

بهبود خواص مقاومت خشک و تر خمیر کارتن کنگره ای کهنه بازیافتی با استفاده از پلیمر های مختلفی

چکیده

در این مطالعه، کاربرد دوز های مختلف وزن های مولکولی بالا و پایین (MW) کیتوزان، نشاسته کاتیونی (CS) و پلی وینیل الکل (PVA) به طور سیستمی با استفاده از پرداخت های کارتن کنگره ای کهنه بررسی شد. توالی های مختلف فعالیت های پلیمری فوق نیز برای یافتن ترکیب بهینه برای بهبود هر دو مقاومت کششی خشک و تر بررسی شدند. برای هر تیمار، 4 کاغذ دست ساز که هر یک دارای ون 100 گرم بر متر مربع بودند ایجاد شدند. به طور کلی، مقاومت کششی کاغذ های دست ساز به طور معنی داری تحت تاثیر افزایش عوامل پلیمری قرار گرفت. بهبود اثر مواد افزونی بر روی خواص کششی خشک بیش از خواص تر بود. نتایج نیز نشان داده است که مقاومت کششی نمونه های ساخته شده از OCC با افزایش کیتوزان با وزن مولکولی با در مقایسه با انواع شاهد بهبود یافت. کیتوزان MW پایین منجر به تغییر خواص کاغذ های دست ساز شد. کاربرد عوامل پلی مری موجب کاهش کشش تا نقطه پارگی شد با این حال با افزایش دوز، کشش بهبود یافت. افزودن متوالی پلیمر ها نشان داد که کاربرد سه باره پلیمر ها برای مقاومت های خشک و تر با توالی PVA-CHI-SC حاصل شد. افزودن متوالی پلیمر های بار منفی تشکیل یک ساختار لایه ای درشت مولکول از پلی الکترولیت ها داد.

لغات کلیدی: کیتوزان، نشاسته کاتیونی، مقاومت تر، کارتن کنگره ای کهنه، پلی الکل وینیل

1- مقدمه

در طی سال های اخیر، قابلیت دسترسی به خمیر های چوب یکی از نگرانی ها و مسائل اصلی بوده است. تحقیقات اخیر بر کشف جایگزین مناسب برای مواد مبتنی بر جنگل مورد استفاده در تولید کاغذ می باشد (فاتهی، تاتوس و زیائو 2009). در میان جایگزین های احتمالی، توسعه کاغذ و خمیر با استفاده از کاغذ باز یافت شده امروزه در راس توجه قرار دارد (کازمیان، غفاری و اشوری 2012). امروزه، کاربرد کاغذ باطله روز به روز در دنیا به دلیل نگرانی های زیست محیطی، رشد جمعیت و کمبود عرضه چوب افزایش یافته است. کاغذ کارتن کنگره ای کهنه یکی از مهم ترین کاغذ های باطله برای بازیافت بر اساس درصد نرخ بازیافت و بر اساس مقدار توناژ است (اشوری و نوربخش

2008). با این حال با افزایش تعداد سیکل ها در بازیافت الیاف، مقاومت کاغذ به تدریج کاهش می یابد که این ناشی از کاهش در مقاومت پیوندی الیاف از طریق پدیده استخوانی شدن می باشد (حمزه، نجفی، هاب، صالحی و فیروز آبادی 2012). ادعا بر این است که مقاومت این الیاف بازیافت شده برای رفع تقاضای صنعت کافی نیست و از این روی مقاومت باید بهبود یابد.

یک رویکرد برای بهبود مقاومت الیاف بازیافتی، استفاده از مواد افزودنی مقاومت خشک است. آن ها معمولا پلیمر های سنتتیک یا طبیعی آب دوست و محلول در آب می باشند. رایج ترین مواد شیمیای مورد استفاده، نشاسته کاتیونی (CS) و پلی وینیل الکل (PVA) می باشند. پلیمر های مقاومت خشک با الیاف به روش های مختلف فعل و انفعال دارند. به ترتیب افزایش مقاومت پیوندی، این فعل و انفعالات موسوم به نیرو های وان در والسی، پیوند هیدروژنی، جاذب های یونی و تشکیل پیوند کوالان می باشند.

