

فصلنامه علمی - پژوهشی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد 29، شماره 1، صفحه 170-181، (1393)

تأثیر پلی‌الکترولیت در زهکشی و مقاومت‌های خمیر کاغذ سوده آنتراکینون کلش برنج

هادی حسن‌جان‌زاده^{1*}، سحاب حجازی² و سعید مهدوی³

- * نویسنده مسئول، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران
پست الکترونیک: h.hasanzadeh65@yahoo.com
- استادیار، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تهران
- استادیار، بخش تحقیقات علوم چوب و فراورده‌های آن، عضو هیئت علمی موسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، تهران

تاریخ پذیرش: اسفند 1392

تاریخ دریافت: شهریور 1392

چکیده

در این تحقیق، کلش برنج به‌عنوان ماده‌ای فراوان و ارزان قیمت برای تولید خمیر کاغذ با روش سوده آنتراکینون انتخاب شد. برای بهبود مقاومت‌های این خمیر کاغذ، از نانوالیاف سلولزی کلش برنج، نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی استفاده شد. اختلاط نانوالیاف با سوسپانسیون خمیر کاغذ کاتیونی شده در سه سطح 2، 5 و 10 درصد و در مدت زمان 5 دقیقه انجام شد. برای تثبیت نانوالیاف سلولزی از نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی به ترتیب با مقدار ثابت 1/5 و 0/2 درصد وزن خشک خمیر کاغذ استفاده شد. نتایج نشان داد که مدت زمان زهکشی آب سوسپانسیون و مقاومت‌های کاغذ با توجه به مقادیر نانوالیاف اضافه شده به همراه نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی، به طور خطی تغییر کرده است. با افزودن 10 درصد نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ کاتیونی شده با پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی، شاخص مقاومت‌کششی و ترک‌شدن کاغذ به ترتیب 18/66 و 18/12 درصد افزایش یافته است. همین شاخص‌ها در خمیر کاغذ کاتیونی شده با نشاسته کاتیونی، در بیشترین سطح افزودن نانوالیاف سلولزی (10 درصد) به ترتیب 19/35 و 19/24 درصد بهبود یافته است. نتایج کلی، حاکی از تأثیر مثبت نانوالیاف سلولزی در بهبود مقاومت‌های خمیر کاغذ بدون پالایش و پالایش شده کلش برنج می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوالیاف سلولزی، پلی‌الکترولیت، مقاومت خمیر کاغذ، زمان زهکشی.

مقدمه

از طریق روش‌های مرسوم مثل پالایش و استفاده از افزودنی‌های شیمیایی پایانه تر همانند نشاسته کاتیونی، به مقاومت پایه کاغذ دست یابند (Lindtrom & Floren, 1994; Formento et al., 1984). پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی از جمله افزودنی‌های رایج در پایانه تر کاغذسازی¹

امروزه علاقه‌مندی به سمت استفاده از عوامل بهبوددهنده مقاومت خشک کاغذ برای ارتقای مقاومت‌های الیاف ضعیف مثل الیاف بازیافتی افزایش یافته و همواره برای رسیدن به بیشترین مقاومت نسبت به جرم پایه کاغذ تلاش می‌شود. کاغذسازان اغلب می‌توانند

کاغذ خواهند شد (Retulainen *et al.*, 1996). یکی از ویژگی‌های نانوالیاف سلولزی سطح ویژه بالا و یکنواخت‌تر بودن آن می‌باشد که با افزودن به سوسپانسیون موجب افزایش پیوند بین الیاف و افزایش خواص مکانیکی کاغذ و شکل‌گیری بهتر خمیر و کاغذ خواهد شد (Gregory, 1989). در صنعت کاغذسازی فرایند آگیری از سوسپانسیون خمیر کاغذ به دلیل داشتن رابطه مستقیم با بازده ماشین کاغذ همیشه به‌عنوان یک پارامتر مهم مطرح می‌باشد. اگرچه نانوالیاف سلولزی توانایی افزایش مقاومت مکانیکی خمیر کاغذ را دارا می‌باشد اما به طور کلی کاغذسازان به دنبال فرایندی هستند که خواص مکانیکی و فیزیکی کاغذ بدون اینکه شرایط آگیری آن بدتر شود، بهبود یابد. بنابراین، ایجاد یک رابطه قابل قبول بین زهکشی و افزایش مقاومت خمیر کاغذ بسیار مهم می‌باشد. در این تحقیق، از نانوالیاف سلولزی به‌همراه پلی‌الکترولیت‌های کاتیونی همانند نشاسته و پلی‌آکریل‌آمید به‌عنوان عامل تقویت‌کننده مقاومت مکانیکی خمیر کاغذ استفاده شد و اثر آنها بر زهکشی سوسپانسیون خمیر کاغذ مورد بررسی قرار گرفت.

