مقاله پژوهشی

نشریه علمی تحقیقات علوم چوب و کاغذ ایران
جلد ۳۷ شماره ۳، صفحه ۲۱۶-۲۰۴ (۱۴۰۱)

شناسه دیجیتال (DOI): 10.22092/ijwpr.2022.356513.1700
شناسه دیجیتال (DOR): 20.1001.1.17350913.1401.37.3.3.2

بررسی تأثیر مستقل و ترکیبی افزودنی‌های مختلف بر خواص کاغذ لاینر و فلوتینگ از OCC

جعفر ابراهیم‌پور کاسمانی[1*]، احمد ثمریها[2] و سعید مهدوی[3]

۱ *- دانشیار، گروه مهندسی چوب و کاغذ، واحد سوادکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، سوادکوه، ایران، پست‌الکترونیک: jafar_kasmani@yahoo.com

۲- استادیار فنی، گروه صنایع چوب، دانشگاه فنی و حرفه‌ای، تهران، ایران

۳- دانشیار، بخش تحقیقات علوم چوب و فراورده‌های آن، مؤسسه تحقیقات جنگل‌ها و مراتع کشور، سازمان تحقیقات، آموزش و ترویج کشاورزی، تهران، ایران

تاریخ دریافت: آبان ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۱

چکیده

این تحقیق با هدف بررسی مقایسه‌ای اثر مجزا و ترکیبی نانولیگنوسلولز، پلی اکریل آمید کاتیونی، نشاسته کاتیونی و الیاف بلند وارداتی در ساخت کاغذ لاینر و فلوتینگ بازیافتی انجام شد. تیمارهای مستقل خمیرکاغذ کارتن کهنه (OCC) با افزودنی‌ها شامل ۱۵ درصد خمیرکاغذ الیاف بلند پالایش شده، ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی، ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی و ۰/۱۵ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی بودند. تیمارهای ترکیبی شامل ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۱/۵ درصد نشاسته و نیز ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی آکریل آمید کاتیونی بودند. از تیمارهای ذکرشده کاغذهای دست‌ساز با گراماژ ۱۲۷ گرم بر مترمربع ساخته شد و در نهایت خواص فیزیکی، مکانیکی و ساختار میکروسکوپی این کاغذها آزمون گردید. نتایج نشان داد با افزودن الیاف بلند وارداتی و نانو الیاف لیگنوسلولزی دانسیته کاغذ دست‌ساز نسبت به شاهد کاهش یافته است. همه افزودنی‌های مختلف به‌صورت مجزا و ترکیبی، موجب افزایش مقاومت کششی و ترکیدن کاغذهای دست‌ساز شد. همچنین مقاومت به پاره‌شدن کاغذهای دست‌ساز به‌جز تیمار ترکیبی نانو و نشاسته کاتیونی نسبت به شاهد افزایش یافت. استفاده از ۶ درصد نانولیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی منجر به بیشترین افزایش در مقاومت‌های له‌شدگی کاغذ دست‌ساز (RCT و CMT) نسبت به شاهد شده است. عکس‌های میکروسکوپ الکترونی حکایت از کاهش نسبی خلل‌وفرج در کاغذهای دست‌ساز تهیه شده از تیمارهای ترکیبی دارد که می‌تواند بر قابلیت آبگیری خمیرکاغذ OCC اثر منفی داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: خمیرکاغذ کارتن کهنه، نشاسته کاتیونی، نانوالیاف لیگنوسلولزی، لاینر، فلوتینگ، ساختار میکروسکوپی، خواص فیزیکی، مقاومت‌های کاغذ.

مقدمه

بازیافت کاغذ رویکردی پایدار و با اهمیت در راستای کاهش نیاز به الیاف بکر سلولزی است که کاهش مصرف انرژی، استفاده از منابع جنگلی و نیز کاهش آلاینده‌های زیست‌محیطی را به‌دنبال دارد. نکته کلیدی در تولید کاغذ به‌ویژه از الیاف بازیافتی، توسعه روش‌هایی برای بهبود اتصال بین الیاف و افزایش ویژگی‌های مقاومتی فراورده تولیدی است، بنابراین با وجود مزایای اقتصادی و زیست‌محیطی کاربرد کاغذهای بازیافتی، بایستی توجه داشت که این نوع الیاف ویژگی‌های کم و بیش متفاوتی

نسبت به الیاف بکر دارند. نگرانی اصلی در بازیافت کاغذ، مقاومت‌های مکانیکی پایین‌تر کاغذ بازیافتی به‌دلیل پدیده استخوانی شدت الیاف طی بازیاف‌های مکرر است. معمولاً خواص خمیرکاغذ حاصل از خمیرکارتن کهنه (OCC) برای ایجاد ورقه‌های با مقاومت مناسب، به‌دلیل این پدیده موجب کاهش میانگین طول الیاف و افزایش مقدار نرمه‌های الیاف می‌شود (Hamzeh *et al.*, 2012). افزودن نانو سلولز فیبریله (Nanofibrilated cellulose)(NFC) به خمیر کاغذهای رنگبری شده اکالیپتوس برای تولید کاغذ چاپ و تحریر، حکایت از امکان کاهش پالایش بدون تأثیر منفی بر ویژگی‌های مکانیکی کاغذ داشته و بهترین نتایج در خمیر کاغذهای اندکی پالایش شده حاصل گردیده است (González *et al.*, 2012). ارزیابی سامانه مرکب نانوسلولز (۱ و ۲ درصد) نشاسته کاتیونی (۱ درصد) در تلفیقی از خمیر کاغذهای بکر سوزنی‌برگ و پهن‌برگ، افزایش چشمگیر مقاومت کششی و نفوذپذیری کمتر هوا را به همراه داشت. همچنین سرعت آبگیری اندکی کاهش و ماندگاری بدون تغییر گزارش شد (Kajanto & Kosonen, 2012).

Pourkarim Dodangeh و همکاران (۲۰۱۶) در بررسی عملکرد سامانه بیوپلیمری نانوالیاف سلولز و کیتوزان بهبود معنی‌داری را در همه مقاومت‌ها، دانسیته کاغذ و همچنین ماندگاری خمیرکاغذ به هنگام شکل‌گیری گزارش کردند. آنان به ویژگی‌های خمیرکاغذ و کاغذ بازیافتی از کارتن‌های کنگره‌ای کهنه اشاره کردند و دریافتند که در حال حاضر صنعت کاغذسازی از عوامل مقاومت خشک تجاری موجود نظیر نشاسته کاتیونی و پلی اکریل آمید برای غلبه بر نقصان مقاومتی استفاده می‌کند. نشاسته کاتیونی متداول‌ترین ماده افزودنی مقاومت خشک کاغذ است. نشاسته کاتیونی در بهبود ماندگاری و شکل‌گیری کاغذ در بخش تر ماشین کاغذ بسیار مؤثر است (Glittenberg & Tippett, 2005). نشاسته کاتیونی دارای بار الکتریکی مثبت، جذب الیاف و پرکننده دارای بار الکتریکی منفی شده و قرار گرفتن آنها بر سطح الیاف باعث کاهش قابلیت زتا، ارتباط مناسب بین الیاف، نرمه‌ها، تقویت دلمه‌شدگی و بهبود ماندگاری در اولین گذر می‌گردد. افزودن نشاسته کاتیونی باعث افزایش مقاومت و کاهش اندکی در ماتی می‌شود. Heermann و همکاران (۲۰۰۶)، بیان کردند که نشاسته کاتیونی به‌عنوان یک ماده چسبنده عمل کرده و بین بخش‌های موجود در ساختار کاغذ پیوند برقرار می‌کند. نتیجه پژوهش‌های Hubbe و همکاران (۲۰۰۳) و Merrette و همکاران (۲۰۰۵) نشان داد که نشاسته کاتیونی با افزایش مقاومت هر واحد از سطح پیوندیافته باعث بهبود خواص فیزیکی به‌ویژه مقاومت‌های کاغذ به‌دست آمده می‌شود. با افزودن الیاف بلند می‌توان اثر منفی کوتاه شدن الیاف بازیافتی را بر شاخص مقاومت پارگی خنثی و خمیرکاغذ را تقویت کرد (Minor & Atalla, 1992).