اکثریت مواد افزودنی مقاومت کاغذ بر روی دو سطح از انرژی کار می کنند که عمدتا بر تشکیل پیوند هیدروژنی به دلیل نکه داری و کارایی متکی هستند. برای مثال، نشاسته، که دارای اندازه مولکولی کافی برای تشکیل پیوند هیدروژنی با مواد سلولزی است، با افزایش تعداد پیوند های کم انرژی بین الیاف عمل می کند. به منظور دست یابی به نکه داشت خوب و بهبود کارایی استفاده از نشاسته بر روی الیاف کاغذ نشاسته کاتیونی توسعه یافت (مالاوت، کویس، پارکر و واندراکوهوک 1997) که این موضوع موجب بهبود جذب در الیاف، می شود که از طریق جذب الکترواستاتیکی به گروه های یونی بر روی سطح الیاف و ذرات در نظر گرفته می شود. نفوذ کنترل شده، مقاومت پیوندی بالا و بار خروجی کم از مزیت های مهمی هستند که به نشاسته کاتیونی بر می گردد (گالیتنبرگ و بکر 1998).

پلی وینیل الکل یکی از رایج ترین پلیمر ها می باشد که کاربرد زیادی در فرایند های تولید کاغذ دارد. پلی وینیل الکل به عنوان یکی از قوی ترین عوامل پیوندی یا بایندر موجود در صنعت کاغذ شناخته شده است و بسته به وزن مولکولی، دارای قدرت 3 تا 4 برابر بیش تر از نشاسته است (فانجی و همکاران 2009). س به دلیل حضور گروه های هیدروکسیل در هر واحد تکراری از PVA، این یکی از بهترین پلیمر ها برای تقویت الیاف سلولزی است (پلتون 2004). به علاوه، دارای پتانسیل تشکیل فیلم عالی (رتوسینوگ، نازهاد، جاندرچانک و استیون 2004) می باشد. PVA قادر به اتصال ذرات ریزتر به الیاف می باشد که هر دوی آن ها در کاغذ های چاپی استفاده می

شوند. در کاغذ سازی، PVA برای تعیین اندازه سطح برای تشکیل فیلم های با مقاومت کششی بالا و درجه بالای شفافیت، انعطاف پذیری و مقاومت یونی استفاده می شود. PVA هم چنین با نشاسته ترکیب می شود (زاکارچسم 2008).

در کاغذ سازی، کیتوزان به عنوان یک عامل مقاومت تر و خشک (Laleg & Pikulik Ivan, 1991; Lertsutthiwong, Chandkrachang, Nazhad, & Stevens, 2002; Ashori, Jalaluddin, Wan, (Kjellgren, Gällstedt,) دهی در پوشش دهی (Zin, & Mohd Nor, 2006) و نیز در پوشش دهی (Engström, & Järnström, 2006), sizing (Laleg & Pikulik Ivan, 1992; Lertsutthiwong et al., 2004; Ashori, Raverty, Vanderhoek, & Ward, (2008) تعیین اندازه (Laleg & Pikulik Ivan, 1992; Lertsutthiwong et al., 2004; Ashori, Raverty, Vanderhoek, & Ward, 2008), و نگه داشت (لی، داو و زو 2004 الف) دارد. کیتوزان به عنوان یک منبع زیست تجزیه پذیر، ضد باکتریایی، غیر سمی، دومین پلی ساکارید رایج روی زمین است (لی، دو، زو، زوان و کندی 2004 ب). این مشتق دی استیلات قابل حل در محلول از کیتین می باشد که با واکنش کیتین با مخلول هیدروکسید آبی تهیه می شود. کیتین و کیتوزان متعلق به خانواده پلی ساکارید های β (1-4) می باشند. این نوع از لینکاز گلیکوزید منجر به ساختار های توسعه یافته در حالت جامد به خصوص در حالت خشک می شود. ساختار اولیه کیتوزان مشابه با سلولز است به جز این که گروه هیدروکسیل C-2 سلولز با گروه آمینو اسیدی جایگزین می شود (لالگ پولیک 1993). کیتوزان در آب تحت شرایط قلیایی نامحلول است ولی به دلیل گروه های آمینو اسیدی در آب اسیدی محلول است.