Henriksson و همکاران (2008) آزمون مقاومت‌کشی نمونه‌های نانو کاغذ ساخته شده با ابعاد 40 میلی‌متر طول، 5 میلی‌متر عرض و 60 تا 80 میکرومتر ضخامت از خمیر حل‌شونده سوزنی‌برگان را با سرعت بارگذاری 4 میلی‌متر بر دقیقه انجام دادند. مقاومت‌کشی این نانو کاغذ 214 مگاپاسگال گزارش شد که از مقاومت‌کشی چدن (130 مگا پاسگال) و کاغذ معمولی (کمتر از 1 مگا پاسگال) بیشتر است و در حد مقاومت‌کشی فولاد (250 مگا پاسگال) است. درجه

محسوب می‌شود. استفاده از این زرین مقاومت خشک در اواخر سال 1950 توسعه یافت (Swift, 1957). در ابتدا از لحاظ کاربردی پلی‌آکریل‌آمید با جرم مولکولی بالا نسبت به پلی‌آکریل‌آمید با جرم مولکولی پایین برتری داشته است اما با مصرف در سیستم پایانه تر با وجود قابلیت آگیری بیشتر، به دلیل ایجاد دلمه‌های بیش از حد باعث شکل‌گیری نامطلوب ورق کاغذ و در نتیجه ورقه ضعیف‌تر نسبت به هنگامی که نشاسته کاتیونی اضافه می‌شد، می‌گردید (Linke, 1962). در اوایل سال 1940 فناوری افزودن پلیمرهای مثبت و منفی در ساخت کاغذ شناخته شد که با این روش می‌توان پلی‌الکترولیت بیشتری را بر روی سطح الیاف ماندگار کرد. امروزه استفاده از نانوالیاف سلولزی با ماهیت آنیونی در صنایع مختلف مورد توجه خاصی قرار گرفته است (Wagberg, 1987). الیاف سلولزی به دلیل منشأ بیولوژیکی، ساختار منحصر به فردی دارد. آنها از اجتماع نانوالیاف با قطر در حدود 2 تا 20 نانومتر و طول بیشتر از چند میکرون تشکیل می‌شوند. قطر یک لیف سلولزی در حد نانومتر می‌باشد که معمولاً به نانو کریستال^۱، ویسکر^۲، نانو ویسکر^۳، میکروفیبریل سلولز، میکروفیبریل متراکم یا نانو فیبر ارجاع داده می‌شود (Eichhorn *et al.*, 2010; Siro & Plackett, 2010). ساختار و خواص مکانیکی کاغذ با مقاومت خود الیاف، درجه پیوند شبکه الیاف و مقاومت پیوندها کنترل می‌شود. در فرایند ساخت کاغذ وقتی الیاف سلولزی آگیری می‌شوند برخورد کلونیدی و پیوندهای مکانیکی نسبت به سطح ذرات افزایش می‌یابد و الیاف به سمت هم کشیده می‌شوند و با ایجاد پیوند هیدروژنی موجب شکل‌گیری

1 -Nano crystal
2 -Whisker
3 -Nano whisker

نیروی کششی، دانسیته و تغییرات طول بالای فیلم‌های ساخته شده از نانوالیاف سلولزی می‌باشد. کاغذ با روکش فیلم نانو سلولزی با جرم پایه 35 g/m^2 دارای شاخص کشش $18 \pm 146 \text{ Nm/g}$ و تغییرات طول $1/6 \pm 8/6\%$ بود. مقاومت فیلم‌های ساخته شده بر روی شکل‌دهنده‌های^۱ متحرک با فیلم‌های ساخته شده بر روی فیلتر ثابت مورد مقایسه قرار گرفتند. استفاده از نانوالیاف سلولزی به‌عنوان لایه سطحی (θ 8٪) براساس وزن خشک کاغذ) مقاومت کاغذ را بطور معنی‌داری افزایش و نفوذپذیری نسبت به هوا را به‌طور چشم‌گیری کاهش داد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که لایه‌های میکروفیبر سلولزی نفوذپذیری کاغذ را به دلیل تشکیل ساختار متراکم کاهش داده و مانع‌شوندگی بسیار بالایی را ایجاد می‌کند.

Lvov و همکاران (2006) در تحقیقی با عنوان پوشش‌دهی لایه به لایه نانو ذرات بر روی الیاف فرایندی جهت بهبود خواص کاغذ اظهار داشتند که با لایه نشانی پلی‌الکترولیت‌ها پلی‌آلیل‌آمین هیدروکلراید^۲ (PAH)، پلی‌دی‌متیل‌دی‌آلیل‌آمونیم کلراید^۳ (PDADMAC)، پلی‌اتیلن‌ایمین^۴ (PEI) و پلی‌استایرن سولفونات^۵ (PSS) می‌توان مقادیر بیشتری از پرکننده‌ها و نانو ذرات سیلیس را بر روی الیاف سلولزی ماندگار کرد. همچنین با انجام همین فرایند بر روی کاغذ برگشتی^۶ با ابعاد حدود 0/2 میلی‌متر که اغلب تولید نرمة‌ها و خرده‌های الیاف می‌کنند، خمیر کاغذی حاصل می‌شود که در صورت اختلاط تا 40 درصد از آن با خمیر کاغذ بکر، می‌توان کاغذهایی تهیه کرد