امروزه صنعت بازیافت کاغذ و مقوا از نظر زیست‌محیطی و اقتصادی، به دلیل کمبود منابع اولیه چوبی و تقاضای روزافزون فراورده‌های کاغذ و مقوا، جایگاه و نقش مهمی در توسعه صنایع خمیر و کاغذ دارد. اما بازیافت با وجود برتری‌ها و قابلیت‌ها، با کاهش شدید کیفیت و ویژگی‌های مقاومتی همراه است. یک نکته کلیدی در فرایند بازیافت، پیشرفت و توسعه روش‌های مختلف برای بهبود اتصال بین الیاف و افزایش ویژگی‌های مقاومتی می‌باشد. از سویی مشکلی که وجود دارد، مسئله واردات خمیر الیاف بلند به دلیل فقدان جنگل‌های سوزنی‌برگ تجاری در ایران است. با توجه به مزایا و معایب ذکرشده مربوط به هر یک از روش‌های مورد مطالعه، انتظار می‌رود با کاربرد نانولیگنوسلولز به تنهایی و یا در ترکیب با نشاسته کاتیونی و پلی آکریل آمید کاتیونی علاوه بر کاهش مصرف انرژی و هزینه تولید، بهبود ماندگاری، افزایش سرعت تولید، امکان دستیابی به ویژگی‌های مقاومتی مطلوب و مورد نیاز به‌طور همزمان فراهم شود.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی مقایسه‌ای تأثیر مجزا و ترکیبی استفاده از افزودنی‌های مختلف شامل نانوالیاف لیگنوسلولزی، پلی اکریل آمید کاتیونی، نشاسته کاتیونی و الیاف بلند بر خواص کاربردی خمیرکاغذ کارتن کهنه برای استفاده در کاغذهای بسته‌بندی است.

مواد و روش‌ها

خمیرکاغذ

مقدار ۱۰ کیلوگرم مقوای کنگره‌ای کهنه سه‌لایه از بازار جمع‌آوری و به قطعاتی در حدود ۵×۵ سانتی‌متری توسط دست بریده شد. تکه‌های کارتن با درصد خشکی ۱۰ درصد به‌مدت ۴ ساعت در آب خیس گردید. سپس توسط یک همزن آزمایشگاهی (Disintegrator) با درصد خشکی ۱/۵ درصد و ۳۰۰۰ دور به خمیرکاغذ تبدیل شدند. مقداری خمیرکاغذ شیمیایی الیاف بلند کرافت سوزنی‌برگ وارداتی ساخت کشور روسیه تهیه و درجه روانی آن توسط کوبنده PFI به حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر استاندارد کانادا رسانده شد. آبگیری از خمیرهای کاغذ حاصل تا رسیدن درصد خشکی آنها به حدود ۱۵–۱۰ درصد توسط دست انجام شد و بعد درون کیسه‌های پلاستیکی قرار گرفته و تا زمان مصرف در داخل یخچال با دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد.

نانوالیاف لیگنوسلولزی

نانوالیاف لیگنوسلولزی از شرکت نانو نوین پلیمر تهیه شد. نانولیگنوسلولز این شرکت با استفاده از نیروهای مکانیکی (سازوکار بالا به پایین) از خمیرکاغذ رنگ‌بری نشده تولید شده بود. متوسط قطر ذرات این نانومواد، در محدوده ۳۵ نانومتر بود.

پلی آکریل آمید کاتیونی

پلی آکریل آمید کاتیونی با جرم مولکولی ۳۵۹۱۸۸ g/mol و چگالی بار الکتریکی متوسط از شرکت دگوسا (Degussa) تهیه شد. ابتدا بر اساس درصد خلوص، پلی آکریل آمید کاتیونی با آب مقطر به غلظت ۱/۵ درصد رسانده شد و بعد ۱۰ میلی‌لیتر آن داخل یک بالن حجمی با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد و محتویات به مدت ۳ ساعت با یک همزن با شدت دوران ۵۰۰ دور در دقیقه مخلوط شد. محتویات بالن را به مدت ۲۴ ساعت داخل یخچال قرار داده و قبل از استفاده، دوباره به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد (Rezayati Charani *et al*., 2013).

نشاسته کاتیونی

نشاسته کاتیونی از منبع سیب‌زمینی از شرکت Lyckeby Amylex کشور اسلواکی تهیه شد. نشاسته مورد استفاده در این پژوهش دارای pH حدود ۶، درجه استخلاف (D.S.) حدود ۰/۰۳۵ mol/mol، میزان پروتئین ۱/۵ درصد، نیتروژن ۰/۲۵ درصد و رطوبت نیز ۱۰ درصد بر اساس وزن مرطوب بود. محلول نشاسته با غلظت ۰/۵ گرم نشاسته خالص با آب مقطر به حجم ۱۰۰ سانتی‌متر مکعب رسانده شد. در زمان هم زدن، دما درون ارلن با یک دماسنج کنترل و روی درب ارلن نیز یک ورقه فویل برای جلوگیری از تبخیر آب قرار داده شد. با قرار دادن ارلن روی هیتر در مدت ۳۰ دقیقه دما به آرامی به ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسیه و بعد به مدت ۳۰ دقیقه در این دما نگهداری گردید. محلول نشاسته هر روز به‌صورت تازه آماده و مصرف شد تا از تغییرات گرانروی (Viscosity) و غلظت ناشی از اثرهای محیطی جلوگیری شود.

بعد از آماده‌سازی اولیه خمیرکاغذ کارتن کهنه و الیاف بلند و مواد افزودنی به‌شرح ذکرشده، کاغذهای دست‌ساز از ۵ تیمار به‌شرح زیر ساخته شدند.

۱) خمیرکاغذ OCC به‌عنوان شاهد با کد اختصاری C

۲) تیمار ۱۵ درصد خمیرکاغذ الیاف بلند پالایش شده با درجه روانی حدود ۴۰۰ میلی‌لیتر استاندارد کانادا با کد اختصاری 15LF.

۳) تیمار ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی با کد اختصاری 6NLC

۴) تیمار ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۱/۵ درصد نشاسته با کد اختصاری 6NLC+1.5CS

۵) تیمار ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی آکریل آمید کاتیونی به‌ترتیب با کد اختصاری 6NC+0.15CPAM.

تهیه کاغذهای دست‌ساز

کاغذهای دست‌ساز ۱۲۷ گرمی بر اساس آئین‌نامه استاندارد شماره SCAN C-26:67 با استفاده از دستگاه ورق‌ساز نوع KCL (KCL Handsheet maker) انجام شد. از هر تیمار تعداد ۱۰ کاغذ دست‌ساز ساخته شد.

اندازه‌گیری خواص کاغذ

خواص فیزیکی و مکانیکی مورد بررسی کاغذهای دست ساز در جدول ۱ طبق استانداردهای Tappi اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری خواص فیزیکی از ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۱ گرم و ضخامت‌سنج با دقت یک میکرومتر استفاده شد. همچنین برای اندازه‌گیری مقاومت کششی کاغذ از یک دستگاه ساخت شرکت L&W سوئد، مقاومت به ترکیدن کاغذ از یک دستگاه ساخت شرکت Drick چین و برای مقاومت به پاره‌شدن از یک دستگاه ساخت شرکت L&W سوئد استفاده گردید. برای اندازه‌گیری مقاومت به له‌شدگی حلقوی و کنگره‌ای از یک دستگاه ساخت شرکت Hangzhou Zhibang چین استفاده شد.