اولین و مهم ترین هدف تولید کاغذ، تولید محصولی با مشخصات کیفی مورد تقاضای مشتری و به صرفه از نظر اقتصادی است. این مستلزم قابلیت کار خوب ماشین تولید برای افزایش سرعت است. مقاومت تر شبکه را می توان با افزایش نسبت فیبر ریز و طولانی در مرحله پرداخت، پالایش کاغذ و مقدار جامد توسعه داد. علی رغن اثر معنی دار مقاومت تر ماشین، در مطالعات اخیر، افزایش مقاومت وب تر با افزودنی های شیمیایی حاصل شده است (لالگ و پیولک ایوان 1991، 1992). بهبود مقاومت وب کاغذ تر و در نتیجه بهبود قابلیت کار ماشین کاغذ از طریق

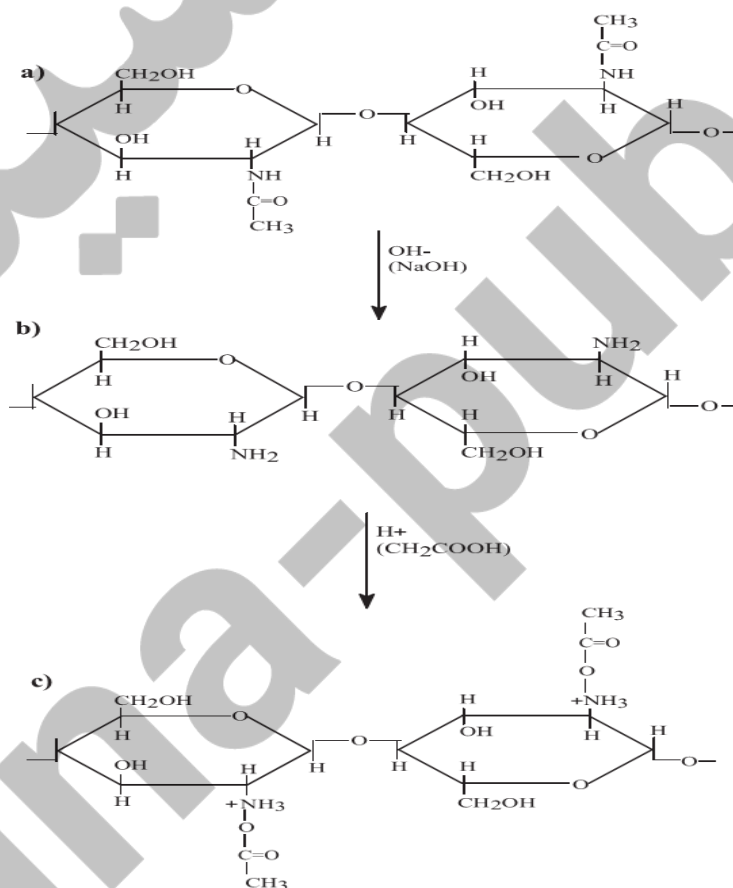
افزودنی های شیمیایی توجه زیادی را از طرف دانشگاهیان و کاغذ سازان به خود جلب کرده است (تجدو ، میرو و وتن درون 2011).

در این مطالعه، کاربرد دوز های مختلف وزن های مولکولی بالا و پایین (MW) کیتوزان، نشاسته کاتیونی (CS) و پلی وینیل الکل (PVA) به طور سیستمی با استفاده از پرداخت های کارتن کنگره ای کهنه بررسی شد. توالی های مختلف فعالیت های پلیمری فوق نیز برای یافتن ترکیب بهینه برای بهبود هر دو مقاومت کششی خشک و تر بررسی شدند

2- مواد و روش ها

2-1 مواد

مواد لیگنوسلولزی مورد استفاده برای این مطالعه، کاغذ OCC بازیافت شده بود که از کارخانه تولید کاغذ بازیافتی محلی بدست آمد. کاغذ OCC پاک سازی شده و سپس تا زمان استفاده در یخچال قرار گرفت.



شکل 1: فرمول شیمیایی کیتین، کیتوزان و استات کیتوزان

چهار ماده افزودنی در این مطالعه شامل موارد زیر بودند: چهار افزودنی مورد استفاده در این مطالعه: کیتوزان (CH) با دو وزن مولکولی مختل (کم و زیاد) ف، نشاسته کاتیونی (CS) و PVA بودند. خصوصیات پلیمرها در جدول 1 نشان داده شده است. همه محلولها برای جلوگیری از تخریب به طور تازه تهیه شدند

2-2 کاربرد پلیمرها

در این مطالعه محلول کیتوزان با انحلال کیتوزان در اسید استیک محلول 1 درصد در دمای اتاق با هم زنی 8 ساعته تهیه شد در حالی که PVA با انحلال پودر PVA در آب مقطر و حرارت دهی در صفحه داغ با یک هم زن مغناطیسی 70-75 درجه به مدت 20-25 دقیقه تهیه شد. نشاسته کاتیونی با تعلیق پودر نشاسته در آب مقطر و حرارت دهی تا 95 درجه در حمام آب با هم زنی دوره ای و سپس نگه داشتن ماده معلق در این دما برای 25-30 دقیقه در شروع ژلاتینه شدن تهیه شد. سپس محلول با آب مقطر رقیق سازی شده و قبل از استفاده در یخچال قرار گرفت.