بسپارش نانوالیاف با مقاومت کششی نانو کاغذ همبستگی بالایی را نشان داد. مقاومت مکانیکی این نانو کاغذ نه تنها ناشی از روش تولید آن است (ایجاد صدمه کمتر به نانو سلولز) بلکه به نحوه‌ی شبکه‌ای شدن آن نیز ارتباط دارد. Yousefi و همکاران (2011) اثر نانوفیبر سلولزی بر مقاومت مکانیکی کاغذ ساخته شده از ساقه کلزا را مورد بررسی قرار دادند. محدوده قطر میکروالیاف 60 تا 10 میکرومتر (میانگین 26 ± 9 میکرومتر) می‌باشد. میکروالیاف‌ها در نتیجه تنش برشی و فشاری در بین سنگ‌های آسیاب به نانوالیاف و تا قطر 5 تا 80 نانومتر کوچک شدند (میانگین 32 ± 10 نانومتر). در این بررسی، نه تنها قطر الیاف کاهش قابل ملاحظه‌ای داشت، بلکه توزیع قطر نیز همگن‌تر شد. مقدار تنش حداکثر (σ_{max})، مدول الاستیسیته (E) و کرنش حداکثر (ϵ_{max}) نانو کاغذ به ترتیب 114 MPa، 13/6 GPa و 5/7 درصد گزارش شد که این مقادیر به ترتیب 990 540 و 335 درصد بالاتر از میکروکاغذ می‌باشد. میکروفیبرها دارای نقص زیادی همانند فضاهای خالی بین الیاف هستند. این نقص باعث تمرکز نیرو هنگام اعمال نیروی کششی می‌شود که نتیجه آن ضعف در خواص مکانیکی کاغذ است. پالایش تا حدودی باعث کاهش تعداد نقاط ضعیف می‌شود. علاوه بر این، کاهش قطر فیبر به ابعاد نانومتری ناحیه سطح ویژه، مقدار پیوند هیدروژنی و درگیری الیاف با یکدیگر افزایش می‌یابد. بنابراین در نانو کاغذ، ساختاری منحصر به فرد با خصوصیات مکانیکی مناسبی نسبت به میکروکاغذ ایجاد می‌شود.

Syverud و Stenius (2009) فیلم نانوالیاف سلولزی

را برای ایجاد یک لایه سطحی روی کاغذ با استفاده از فیلترهای پلی‌آمیدی تهیه کردند. آزمایش‌ها نشان‌دهنده^۴

1- Former
2- Poly-allylamine hydrochloride
3- Polydimethyl diallylammonium chloride
4 -poly-ethylenimine
5 polystyrene sulfonate
6 Broke paper

به سوسپانسیون خمیرکاغذ پالایش شده اضافه شد و بعد از مدت زمان اختلاط 5 دقیقه آبیگری گردید.

نشاسته کاتیونی

در نشاسته کاتیونی اصلاح شده که از شرکت Lyckeby Amylex جمهوری چک تهیه شد، از آمونیوم نوع چهارم استفاده شده بود. نشاسته به مدت 20 دقیقه تا دمای 90 درجه سانتیگراد با غلظت 1/8٪ آماده سازی شد و در طول آزمایش در یخچال نگهداری شد و تا مدت حداکثر 24 ساعت مورد استفاده قرار گرفت. این نشاسته کاتیونی به مقدار ثابت 1/5 درصد وزن خشک خمیرکاغذ و با زمان اختلاط 15 دقیقه برای همه تیمارها استفاده شد.

پلی آکریل آمید کاتیونی

پلی آکریل آمید کاتیونی با جرم مولکولی بالا از شرکت GIG تهیه شد و به منظور دلمه کردن نرمه ها و افزایش میزان آبیگری، به مقدار 0/2 درصد بر مبنای وزن خشک به خمیرکاغذ اضافه شد.

ترکیب نانوالیاف سلولزی با نشاسته کاتیونی

نانوالیاف سلولزی بعد از کاتیونی کردن سوسپانسیون خمیرکاغذ با نشاسته کاتیونی (1/5 درصد براساس وزن خشک خمیرکاغذ) در سه سطح 2، 5 و 10 درصد براساس وزن خشک خمیرکاغذ اضافه گردید و پس از زمان اختلاط 5 دقیقه کاغذ دست ساز ساخته شد.

ترکیب نانوالیاف سلولزی و پلی آکریل آمید کاتیونی

مقدار مصرف پلی آکریل آمید کاتیونی در این تحقیق ثابت (0/2 درصد براساس وزن خشک خمیر کاغذ) در نظر گرفته شده است. بعد از مرحله کاتیونی کردن با پلی آکریل آمید

که مقاومت های کششی آن هنوز از کاغذ نمونه شاهد بیشتر باشد. آنها با اختلاط این خمیرکاغذ با خمیرکاغذ بکر به مقدار 10، 20، 30 و 40 درصد شاخص مقاومت کششی آن را به ترتیب 53/2، 45/5، 43/3 و 39/6 نیوتن متر بر گرم گزارش کردند که در مقایسه با شاخص کششی شاهد (35 N.m/g) بیشتر می باشد. علت این امر، جاذبه الکترواستاتیکی بین ذرات کاتیونی و آنیونی لایه نشانی شده بر روی سطح الیاف سلولزی بیان شده است.

مواد و روش ها

تهیه خمیرکاغذ از کلش برنج

کلش برنج از مزارع شهرستان بابل با پخت سوخته آنتراکینون و شرایط زیر به خمیر سلولزی تبدیل شد. دمای پخت در 160 درجه سانتیگراد و نسبت مایع پخت به کلش برنج 4 به 1 ثابت در نظر گرفته شد. عوامل متغیر پخت شامل 4 سطح قلیا (12، 14، 16 و 18 درصد) و سه سطح زمان (30، 45 و 60 دقیقه) بود. در پایان، شرایط بهینه پخت براساس عدد کاپا، قلیائیت 14 درصد و زمان پخت 45 دقیقه انتخاب شد.