جدول ۱- خواص مورد آزمون کاغذهای دست‌ساز

Table 1. Properties to be tested on hansheet

ردیف No	خواص کاغذ Paper properties	شماره استاندارد Standard number
1	دانسیته (Density)	T410 om-02
2	شاخص مقاومت به کشش (Tensile index)	T494 om-96
3	شاخص مقاومت به ترکیدن (Burst index)	T403 om-98
4	شاخص مقاومت به پاره‌شدن (Tear index)	T414 om-98
5	مقاومت به له‌شدگی حلقوی (RCT) (Ring crush test)	T818 cm-97
6	مقاومت به له‌شدگی کنگره‌ای (CMT) (Corrugated medium test)	T809 om-99

مطالعات میکروسکوپی

برای بررسی ساختار میکروسکوپی نمونه کاغذهای دست‌ساز شاهد و تیمار شده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع MIRA3 TESCAN ساخت کشور چک با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر استفاده شد.

محاسبات آماری

طرح آزمایشی مورد استفاده در این تحقیق، از نوع کاملاً تصادفی بود و برای تجزیه‌وتحلیل داده‌ها از تجزیه واریانس یک‌طرفه و برای گروه‌بندی میانگین‌ها از آزمون دانکن در سطح اعتماد ۹۵ درصد توسط نرم‌افزار SPSS استفاده شد.

جدول ۲- تجزیه واریانس (مقدار F و سطح معنی‌داری) اثر تیمارها بر خواص کاغذهای دست‌ساز

Table 2. Analysis of variance (F value and significance level), the effect of treatments on the properties of handsheets

خواص کاغذ Paper Properties	دانسیته Density	شاخص مقاومت به کشش **Tensile index**	شاخص مقاومت به پاره شدن **Tear index**	شاخص مقاومت به ترکیدن **Burst index**	مقاومت به له‌شدگی حلقوی RCT	مقاومت به له‌شدگی کنگره‌ای CMT
مقدار F F value	*۶/۸۸	*۱۱/۳۵	۱*35.19	31.76*	24.4*	146.9*

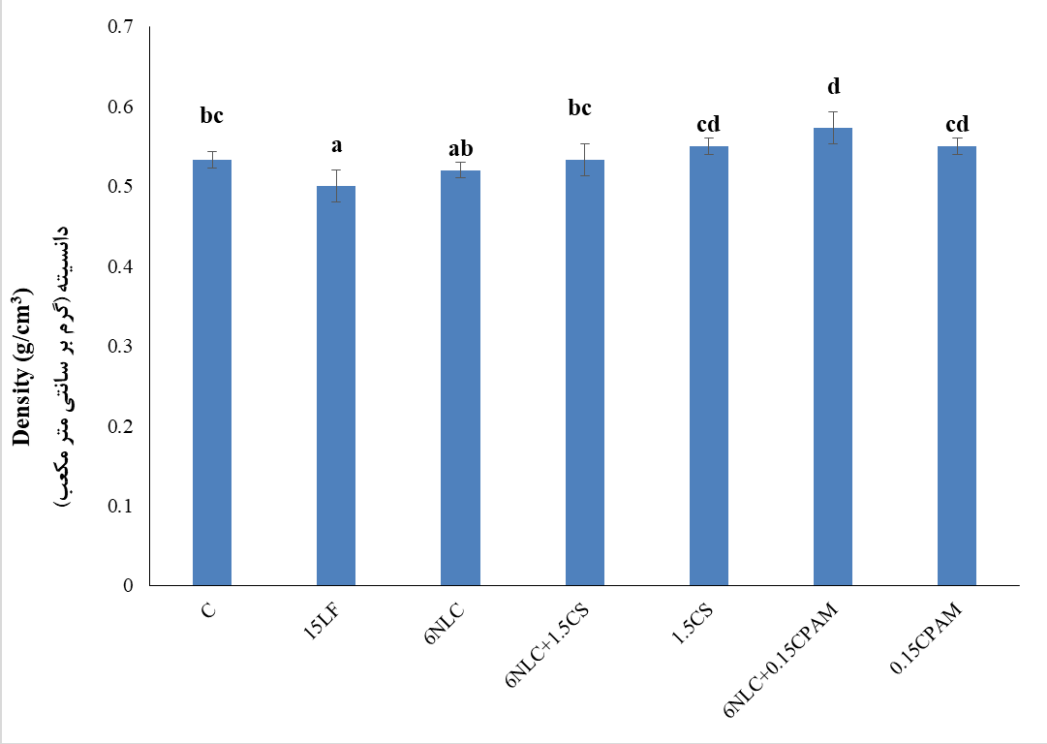
*: اختلاف در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است.

نتایج

سطح معنی‌داری اختلاف بین خواص مورد بررسی ۷ گروه کاغذهای دست‌ساز شامل نمونه شاهد و نمونه‌های دارای افزودنی به‌صورت مستقل و ترکیبی در جدول تجزیه واریانس نشان داده شده است (جدول ۲). اثر مواد افزودنی بر دانسیته، شاخص مقاومت به کشش، ترکیدن و پاره‌شدن، مقاومت به له شدگی در حالت حلقه و مقاومت به له‌شدگی کنگره‌ای در سطح اعتماد ۹۵ درصد معنی‌دار است.

تأثیر تیمارها بر دانسیته کاغذ

مقایسه نتایج مربوط به دانسیته ۷ گروه کاغذ دست‌ساز تهیه شده از خمیرکاغذ کارتن کهنه و افزودنی‌ها در شکل ۱ مشاهده می‌شود. مقایسه میانگین‌های دانسیته کاغذها توسط آزمون دانکن، آنها را در ۴ گروه مختلف قرار داد. همان‌طوری که در شکل ۱ مشاهده می‌شود بیشینه دانسیته کاغذ مربوط به استفاده از پلی‌اکریل آمید کاتیونی در دو حالت استفاده مجزا است که توسط آزمون دانکن در گروه d قرار گرفته است.