Parameter	Ch I	Ch II	CS	PVA
Source	Shrimp shell	Shrimp shell	Potato	-
pH	-	-	7.0	5.5-6.5
Viscosity, cP	250	200	40	68
Solubility, %	99.9	99.9	100	100
Ash content, %	0.45	0.45	0.30	-
Moisture content, %	7.5	8.0	14.0	11.6
Molecular weight, Da	9×10^5	0.6×10^5	-	1.3×10^5
Degree of deacetylation, %	>75	75-85	-	-
Supplier	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Lyckeby Amylex	Sigma-Aldrich

جدول 1: خصوصیات مواد پلیمری مورد استفاده

کیتوزان در دوزهای 0.5، 0.25، 0.75 و 1 درصد به کار رفت در حالی که نشاسته کاتیونی در دوز 1، 0.5، 1.5 و 2 درصد بر اساس وزن خشک خمیر استفاده شد. به علاوه، سه غلظت PVC با ترکیب مختلف افزودنی های مقاومت خشک برای مقایسه نتایج استفاده شد. در رابطه با ترکیب، 6 پلیمر با دوزهای مختلف 0.5 درصد کیتوزانف 0.5 درصد نشاسته کاتیونی و 1 درصد PVA استفاده شد. محلول های با دوزهای مختلف به 1000 میلی لیتر محلول اصلی با پیوستگی 3 درصد خمیر OCC افزوده شدند. ترکیب به مدت 20 دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. در رابطه

با ترکیب افزودنی ها، بعد از افزودن هر عامل، سوسپانسیون به مدت 3 دقیقه ترکیب شده و سایر افزودنی ها افزوده شدند. سپس سوسپانسیون با آب مقطر ترکیب شد.

2-3 آزمایش تشکیل کاغذ

بعد از ترکیب سوسپانسیون خمیر، کاغذ های دست ساز با وزن هدف 100 گرم بر میلی گرم در یک قالب کاغذی بر اساس استاندارد TAPPI تولید شد. برای تعیین خواص مقاومت خشک، نمونه ها در رطوبت نسبی 50 درجه و دمای 23 درجه بر اساس TAPPI T 402 SP-98 به مدت 4 ساعت قرار گرفته و خواص کششی و کاغذ بر اساس ISO 1924-2 تست شدند. پنج تکرار برای هر تیمار تست شد.

برای مقاومت تر، خواص کششی کاغذ ها با ISO 1924 تعیین شد. در این نقطه، کاغذ حاوی 30 تا 60 درصد محتوی جامد است. بیش از 20 تکرار برای هر تیمار تست شده و محتوای ماده خشک نمونه ها با وزن نمونه ها در حالت و خشک تعیین شد.

لازم به ذکر است که تابع نمایی با داده های پاسخ مقاومت حاصل از پلیمر های ترکیبی و پاسخ مقاومت نرمال با محتوی جامد برازش داشت. برای ساده سازی آزمایشات، AKD به دوغاب محلول افزوده شد.

3-نتایج و بحث

3-1 اثرات پلیمر های بر خواص کاغذ

داده ها بر روی مقاومت کششی تر مافذ های تیمار شده با مواد افزودنی پلیمر در شکل 2 و 3 نشان داده شده است. در حالی که شکل 4 خواص یکسان را در شرایط خشک نشان می دهد. به طور کلی افزودن مواد افزودنی در غلظت های مختلف موجب بهبود مقاومت کششی کاغذ در شرایط خشک و تر شد. نتایج نشان می دهد که افزایش هر دو کیتوزان موجب افزایش این مقاومت می شود. به علاوه، کاربرد کیتوزان اثر منحصر به فردی بر روی خواص مقاومت در مقایسه با نشاسته کاتیونی و کاغذ فراوری شده PVA داشت. برای مثال در 1 درصد دوز کیتوزان 2، افزایش در مقاومت کششی حدود 40 درصد بیش از نمونه شاهد بود.