پالایش خمیرکاغذ

پالایش خمیرکاغذ به وسیله دستگاه PFI mill و طبق استاندارد TAPPI شماره 85-om-227 با تعداد دور 3050 برای رسیدن به درجه روانی حدود 300ml.CSF انجام شد.

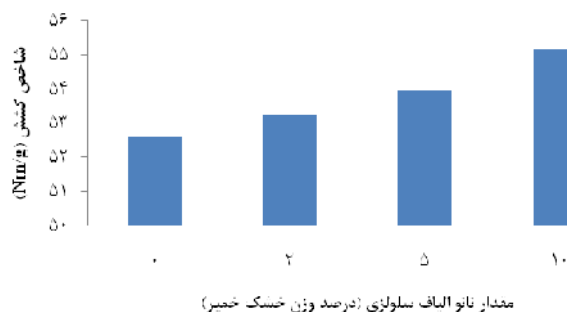
افزودن نانوالیاف سلولزی به خمیرکاغذ

نانوالیاف سلولزی تهیه شده از کلش برنج در سه سطح 2، 5 و 10 درصد بر مبنای وزن خشک خمیرکاغذ

شکل 1 و 2 تغییرات شاخص مقاومت کششی و ترکیب خمیر کاغذ پالایش شده و نشده را نشان می‌دهد. با افزودن نانوالیاف سلولزی به خمیر کاغذ پالایش شده، مقاومت کششی در مقایسه با نمونه پالایش نشده افزایش بیشتری یافته است. برای خمیر کاغذ پالایش نشده با اضافه کردن نانوالیاف سلولزی در سه سطح 2، 5 و 10 درصد به ترتیب از 52/62 Nm/g برای شاهد به 53/25، 53/94 و 55/13 Nm/g افزایش یافته است. برای خمیر کاغذ پالایش شده با افزودن نانوالیاف سلولزی در سه سطح 2، 5 و 10 درصد شاخص کشش به ترتیب از 73/12 Nm/g برای شاهد به 75/92، 76/93 و 78/4 Nm/g بهبود شاخص کشش حاصل شده است.

سایر خصوصیات خمیر کاغذ از جمله دانسیته، تنش، کرنش و غیره به طور خلاصه در جدول 1 نشان داده شده است. نتایج تجزیه واریانس بعد از افزودن نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ در جدول 2 خلاصه شده است.

بدون پالایش



کاتیونی، نانوالیاف سلولزی در سه سطح 2، 5 و 10 درصد با زمان اختلاط 5 دقیقه برای همه تیمارها انجام شده است.

ساخت کاغذ دست‌ساز

با استفاده از استاندارد TAPPI مطابق با آیین‌نامه 88-205 om، کاغذ دست‌ساز آزمایشگاهی ساخته شد. عوامل متغیر شامل نوع پلیمر کاتیونی (نشاسته یا پلی‌آکریل‌آمید) و مقدار افزودن نانوالیاف سلولزی (در سه سطح 2، 5 و 10 درصد) بر حسب وزن خشک خمیر کاغذ به سوسپانسیون خمیر کاغذ بود.

زمان زهکشی

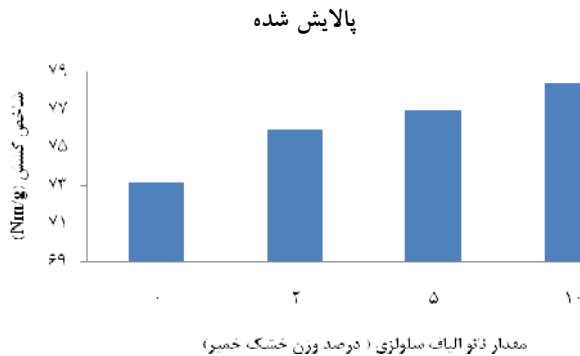
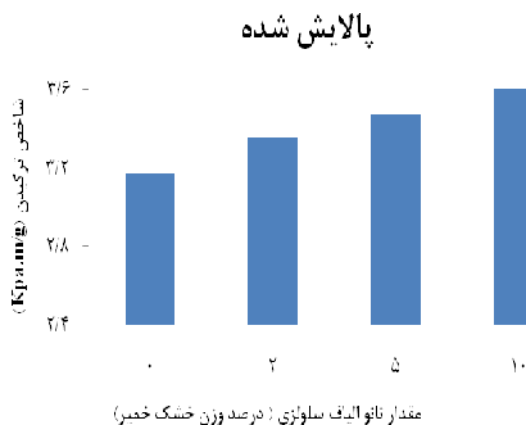
با انجام تیمارهای مورد نظر، همزمان با باز کردن دریچه دستگاه اندازه‌گیری درجه‌روانی (CSF)، زمان زهکشی آب از سوسپانسیون خمیر کاغذ با استفاده از یک زمان‌سنج ثبت گردید. این آزمون برای نمونه شاهد (بدون نانوالیاف سلولزی، نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) نیز به طور مشابه انجام شد و مورد مقایسه قرار گرفت.