شکل ۱- میانگین دانسیته کاغذهای دست‌ساز

Figure 1. Mean density of handsheets

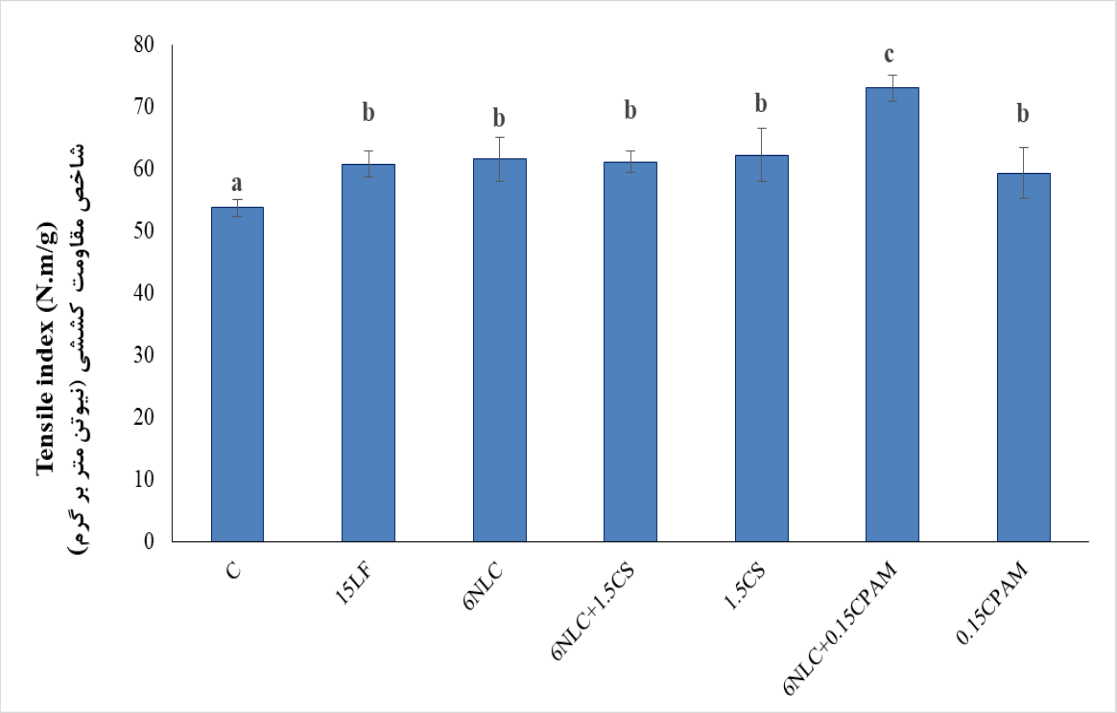
تأثیر تیمارها بر شاخص مقاومت کششی

شکل ۲ میانگین تغییرات شاخص مقاومت کششی را برای ۷ نوع کاغذ دست‌ساز نشان می‌دهد. همه افزودنی‌ها به‌طور مستقل و ترکیبی موجب افزایش مقاومت کششی کاغذها نسبت به شاهد شده‌اند. گروه‌بندی دانکن میانگین‌های شاخص مقاومت کششی را در ۳ گروه مستقل قرار داد. بیشترین شاخص مقاومت کششی مربوط به تیمار ترکیبی ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی بود که در گروه c قرار دارد.

تأثیر تیمارها بر شاخص مقاومت به ترکیدن

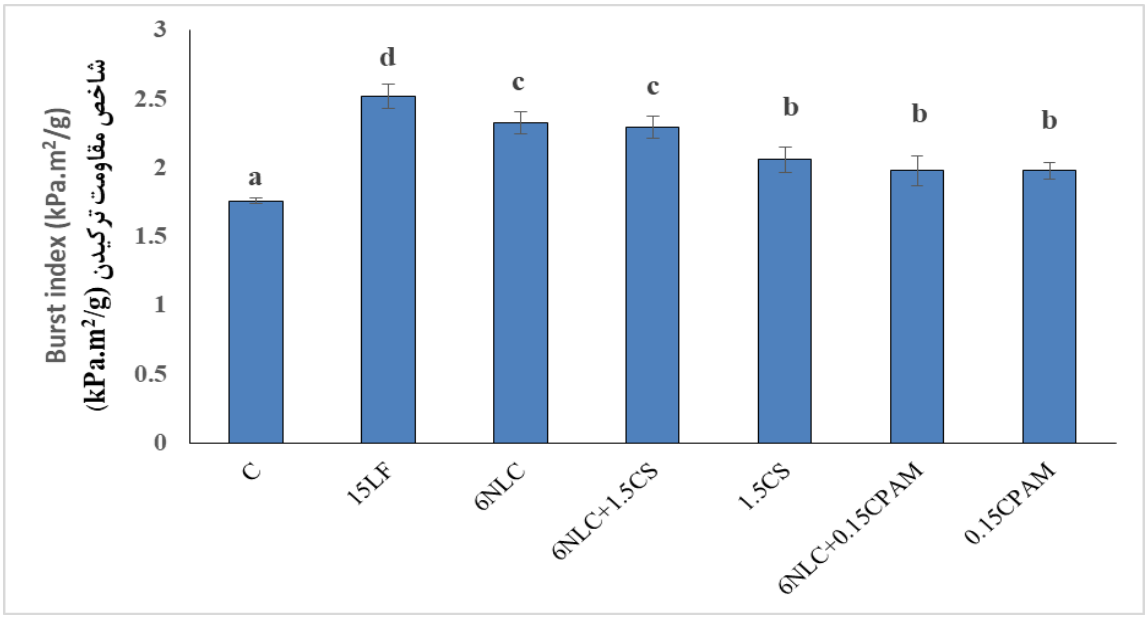
شکل ۳ میانگین تغییرات شاخص مقاومت به ترکیدن برای ۷ نوع کاغذ دست‌ساز را نشان می‌دهد. گروه‌بندی دانکن میانگین‌های داده‌های شاخص مقاومت به ترکیدن را در ۴ گروه مستقل قرار داد. مقاومت به ترکیدن با همه افزودنی‌ها نسبت به نمونه شاهد افزایش یافته است. افزودن ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی به دلیل افزایش سطح تماس و ایجاد پیوند

بیشتر منجر به بیشینه مقاومت ترکیدن کاغذ دست‌ساز شده است. افزودن ۶ درصد نانو لیگنوسلولز نیز موجب ۳۲ درصد بهبود در شاخص ترکیدن شده است ولی با افزودن ۱/۵ درصد نشاسته کاتیونی تغییر معنی‌داری نسبت به استفاده مجزای نانو در شاخص ترکیدن ایجاد نشده است.



