulp and paper industry, *Environ. Sci. Technol.* 49: 3636-3643.
 - Zhang, M., Hao, N., Song, S., Wang, J., Wu, Y. and Li, L., 2014. Investigation of the mixed refining of a novel fly ash-based calcium Silicate filler with fiber. *BioResources*, 9(3): 5175-5183.
 - Zou, Y., Hsieh, J.S., Wang, T.S., Mehnert, E. and Kokoszka, J., 2004. The mechanism of premixing rosin sizes for neutral-alkaline papermaking. *Tappi Journal*, 3(9): 16-18.
 - and Internal Sizing. Chapter VIII in *Paper Chemistry: an Introduction*, DT Paper Science Publication, 305: 192-222.
 - Najjian, F., Resalati, H., Rudi, H., Jalali-Torshizi, H. and Pirmoradian, K., 2017. Effect of alum-cationic rosin consumption level on the properties of papers made from recycled white sheets trimmings. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 32(2): 238-250.
 - Rudi, H.R., Borhani, A. and Hamzeh, Y., 2016. Effect of modified layering treatment on the properties of papers made from recycled fibers. *Journal of Wood & Forest Science and Technology*, 23 (3): 107-124.
 - Seppanen, R., 2007. On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA to surface chemistry, wettability and friction. Dissertation. KTH, Royal Institute of Technology. Stockholm. Sweden.
 - Si, Y. and Guo, Z., 2016. Eco-friendly functionalized superhydrophobic recycled paper with enhanced flame-retardancy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 477: 74-82.
 - Todorova, D., Bencheva, S., Todorova, K. and

Effect of alkyl ketene dimers (AKD) sizing on the properties of pulp and paper made from recycled fibers

Z. Taheri¹, H. Rudi^{2*}, H. Jalali-Torshizi³ and R. Shidpoor⁴

1- M.Sc. Student, Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

2*-Corresponding author, Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran, E-mail: h_rudi@sbu.ac.ir

3- Assistant Prof., Department of Biorefinery engineering, Faculty of New Technologies and Energy Engineering, Shahid Beheshti University, Zirab, Mazandaran, Iran

4- Assistant Prof., Department of Materials Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

Received: Oct., 2018

Accepted: Feb., 2019

Abstract

Nowadays, the barrier property against water uptake of different packaging papers which are mostly prepared using recycled fibers is of high important for paper manufacturers. In current study, the effect of AKD sizing agent has been examined on the properties of papers made from recycled fibers of Atrak pulp and paper industries. Sizing of pulp suspension using AKD was conducted at levels of 0, 0.5, 1 and 1.5% based on oven dry (OD) of pulp in neutral pH (≈ 7), according to the TAPPI standard methods. Then, handsheets with basis weight of about 60 ± 3 g/m² were prepared and the Cobb test (60 second) and different characteristics were evaluated. According to the statistical analysis of the results, up to 1 % AKD consumption added based on OD pulp exhibited optimum level in internal sizing of these recycled fibers. In such AKD level, water uptake of size-free papers which was measured at 174 ± 7.4 g/m², was decreased to the value of about 24 ± 1.7 g/m² in AKD-treated papers. Furthermore, contact angle of water droplet on the paper surface increased from 35.2° to 109.1° . Applying 1 % of AKD, paper tensile index increased to 33.2 ± 1.01 N.m/g by 2.4 unit compared to the base paper. Apparently, such phenomena can be attributed to the AKD potential in creating hydrogen bonds which concurrent to the development of paper water repellency, resulted in improving bonding-ability of paper network. Additionally, AKD treatment led to meaningful increase of paper opacity. This can also be attributed to the increased filler retention in the fibers network, which influences the development of light scattering from the paper surface.

Key words : AKD, recycled fibers, pulp, tensile index, contact angle.