آزمون مقاومت‌های مکانیکی

نمونه‌های آزمونی با طول 100 میلی‌متر و عرض 15 میلی‌متر با استفاده از دستگاه کشش نوع افقی ساخت شرکت Frank-Pti کشور آلمان مطابق با استاندارد 2 ISO1924 انجام شد. آزمون مقاومت به ترکیب مطابق با استاندارد TAPPI آیین‌نامه T 494om-01 نیز با دستگاه ساخت همین شرکت انجام شد.

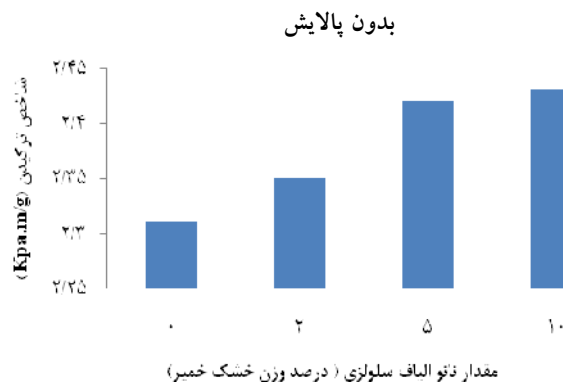
نتایج

نانوالیاف سلولزی



شکل 1- اثر نانو الیاف سلولزی بر شاخص مقاومت کششی خمیر کاغذ پالایش شده و نشده

پالایش شده



شکل 2 - اثر نانو الیاف سلولزی بر شاخص ترکیب کاغذ پالایش شده و نشده

جدول 1- اثر نانوالیاف سلولزی بر خصوصیات خمیر کاغذ سودا آنتراکینون پالایش شده و نشده

| دانسیتته (Kg/m ³) | زمان زهکشی (ثانیه) | تنش حداکثر (Mpa) | درصد کرنش شکست | شاخص ترکیب (Kpa.m ² /g) | درصد نانو | خمیر کاغذ |
|-------------------------------|--------------------|------------------|----------------|------------------------------------|-----------|-------------|
| 550 | 6/37 | 28/94 | 2/83 | 2/31 | 0 | بدون پالایش |
| 585/71 | 7/12 | 31/19 | 3 | 2/35 | 2 | |
| 604/76 | 8/23 | 32/62 | 3/16 | 2/42 | 5 | |
| 630 | 8 | 34/73 | 3/24 | 2/43 | 10 | |
| 666/66 | 18/52 | 48/74 | 3/51 | 3/17 | 0 | پالایش شده |
| 750 | 21/2 | 56/94 | 3/7 | 3/35 | 2 | |
| 750 | 25 | 57/7 | 3/67 | 3/47 | 5 | |
| 806/66 | 30 | 63/24 | 3/82 | 3/62 | 10 | |

نشاسته کاتیونی

بعد از افزودن نشاسته کاتیونی به سوسپانسیون خمیرکاغذ پالایش شده، شاخص مقاومت کششی از 73/12 به 76/24 Nm/g و شاخص ترکیدن از 3/17 به 3/28 Kpa.m²/g افزایش یافته است. با افزودن نشاسته کاتیونی زمان زهکشی آب خمیرکاغذ از 18/52 به 20/2 ثانیه افزایش یافته است.

پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی

پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی با جرم مولکولی بالا به مقدار ثابت 0/2 درصد به سوسپانسیون خمیرکاغذ اضافه گردید که در آن شاخص کشش از 73/12 به 70/92 Nm/g و زمان زهکشی از 18/52 به 13/54 ثانیه کاهش و شاخص ترکیدن از 3/17 به 3/2 Kpa.m²/g افزایش نشان داده است.

جدول 2 جدول تجزیه واریانس خمیرکاغذ کاتیونی نشده

| معنی داری | F | میانگین مربعات | درجه آزادی | مجموع مربعات | متغیر وابسته | متغیر | نمونه |
|-----------|--------|-----------------|------------|------------------------------------|--------------|-------|-------------|
| n.s.0/071 | 3/467 | 3/467 1 | 3 8 | بین گروه 10/4 درون گروه 8 | کشش | | |
| n.s.0/446 | 0/987 | 0/01 0/01 | 3 8 | بین گروه 0/03 درون گروه 0/08 | ترکیدن | نانو | بدون پالایش |
| **00/00 | 218/46 | 2/185 0/01 | 3 8 | بین گروه 6/554 درون گروه 0/08 | زهکشی | | |
| **0/001 | 14/891 | 14/891 1 | 3 8 | بین گروه 44/674 درون گروه 8 | کشش | | |
| *0/015 | 6/548 | 0/049 0/008 | 3 8 | بین گروه 0/148 درون گروه 0/06 | ترکیدن | نانو | پالایش شده |
| **00/00 | 84/397 | 70/331 0/833 | 3 8 | بین گروه 210/99 درون گروه 6/667 | زهکشی | | |

**معنی دار با احتمال 99٪ *معنی دار با احتمال 95٪ n.s. معنی دار نیست

از 73/12 به ترتیب به 83/92، 79/67 و 87/27 Nm/g افزایش یافت. سایر ویژگی‌های خمیرکاغذ پالایش شده سوفا آنتراکینون در جدول 3 خلاصه شده است. تجزیه واریانس داده‌ها نیز در جدول 4 قابل مشاهده می‌باشد.