شکل ۲- میانگین شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز

Figure 2. Mean tensile index of handsheets

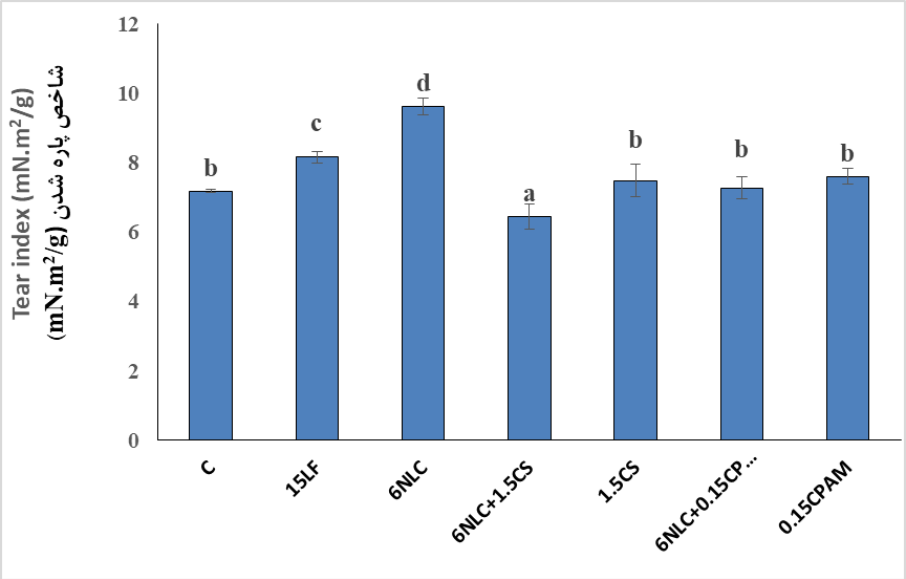


شکل ۳- میانگین شاخص مقاومت به ترکیدن کاغذهای دست‌ساز

Figure 3. Mean burst index of handsheets

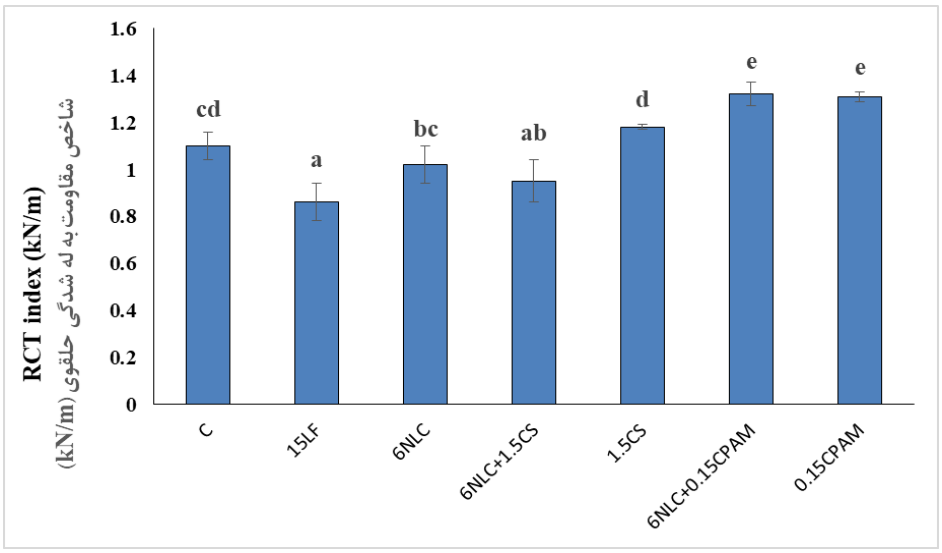
تأثیر تیمارها بر شاخص مقاومت به پارگی

شکل ۴ میانگین تغییرات شاخص مقاومت به پارگی را برای ۷ نوع کاغذ دست‌ساز نشان می‌دهد. گروه‌بندی دانکن میانگین‌های شاخص مقاومت به پارگی تیمارهای مختلف را در ۴ گروه مجزا قرار داده است. در تمام تیمارها به غیر از کاربرد توأم نانوالیاف لیگنوسلولزی و نشاسته کاتیونی، شاخص پارگی کاغذ دست‌ساز بیشتر از تیمار شاهد است، اما این افزایش به‌ترتیب با افزودن ۶ درصد نانولیگنوسلولز و ۱۵ درصد الیاف بلند به‌صورت مستقل معنی‌دار است.



شکل ۴- میانگین شاخص مقاومت به پاره‌شدن کاغذهای دست‌ساز

Figure 4. Mean tear index of handsheets



شکل ۵- میانگین شاخص RCT کاغذهای دست‌ساز

Figure 5. Mean RCT of handsheet

تأثیر تیمارها بر شاخص مقاومت به لهشدگی حلقوی (RCT)

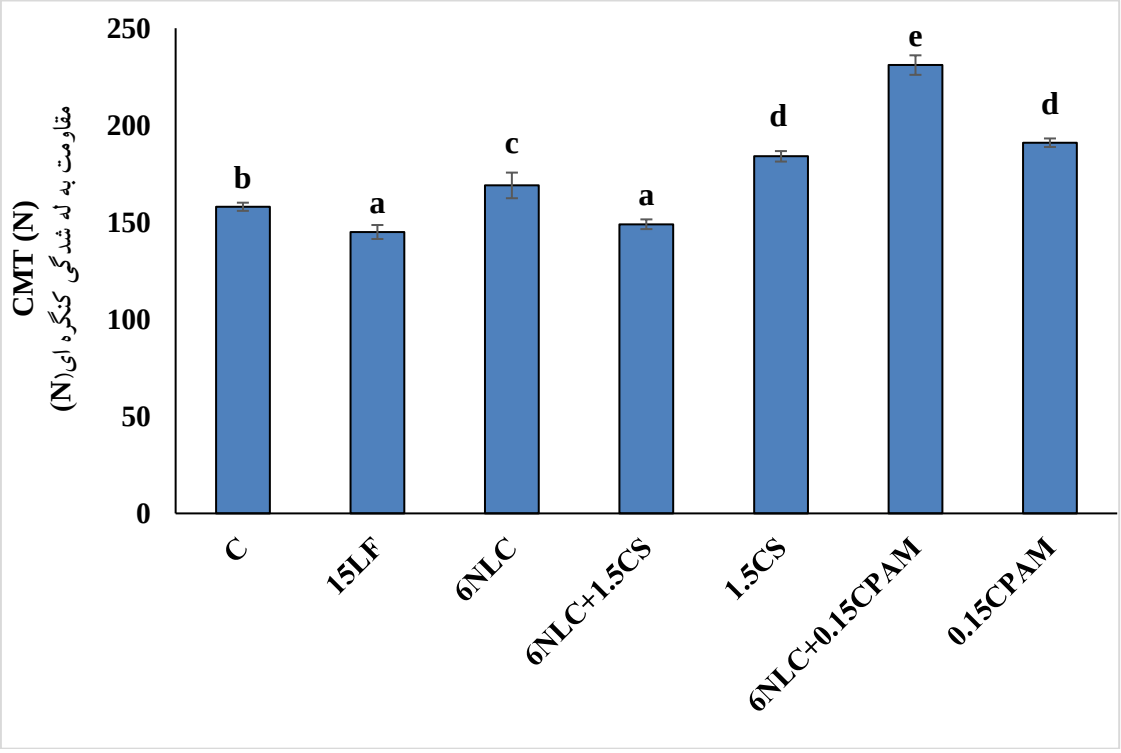
گروهبندی دانکن میانگینهای شاخص مقاومت به له شدگی حلقوی در حالت حلقه را به ۴ گروه مستقل طبقهبندی کرده است (شکل ۵). کمترین شاخص این مقاومت مربوط به ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی با میانگین ۰/۸۶ کیلونیوتن بر متر در گروه مستقل a و بیشترین مقاومت به لهشدگی در حالت حلقه مربوط به تیمارهای حاوی ۰/۱۵ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی است (گروه مستقل e).

تأثیر تیمارها بر مقاومت به لهشدگی کنگرهای (CMT)

گروهبندی دانکن میانگینهای این مقاومت را در ۵ گروه مختلف طبقهبندی کرده است (شکل ۶). روند تغییرات CMT کاغذهای دستساز نیز مشابه RCT است. کمترین CMT مربوط به ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی با میانگین ۱۴۵ نیوتن مترمربع بر گرم در گروه a و بیشترین مقاومت به لهشدگی در حالت حلقه مربوط به تیمار ترکیبی ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی با ۲۳۱ کیلونیوتن بر متر در گروه e است. نکته جالب این است که افزودن نانولیگنوسلولز و نشاسته کاتیونی به تنهایی موجب افزایش این مقاومت شده اما بهصورت تلفیقی آن را کاهش داده است.

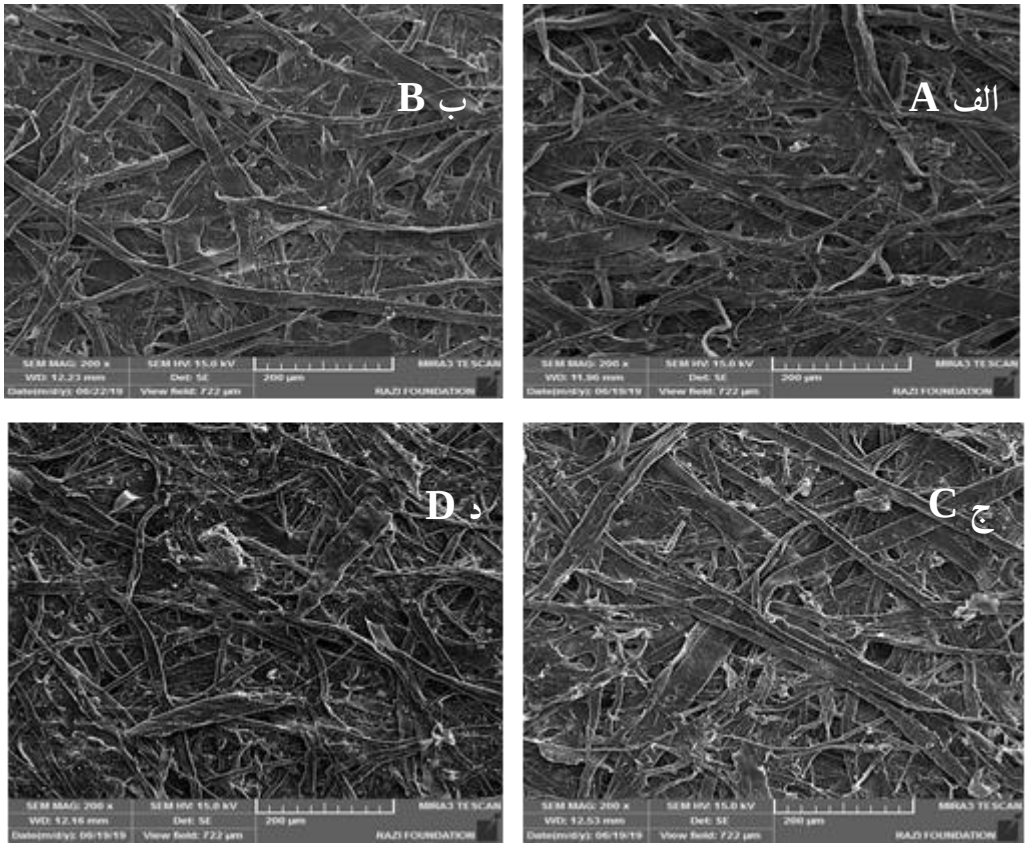
میکروگرافهای میکروسکوپی نشرمیدانی کاغذ دستساز (FE-SEM)

در تصاویر میکروسکوپی زیر وضعیت ساختاری کاغذهای دستساز برای نمونه شاهد (الف)، ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی (ب)، ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۱/۵ درصد نشاسته (ج) و ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی آکریل آمید کاتیونی (د) ارائه شده است. با افزودن نانولیگنوسلولز به همراه نشاسته کاتیونی یا پلی آکریل آمید کاتیونی خلل‌وفرج کاغذها کاهش یافته است. در عکس ج و د تا حدودی قسمتهای حاشیهای فیبرها سفید رنگ شده و منافذ کاغذ توسط افزودنیها پوشیدهتر شده است.



شکل ۶- میانگین **CMT** کاغذهای دستساز

Figure 6. Mean CMT of handsheets



شکل ۷- ساختار میکروسکوپی کاغذهای دست‌ساز: الف) نمونه شاهد، ب) ۱۵ درصد الیاف بلند وارداتی، ج) ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۱/۵ درصد نشاسته، د) ۶ درصد نانوالیاف لیگنوسلولزی و ۰/۱۵ درصد پلی آکریل آمید کاتیونی

Figure 7. SEM micrographs on structure of handsheets (a) Control (b) 15% long fiber (c) 6% NLC and 1.5% CS (d) 6% of NLC **and 0.15% CPAM**

بحث

دانسیته یکی از مهمترین خواص ساختاری کاغذ است که تقریباً بر روی تمام خواص مکانیکی، فیزیکی و الکتریکی کاغذ تأثیر می‌گذارد (Afra, 2005). دانسیته ازجمله ویژگی‌های کاغذ به‌ویژه در کاربردهای بسته‌بندی محسوب می‌گردد. تراکم کاغذ بر ویژگی‌های مدول‌الاستیسیته و مقاومت کششی و فشاری کاغذ تأثیرگذار است و در شبکه متراکم و با دانسیته بالای کاغذ، پیچ خوردگی و تابیدگی الیاف کمتر می‌شود و مقاومت کاغذ در برابر تنش‌های خمشی ارتقا می‌یابد. دانسیته ظاهری یکی از شاخص‌های پیش‌بینی مقاومت‌های کاغذ است که با بهبود اتصالات بین الیاف افزایش می‌یابد (Mazlana Main et al., 2015). با افزودن پلی‌اکریل آمید کاتیونی، دانسیته کاغذهای دست‌ساز افزایش یافته است که به‌دلیل افزایش سطح تماس و پیوندهای بین لیفی و در نتیجه تقویت شبکه بین الیاف سلولزی است (Kang, 2007; Afra *et al.*, 2015). تعداد و کیفیت اتصال الیاف به یکدیگر مهمترین عامل مؤثر بر مقاومت به کشش کاغذ است (Khalili, *et al.*, 2009) و پلی اکریل آمید کاتیونی توانسته است بر روی سطوح الیاف سلولزی توسط پیوندهای هیدروژنی و نیروهای واندروالسی جذب شده و موجب افزایش دانسیته و مقاومت به کشش کاغذ شود. از آنجایی که مقاومت کششی ازجمله ویژگی‌های وابسته به پیوندیابی الیاف محسوب می‌شود، بنابراین پلی اکریل آمید کاتیونی به‌عنوان ماده افزاینده مقاومت خشک که دارای ساختاری شبیه به رشته‌های سلولزی است، با استفاده از پیوندهای مزبور سبب بهبود اتصالات شبکه الیاف شده

و به‌دنبال آن بهبود مقاومت کششی را موجب می‌شود. پلی اکریل آمید کاتیونی به‌عنوان پلیمری زنجیره بلند و با چگالی بار کاتیونی، با اتصال بر سطوح الیاف و برقراری پل بین اجزای دوغاب خمیرکاغذ، موجب شکل‌گیری و ماندگاری مناسب می‌گردد و تراکم، نزدیکی و بهبود کیفیت پیوندها و در نهایت بهبود مقاومت کششی را سبب می‌شود (Pourkarim Dodangeh *et al.*, 2021). علاوه بر آن، نانوالیاف لیگنوسلولزی نیز به دلیل سطح ویژه بیشتر و ایجاد درگیری فیزیکی با الیاف خمیرکاغذ، سبب افزایش تعداد پیوند هیدروژنی و افزایش سطح پیوند بین الیاف و در نتیجه استحکام بالاتر شبکه الیاف می‌گردد (Henriksson, 2008)، به‌طوری‌که در نهایت موجب هم‌افزایی اثر بر دانسیته و مقاومت کششی کاغذ به‌صورت اختلاط با پلی اکریل آمید کاتیونی شده است (شکل‌های ۱ و ۲). پیشرفت‌های اخیر بر کاربرد میکرو/ نانومواد آنیونی به همراه پلیمرهای کاتیونی بلندزنجیره تحت عنوان سازوکار لخته‌سازی کمپلکس متمرکز است که منجر به بهبود ویژگی‌های فرایندی و فراورده‌ای می‌شود. نانوالیاف سلولزی به دلیل طبیعت آنیونی و نیز سطح ویژه زیاد، تأثیرات مثبتی را در ترکیب با پلیمرهای زیستی مثل نشاسته در خمیرکاغذ نشان داده است (Pourkarim Dodangeh *et al.*, 2021). توزیع یکنواخت‌تر تنش به دلیل سطح ویژه زیاد نانو سلولز، گستردگی شبکه پیوند بین لیفی و افزایش سطح تماس فیبر به فیبر، منجر به افزایش دسترس‌پذیری گروه‌های هیدروکسیل و سطح و تعداد پیوند شده و خواص کششی را بهبود می‌بخشد (Madani *et al.*, 2011). Hassan و همکاران (۲۰۱۱) نیز با کاربرد سلولز میکروفیبریله (MFC) در خمیرکاغذ باگاس، بهبود مقاومت کششی خشک و تر کاغذ را گزارش کردند. Hadilam و همکاران (۲۰۱۳) نیز با افزودن ۲۰ درصد نانو سلولز به خمیرکاغذ باگاس، افزایش مقاومت کششی کاغذ را گزارش کرده‌اند. مواد نانو نه‌تنها قابلیت پیوند به الیاف را افزایش می‌دهد بلکه موجب بهبود بیشتر مقاومت کششی لایه کاغذ می شود (Xhanari *et al.*, 2013). از آنجایی که نشاسته و پلی اکریل آمید به‌دلیل بار کاتیونی سازگاری و تمایل خوب و بالایی با سطح آنیونی الیاف سلولزی دارد، ازاین‌رو برقراری پیوندهای الکترواستاتیکی تسهیل می‌شود (Pourkarim Dodangeh *et al.*, 2021). در واقع سازگاری و تمایل خوب و بالای نشاسته و پلی اکریل آمید با سطح الیاف سلولزی باعث برقراری اتصالات کووالانسی آمیدی، یونی و هیدروژنی می‌شود. به‌نحوی‌که بیشترین مقاومت به ترکیدن در کاغذهای دست‌ساز مربوط به استفاده از ۱۵٪ خمیرکاغذ الیاف بلند است (گروه d) که اثر مثبت آن در مقالات متعددی نیز گزارش شده است El-Hosseiny and D. Anderson, 1999 ;Toodarvari *et al.*, 2016; Kiaei *et al.*, 2016). مقاومت به ترکیدن ازجمله مقاومت‌هایی است که متأثر از میزان پیوند بین آنها بستگی دارد ولی بیشتر تحت تأثیر اتصال بین الیاف است (Kiaei *et al.*, 2016). نانوالیاف لیگنوسلولزی نیز به‌دلیل ضریب لاغری بسیار بالا و درگیری فیزیکی بین نانوالیاف با یکدیگر و نانوالیاف با الیاف در ساختار کاغذ باقی‌مانده و موجب افزایش مقاومت به ترکیدن می‌شود (Heydari *et al.* 2020) اما اثر استفاده از الیاف بلند در افزایش این مقاومت محسوس‌تر است. شاخص مقاومت به پاره شدن از ویژگی‌های مهم و رایج در ارزیابی کاغذ است. این شاخص به‌طورکلی تحت تأثیر عوامل متعددی از قبیل میانگین طول الیاف، مقاومت ذاتی الیاف، میزان پیوند بین الیاف و میزان جهت یافتگی الیاف می‌باشد (Yousefhashemi, *et al.*, 2018). این ویژگی ازجمله عوامل مورد ارزیابی کیفی کاغذ و مقوا، به‌ویژه در کاربردهای بسته‌بندی است. با در نظر گرفتن ماهیت خمیر کاغذهای بازیافتی در پیوندیابی ضعیف و نیز ماهیت ضعیف‌تر الیاف، چنین به نظر می‌رسد که نقش پیوندیابی بین لیفی در شاخص پارگی با نانوالیاف لیگنوسلولزی پررنگ‌تر از اثر افزایشی میانگین طول و قطر الیاف با افزودن ۱۵٪ الیاف بلند ظاهر شده است و بیشترین مقاومت را به پارگی کاغذ موجب شده است. مقاومت به له‌شدگی کاغذ در حالت حلقه (RCT) و مقاومت به له‌شدگی کاغذ (CMT) از شاخص‌های مهم در کاغذهای فلوتینگ مورد استفاده در لایه وسط ورق کارتن است. این مقاومت‌ها به پالایش، نوع رزین، مواد افزودنی شیمیایی و الیاف بستگی دارد (Scott 1995). افزودن پلی اکریل امید کاتیونی با بار مثبت، موجب تقویت بار کاتیونی در سطح الیاف سلولزی کاغذ (با بار آنیونی) شده که با افزودن نانوالیاف لیگنوسلولزی، سطح کلوئیدی موجود دارای بار منفی را