افزودن نانوالیاف سلولزی به خمیرکاغذ کاتیونی شده با نشاسته کاتیونی

نشاسته کاتیونی به مقدار 1/5 درصد به سوسپانسیون خمیرکاغذ پالایش شده اضافه شد و بعد نانوالیاف سلولزی در سه سطح 2، 5 و 10 درصد اضافه گردید که

جدول 3 اثر نانوالیاف سلولزی همراه با نشاسته کاتیونی بر خصوصیات خمیر کاغذ پالایش شده

| درصد نانو | شاخص ترکیدن (Kpa.m ² /g) | درصد کرنش شکست | تنش حداکثر (Mpa) | زمان زهکشی (ثانیه) | دانسیته (Kg/m ³) |
|-----------|--|-------------------|---------------------|--------------------|------------------------------|
| 2 | 3/34 | 3/83 | 55/77 | 20/8 | 700 |
| 5 | 3/53 | 4/37 | 61/36 | 26/54 | 731/25 |
| 10 | 3/78 | 4/3 | 70/98 | 33 | 813/33 |

جدول 4 جدول تجزیه واریانس خمیر کاغذ کاتیونی شده با نشاسته کاتیونی

| نمونه | متغیر | متغیر وابسته | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | F | معنی داری |
|---------------------|-------|--------------|------------------|------------|----------------|---------|-----------|
| خمیر کاتیونی شده | نانو | ترکیدن | بین گروه 335/107 | 3 | 111/702 | 111/702 | **0/00 |
| | | | درون گروه 8 | 8 | 1 | | |
| خمیر کاتیونی شده | نانو | ترکیدن | بین گروه 0/617 | 3 | 0/206 | 27/336 | **0/00 |
| | | | درون گروه 0/06 | 8 | 0/08 | | |
| خمیر کاتیونی شده | نانو | زهکشی | بین گروه 379/12 | 3 | 126/373 | 131/591 | **00/00 |
| | | | درون گروه 7/683 | 8 | 0/96 | | |

** معنی دار با احتمال 99٪

نانوالیاف سلولزی شاخص کشش از 70/92 به ترتیب به 74/34، 80/62 و 84/16 Nm/g بهبود یافته است. سایر خصوصیات مقاومتی و فیزیکی در جدول 5 آورده شده است.

ترکیب نانوالیاف سلولزی و پلی آکریل آمید کاتیونی پلی آکریل آمید کاتیونی به مقدار 0/2 درصد بعد از اختلاط کامل با سوسپانسیون نانوالیاف سلولزی (در سه سطح) به سوسپانسیون اضافه شده است. بعد از افزودن

جدول 5 اثر نانوالیاف سلولزی همراه با پلی آکریل آمید کاتیونی بر خصوصیات خمیر کاغذ پالایش شده

| نانو درصد | شاخص ترکیدن (Kpa.m ² /g) | درصد کرنش شکست | زمان زهکشی (ثانیه) | دانسیته (Kg/m ³) |
|-----------|--|----------------|--------------------|------------------------------|
| 2 | 3/37 | 3/57 | 16/34 | 780 |
| 5 | 3/51 | 3/62 | 21/15 | 756/25 |
| 10 | 3/6 | 3/25 | 25/15 | 812/5 |

جدول 6 جدول تجزیه واریانس خمیر کاغذ کاتیونی شده با پلی آکریل آمید کاتیونی

| نمونه | متغیر | متغیر وابسته | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | F | معنی داری |
|-------|-------|--------------|--------------|------------|----------------|---|-----------|
|-------|-------|--------------|--------------|------------|----------------|---|-----------|

| | | | | | | | |
|---------|---------|---------|---|----------------|--------|------|-----------------------|
| **0/00 | 107/372 | 107/372 | 3 | 322/115 | کشش | | |
| | | 1 | 8 | درون گروه 8 | | | |
| **0/006 | 9/14 | 0/091 | 3 | 0/274 | ترکیدن | نانو | خمیر کاغذ کاتیونی شده |
| | | 0/01 | 8 | درون گروه 0/08 | | | |
| **00/00 | 79/324 | 79/324 | 3 | 237/972 | زهکشی | | |
| | | 1 | 8 | درون گروه 8 | | | |

** معنی دار با احتمال 99٪

بحث

اثر نانوالیاف سلولزی بر مقاومت مکانیکی خمیر کاغذ

نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ پالایش شده و پالایش نشده بدون کاتیونی اضافه شده است. مقایسه مقاومت‌های دو نوع خمیر کاغذ نشان می‌دهد که خمیر کاغذ پالایش شده، نانوالیاف سلولزی بیشتری را به هنگام آبیگری در شبکه خود حفظ می‌کند که این امر موجب افزایش تعداد پیوند و افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود. نرمه‌های الیاف نسبت به الیاف بدون نرمه به علت سطح ویژه بسیار بیشتر تا 80 برابر پلی‌الکترولیت جذب می‌کنند (Wagberg and Bjorklund 1993). شکل 1 و 2 نشان می‌دهد که با انجام پالایش و تولید نرمه و با کوچک‌تر شدن فضای خالی بین شبکه الیاف، مقدار جذب و ماندگاری نانوالیاف سلولزی افزایش و تعداد پیوند هیدروژنی بیشتر شده و مقاومت‌های کاغذ بهبود یافته است (جدول 1).