جذب می‌کند. در واقع استفاده متوالی از پلی‌الکترولیت‌های مثبت و منفی، مقدار بیشتری از پلی اکریل آمید کاتیونی و نانوالیاف لیگنوسلولزی را در کاغذ ماندگارتر می‌کند، در نتیجه مقاومت به له‌شدگی کاغذهای تیمار شده را بهبود می بخشد. Mazlana Main و همکاران (۲۰۱۵) افزایش ۱۷ درصدی RCT و ۲۶ درصدی CMT را در خمیرکاغذ تهیه شده از الیاف با افزودن ۱/۵ درصد پلی اکریل آمید کاتیونی گزارش کرده‌اند، البته با افزایش مقدار این افزودنی تا ۲ درصد این مقاومت‌ها کاهش یافت.

طبق عکس‌های میکروسکوپی پوشیده شدن حاشیه الیاف و خلل‌وفرج کاغذ توسط ترکیب نانو الیاف سلولزی، نشاسته و پلی‌اکریل آمید کاتیونی (عکس‌های ج و د شکل ۷) تا حدودی مشخص است که می‌تواند باعث کاهش قابلیت آبگیری از خمیرکاغذ شود. این موارد قبلاً نیز توسط Sanchez-Salvador و همکاران (۲۰۲۰)، Lagaron و همکاران (۲۰۰۴) و نیز Rodi و همکاران (۲۰۱۷) گزارش شده است.

استفاده از افزودنی‌های مختلف برای بهبود خواص کاغذهای بازیافتی تهیه شده از خمیرکاغذ کارتن کهنه می‌تواند ضمن ایجاد ارزش افزوده، مزایای مختلف فنی، اقتصادی و زیست‌محیطی را نیز به همراه داشته باشد. با ارتقای ویژگی‌های کاغذهای بسته بندی (لاینر و فلوتینگ) از طریق افزودنی‌ها، طبق نتایج این تحقیق ارزش افزوده محصول بهبود می‌یابد و می‌توان از آن در تهیه کارتن‌های محکم و صادراتی استفاده کرد. علاوه‌براین، بهبود کیفیت کاغذ موجب کاهش استفاده از خمیر بکر الیاف بلند می‌شود که خود می‌تواند باعث کاهش مصرف چوب سوزنی برگان و حفظ بیشتر محیط‌زیست شود. نتایج این تحقیق نشان داد که استفاده از ۴ نوع افزودنی می‌تواند به‌صورت مستقل و ترکیبی اثرهای متفاوتی بر خواص مورد بررسی خمیرکاغذ کارتن کهنه بگذارد. استفاده از همه این افزودنی‌ها به‌صورت مستقل و یا ترکیبی موجب افزایش شاخص‌های مقاومت کششی و ترکیدن کاغذ نسبت به نمونه شاهد شد. استفاده از ۱۵ درصد الیاف بلند یا ۶ درصد نانولیگنوسلولز به‌تنهایی موجب بهبود در شاخص‌های مقاومت کششی، ترکیدن و پاره‌شدن کاغذهای دست‌ساز شد که می‌تواند برای ساخت کاغذهای لاینر مورد توجه قرار گیرد. مقاومت‌های مهم در ساخت کاغذ فلوتینگ که به‌عنوان لایه وسط کارتن کاربرد زیادی دارد، دو مقاومت به له‌شدگی RCT و CMT هستند؛ ازاین‌رو تیمار ترکیبی ۶ درصد نانولیگنوسلولز و ۰/۱۵ درصد پلی‌اکریل آمید کاتیونی از این جهت به‌عنوان تیمار بهینه برای ساخت این نوع کاغذ بسته‌بندی مطرح است. در این تحقیق تأثیر ۴ ماده بر خواص کاغذهای مورد استفاده در صنایع بسته-بندی بررسی شد که البته لازم است هزینه تمام شده آنها نیز در تولید مورد توجه کافی قرار گیرد.