اثر نانوالیاف سلولزی بر مقاومت مکانیکی خمیر کاغذ کاتیونی شده

بین مقاومت کششی کاغذ و مدت زمان آبیگری خمیر کاغذ یک رابطه خطی دیده شد، به طوری که هر

دوی این خصوصیات به طور خطی با افزایش مقدار نانوالیاف سلولزی افزایش می‌یابد. اثرات متفاوت نانوالیاف سلولزی همراه با نشاسته بر روی آبیگری و مقاومت‌های کاغذ مورد مطالعه قرار گرفت و مقادیر بدست آمده در جدول 3 خلاصه شده است. مقدار بهینه نانوالیاف سلولزی با توجه به افزایش شاخص مقاومتی و زمان آبیگری مشخص شده است. با افزودن 24mg/g (2 درصد) نانوالیاف سلولزی بر حسب وزن خشک خمیر کاغذ به نمونه شاهد، شاخص مقاومت کشش 7/46 درصد، با اضافه کردن 60 mg/g (5 درصد) نانوالیاف 14/35 درصد و در نهایت با افزودن 120 mg/g (10 درصد) نانوالیاف سلولزی به سوسپانسیون خمیر کاغذ، 17 درصد افزایش شاخص مقاومت کششی نسبت به خمیر کاغذ بدون نانوالیاف سلولزی مشاهده شده است. مطابق با نتایج به دست آمده در این تحقیق و با در نظر گرفتن زهکشی خمیر کاغذ مقدار بهینه مصرف نانوالیاف سلولزی را 24 mg/g بر حسب وزن خشک خمیر (w/w) می‌توان معرفی کرد. در این مقدار 7/26 درصد افزایش شاخص مقاومت کششی ایجاد شده است، اما با افزایش 2/5 (150 درصدی) برابر مقدار نانوالیاف سلولزی شاخص مقاومت کشش 1/07 برابر (7/05 درصد) و با افزودن

سلولزی، نوع پلی‌الکترولیت و شرایط فیزیکی شیمیایی بستگی دارد. ذرات نانوالیاف سلولزی با استفاده از نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی در ماتریس الیاف نگه داشته شدند و همچنین مسیر مورد نیاز برای جریان آب را طولانی‌تر می‌کردند. پیش از این Salmi (2009) پیشنهاد داده بود که نانوالیاف سلولزی قابلیت ایجاد نانو شبکه در داخل الیاف ماکروسکوپی را دارد. Retulainen و همکاران (2002) پیشنهاد داده بودند که افزودن نشاسته کاتیونی و نرمه‌ها مکانیزم‌های مکمل تقویت پیوند الیاف می‌باشند، به‌خصوص اگر نشاسته کاتیونی قبل از نرمه‌ها به بخش الیاف بلند جدا شده اضافه شوند. آنها بیان کرده‌اند که نرمه‌ها نه تنها قابلیت تقویت‌کنندگی مناطق جانبی پیوندهای الیاف را دارند بلکه اتصالات درون فیبری جدید را نیز تشکیل می‌دهند.

نتیجه‌گیری

با استفاده از پلی‌الکترولیت‌های با ویژگی‌های متفاوت می‌توان سرعت ماشین کاغذ و خصوصیات کاغذ تولیدی را کنترل کرد. همچنین ترکیب پلی‌الکترولیت‌های گوناگون موجب ایجاد ویژگی‌های خاصی می‌شود که یک پلی‌الکترولیت به تنهایی نمی‌تواند ایجاد کند. نانوالیاف سلولزی، پلیمری با کاربرد بسیار وسیع می‌باشد که اخیراً مورد توجه قرار گرفته و با توجه به زیست تخریب‌پذیر بودن، می‌تواند جایگزین مناسبی به‌عنوان پلی‌الکترولیت‌های مصنوعی باشد. با استفاده از مقدار بهینه نانوالیاف سلولزی و ایجاد شرایط بهینه و استفاده از پلی‌الکترولیت مناسب می‌توان حالتی را ایجاد کرد که بدون افزایش قابل توجه در زمان

5 (400 درصد) برابر نانوالیاف سلولزی 1/04 (11/73) درصد) برابر بهبود شاخص مقاومت کشش مشاهده گردید، در صورتی که زمان زهکشی به ترتیب 25/04 درصد و 49 درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش داشته است. اگرچه میزان سرعت آبگیری پیوسته با افزایش نانوالیاف سلولزی افزایش یافته است اما در این غلظت (24mg/g) افزایش قابل توجهی در مقاومت‌های کاغذ بدون کاهش شدید در آبگیری نسبت به نمونه شاهد حاصل شده است. جدول تجزیه واریانس (جدول 4) نشان می‌دهد که استفاده از نانوالیاف در خمیرکاغذ کاتیونی شده با نشاسته کاتیونی برای افزایش مقاومت مکانیکی در سطح 99 درصد معنی‌دار می‌باشد. همچنین با تغییر نوع پلی‌الکترولیت کاتیونی اضافه شده به سوسپانسیون خمیرکاغذ، زهکشی خمیرکاغذ با سرعت بیشتری انجام شد. پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی به مقدار ثابت 0/2 درصد وزن خمیرکاغذ به سوسپانسیون اضافه گردید. این پلی‌الکترولیت به دلیل ایجاد دلمه، باعث می‌شود مسیر حرکت آب به هنگام آبگیری توسط نرمه‌های موجود در سوسپانسیون مسدود نشود و باعث تسریع در آبگیری گردد. نتایج بطور خلاصه در جدول 5 بیان شده است. نتایج تجزیه واریانس (جدول 6) هم نشان می‌دهد که استفاده از نانوالیاف سلولزی در سوسپانسیون کاتیونی شده با پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی اثر معنی‌داری در افزایش مقاومت‌های کاغذ داشته است. اگرچه زمان زهکشی نیز با وجود استفاده از پلی‌آکریل‌آمید معنی‌دار شده است اما نسبت به نشاسته کاتیونی کاهش زمان زهکشی قابل توجهی را نشان می‌دهد. باوجود این مقدار بهینه برای هر سیستم پالایش، خصوصیات نانوالیاف سلولزی، مقدار نانوالیاف

آبگیری، خمیرکاغذی با مقاومت‌های خوب تولید کرد. البته تا به امروز پیشرفت زیادی در صنایع کاغذسازی ایجاد شده است، اما هنوز هم توانمندی‌های پنهانی برای کاغذسازی وجود دارد که ناشناخته مانده است.

منابع مورد استفاده

- Eichhorn, S., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., 2010. Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45(1): 1-33.
- Formevto, J. C., Maximino, M. G., Mina, L. R., Srayha, M. I., and Martinez, M. J., 1994. Cationic Starch in the Wet End: Its Contribution to Interfiber Bonding. *Appita Journal*. 47(4): 305-308.

- Salmi J., 2009. Surface interactions in polyelectrolyte-cellulose systems and their implications for flocculation mechanisms. Ph.D. Thesis. Helsinki University of Technology. 74p.
- Siro, I., and Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose Journal*, 17, 459–494.
- Swift A.M., 1957. Polyacrylamide. A new, synthetic, water-soluble gum *Tappi Journal*, 40(9): 224-227.
- Syverud Kristin., and Stenius Per., 2009. Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose Journal*, 16: 75–85.
- Wagberg L., and Bjorklund M., 1993. Adsorption of cationic potato starch on cellulosic fibres. *Nordic Pulp Paper Res. Journal*. 8(4): 394-399.
- Wagberg L., and Lindstrom T., 1987. Some Fundamental Aspects on Dual- Component Retention Aid Systems. *Nordic Pulp Paper Research Journal*. 2(2): 49-55.
- Yousefi, H., Nishino, T., Faezipour, M., Ebrahimi, G., Shakeri, A., 2011. Direct fabrication of nanocomposite from cellulose microfibrils using ionic liquid-based nanowelding. *Biomacromolecules Journal*, 12, 4080–4085.
- Gregory, J., 1989. Fundamentals of flocculation. *Crit. Rev. Environ. Contr.* 19(3), 185-230.
- Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindstrom, T. and Nishino, T., 2008. Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness. *Biomacromolecules Journal*. 9(6): 1579–1585.
- Lindstrom, T & Filoren, T., 1984. The Effects of Cationic Starch Wet End Addition on the Properties of Clay Filled Papers. *Svenk Pappersitdn*. 87(12): 99-104.
- Linke W. F., 1962, polyacrylamide as a stock additive, *Tappi Journal*, 45(4): 326-333.
- Lvov, M.Y., Grozdits, G. A., Eadula, S., Zheng, Z. and Lu, Z., 2006. Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper. *Nordic pulp and paper Research Journal*. 21(5): 552-557.
- Retulainen E, Niskanen K, Nilsen N., 1998. Fibers and bonds. In: Niskanen K (ed) *Papermaking science and technology*, book 16 paper physics. Fapet Oy, Helsinki, 186pp.
- Retulainen E., Luukko K., Fagerholm K., Pere J., Laine J. and Paulapuro H., 2002. Papermaking quality of fines from different pulps -- the effect of size, shape and chemical composition. *Appita J*. 55(6): 457-467.

The effect of polyelectrolyte on rice straw soda-AQ pulp drainage and of rice straw

H. Hasanjanzadeh, H.^{1*}, Hedjazi, S.² and Mahdavi, S.³

1*- M.Sc., Student, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

Email: h.hasanzadeh65@yahoo.com

2- Assistant Prof., Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran

3- Assistant Prof., Wood Research Division and Forest, Research Institute of Forests and Rangelands, Tehran, Iran

Received: Agu., 2012

Accepted: Feb., 2014

Abstract

In this study, rice straw as an abundant and inexpensive raw material was selected to produce soda - anthraquinone pulp. Nano cellulose fiber from rice straw, cationic starch and cationic ployacrylamide were added to improve the pulp strength. Cationized nano cellulose fibers suspension was mixed with rice straw pulp at three levels (2, 5 and 10 percent) and mixed for five minutes. Starch and polyacrylamide as cationic chemicals were used to stabilize nano fiber cellulose at 1.5% and 0.2% (based on oven dried pulp) respectively. The result showed that there is a linear change between stock drainage time and paper strengths containing nano cellulose fiber. Tensile and burst strength indices were improved at 18.66% and 18.12% respectively by adding 10% of nano cellulose fiber to suspension treated with cationic polyacrylamide. Furthermore, the two indices increased by 19.35% and 19.24% by adding the maximum amount of nano cellulose fiber (10%) to pulp suspension cationized with cationic starch, respectively. The overall results indicated that nano cellulose fiber had a positive significant effect on the refined and unrefined pulp strengths of rice straw.

Key words: Nano cellulose fiber, polyelectrolyte, pulp strength, drainage time