منابع مورد استفاده

-Afra, E., 2005. The Fundamentals of Paper Properties, Aeej Publication, Tehran, Iran.
-Afra, A., Mohammadi, M., Imani, R., Narchin, P. and Roshani, Sh., 2015. Improving the antibacterial properties of hygiene papres using silver nanoparticles. Journal of Wood and Forest Science and Technology Research, 22 (2): 119–135.
-Ek, M., Gellerstedt, G. and Henriksson, G., 2014. Pulp and Paper Chemistry and Technology, Volume 4, Paper Products Physics and Technology, 251p.
-Glittenberg, D., and Tippett, R. J., 2005. Highli Effective Corn Starch in the Wet-End as a Low-Cost Alternative to Popato Starch. *Professional papermaking*, (1): 44-48.
-González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., and Mutjé, P., 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, 7(4): 5167-5180.
-Hadilam M. M., Afra, E. and Yousefi, H., 2013. Effect of Cellulose Nanofibers on the Properties of Bagasse Paper. Forest and Wood product. 66(3): 351-366. (In Persian).
-Hassan, E. A, Hassan, M. L. and Oksman, K., 2011. Improving bagasse pulp paper sheet properties with microfibrillated cellulose isolated from xylanase-treated bagasse. Wood and Fiber Science. 43(1): 76-82.
-Heermann, M. L., Welter, S. R., & Hubbe, M. A., 2006. Effects of high treatment levels in a dry-strength additive program based on deposition of polyelectrolyte complexes: How much glue is too much?. TAPPI journal, 5(6): 9.
-Henriksson, M., 2008. Cellulose nanofibril networks and composites; preparation, structures and properties. Doctoral dissertation. KTH Chemical

the structural and strength properties of coir paper, Procedia Manufacturing, 2: 28-34.

-Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., Rudi, H., and Ramezani, O., 2016. Performance of nano fibrillated cellulose (NFC) and chitosan bio-polymeric system on recycled pulp and paper properties of old corrugated containers (OCC). Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 7(2): 297-309.

-Pourkarim Dodangeh, H., Jalali Torshizi, H., and Rudi, H., 2021. Cationic PolyAcrylamide/ Cellulose Nanofibril Polyelectrolytes Effect on Suspension and Network Properties of Packaging Recycled fibers. Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering, 5(1): 3-15.

-Rezayati Charani, P., Dehghani-Firouzabadi, M., Afra, E., Blademo, Å., Naderi, A. and Lindström, T., 2013. Production of microfibrillated cellulose from unbleached kraft pulp of Kenaf and Scotch Pine and its effect on the properties of hardwood kraft: microfibrillated cellulose paper. Cellulose. 20(5): 2559-2567.

-Rudi, H., Soleymanisadati, S.A. and Jalali-Torshizi, H, 2017. Effect of using PCC fillers and nanocellulose on pulp and paper properties, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 33 (1): 12-24.

-Sanchez-Salvador, J. L., Balea, A., Monte, M. C., Negro, C., Miller, M., Olson, J., and Blanco, A. 2020. Comparison of mechanical and chemical nanocellulose as additives to reinforce recycled cardboard, Scientific Reports, 10(1): 1-14.

-Scott, E. W., Abbott, J. C., and Trosset, S., 1995. Properties of Paper: An Introduction, Atlanta, GA, TAPPI Press, 192 p.

-Tajik M., Jalali Torshizi H., Resalati H., and Hamzeh Y., 2018. Effects of Cationic Starch in the Presence of Cellulose Nanofibrils on Structural, Optical and Strength Properties of Paper from Soda Bagasse Pulp, Carbohydrate Polymers, 8(1):194.

-Xhanari, K., Syverud, K. and Stenius, P., 2013. Emulsions stabilized by microfibrillated cellulose: the effect of hydrophobization, concentration and o/w ratio. Journal of dispersion science and technology, 32(3): 447-452.

-Yousefhashemi, S.M., Khosravani, A., and Yousefi, H., 2019. The effect of addition of lignocellulosic nanofiber produced from old corrugated container pulp on recycled paperboard properties, Iranian Journal of Wood and Paper Industries, 9 (4): 575-583.

Science and Engineering. Royal institute of technology. SE-100 44 Stockholm, Sweden, 51p.

-Heydari, H., Ebrahimpour Kasmani, J., and Mahdavi, S., 2020. Utilization of nano-ligno-cellulose to be replaced with the imported longfiber pulp in durable paper made from waste lint pulp, Forest and Wood Products, 73(2): 151-162.

-Hubbe, M. A., Jackson, T. L., and Zhang, M. I. N., 2003. Fiber surface saturation as a strategy to optimize dual-polymer dry strength treatment. Tappi journal, 2(11): 7-12.

-Kajanto, I., and Kosonen, M., 2012. The potential use of micro-and nanofibrillated cellulose as a reinforcing element in paper. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 2(6): 42-48.

-Kang, T., 2007. Role of external fibrillation in pulp and paper properties. Helsinki University of Technology.

-Khalili, A., Ghasemian, A., Saraeian A.R., Dahmardeh galehnow, M., and Manzorolajdad, S.M., 2009. Study on the mechanical and optical properties of kraft liner paper produced from mixing of OCC and virgin hardwoods kraft pulp, Iranian Journal of Wood and Paper Science Research, 24 (2): 264-274.

-Kiaei, M., Samariha, A., and Farsi, M. 2016. Effects of montmorillonite clay on mechanical and morphological properties of papers made with cationic starch and neutral sulfite semichemical or old corrugated container pulps, BioResources 11(2): 4990-5002.

-Lagaron, J.M., Catala, R., and Gavara, R., 2004, Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials, Materials Science and Technology, 20: 1–7.

-Madani, A., Kiiskinen, H., Olson, J.A., and Martinez, D.M., 2011, Fractionation of micro fibrillated cellulose and its effects on tensile index and elongation of paper, Nordic Pulp & Paper Research Journal, 26: 745-772.

-Merrette, M. M., Tsai, J. J., and Richardson, P. H., 2005. U.S. Patent No. 6,843,888. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

-Minor, J. L., and Atalla, R. H. 1992. Strength loss in recycled fibers and methods of restoration. MRS Online Proceedings Library (OPL), 266.

-Mirshokraei, S. A., 2004. Pulp and paper technologists, 2th Ed., Ayig, Tehran, 501 p. (In Persian).

-Mazlana Main, N., Talib, R., AbdulRahman, R., ZuriyatiMohamed, A., Ibrahim, R., Adnan, S., 2015. Effect of amphoteric and cationic polyacrylamide on

Investigation of the independent and combined effect of different additives on the properties of liner and fluting paper made from OCC

J. Ebrahimpour-Kasmani[1*], A. Samariha[2], and S. Mahdavi[3]

1*-Corresponding author, Associate prof., Department of Wood and Paper Science & Technology, Savadkooh Branch, Islamic Azad University, Savadkooh, Iran, Email: jafar_kasmani@yahoo.com
2-Assistant prof., Department of Wood Industry, Technical and Vocational University (TVU), Tehran, Iran
3-Associate prof.,Wood and Forest Products Division, Research Institute of Forests and Rangelands, Agricultural Research Education and Extension Organization (AREEO). Tehran, Iran

Received: Nov., 2021 Accepted: May, 2022

Abstract

This study was carried out to compare the individual and combined effects of nanolignocelluloses (NLC), cationic polyacrylamide (CPAM), cationic starch (CS) and imported chemical long fiber (LF) in the manufacture of recycle liner and fluting paper for packaging. Individual treatments of OCC were included 15% LF, 6% NLC, 1.5% CS and 0.15% CPAM as addetives. Combined treatments were included 6% NLC and 1.5% CS, 6% NLC and 0.15% CPAM. Handsheets were made with grammage of 127 g/m^2 by application the mentioned treatments. Finally, the physical, mechanical properties and microscopic structure of handsheet were investigated. The results showed that addition of LF and NLC caused the density of handsheets decreased compared to the control. The individual and combined treatments led to increasing the tensile and burst strength of handsheet. Also, the tear strength of handsheet increased compared to the control except for the combined treatment of NLC and CS. FE-SEM images showed pores relative reduction in handsheet that prepared from combination treatments. It showed negative effect on water drainage. The addition of 6% NLC and 0.15% CPAM to OCC pulp resulted in the highest crush strengths as RCT and CMT compared to the control. SEM micrographs showed relatively reduced pores in handsheets prepared from combined treatments, which could have negative effect on the dewatering of OCC pulp.

Keywords: OCC, cationic starch, NFC, liner, fluting, microscope structure, physical properties, paper strengths.