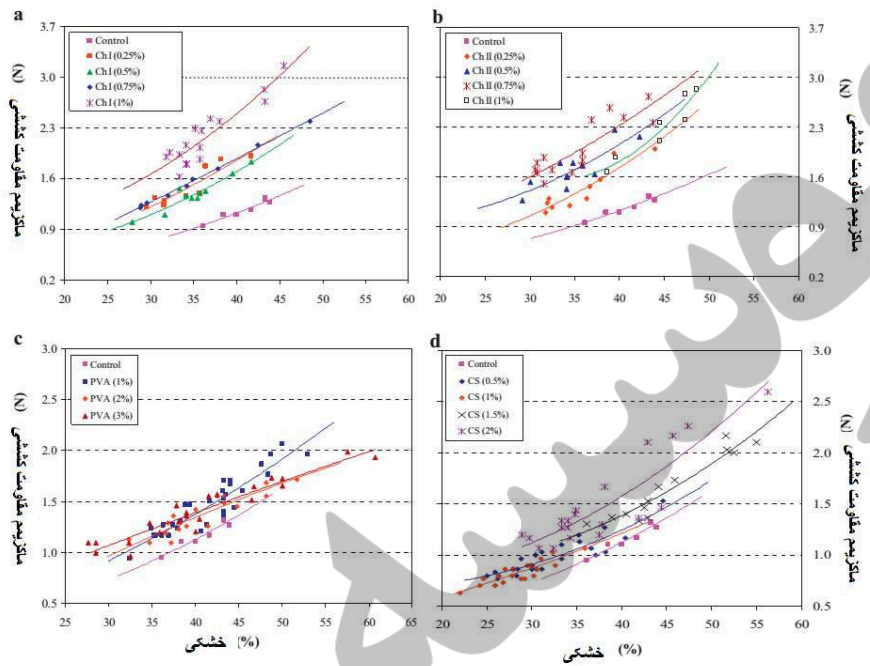
روند مشابه برای کیتوزان 1 مشاهده شد. با این حال افزایش فراتر از 0.75 درصد کم تر بود افزایش غلظت کیتوزان از 0-75 درصد منجر به افزایش 15-25 درصدی در مقاومت شد ولی افزایش کیتوزان بیشتر منجر به افزایش 10 درصدی در خواص مقاومت در مقایسه با 0.75 درصد کیتوزان شد. این نشان می دهد که کیتوزان باید بر اساس نیاز

های کیفی محصول نهایی استفاده شود. این نتایج هم هخوانی خوبی با یافته های قبلی با استفاده از کیتوزان دارند. تفاوت در عملکرد کیتوزان استفاده شده ناشی از تفاوت در وزن مولکولی پلیمر است در حالی که کیتوزان طولی تر منجر به افزایش تماس بین الیاف نسبت به انواع کوتاه تر می شود.

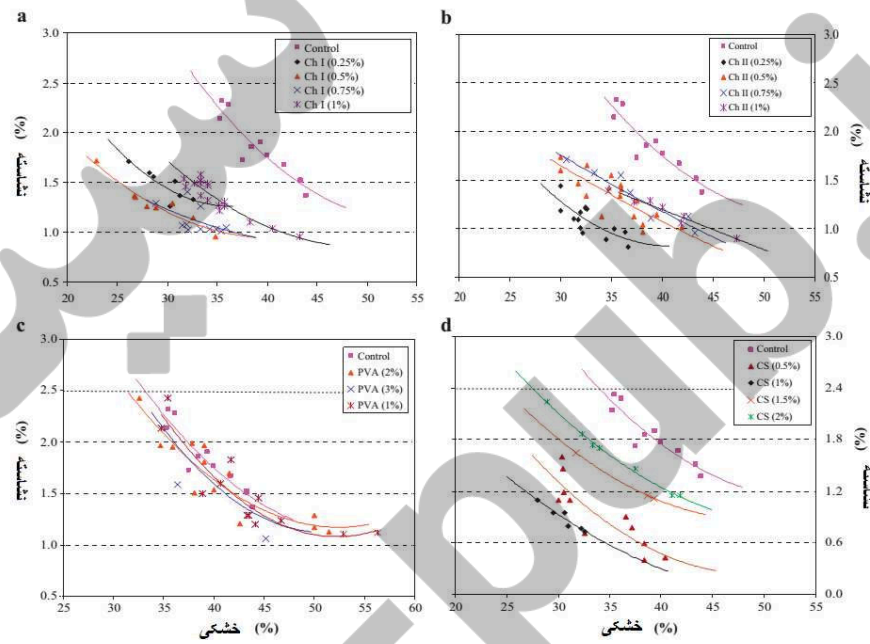
خواص کششی خشک زمانی افزایش یافت که افزودنی های فوق به خمیر افزوده شد. مشابه با شرایط خشک، اثر کیتوزان با غلظت های پایین بر روی خواص کششی کاغذ بهتر از سایر افزودنی ها بود برای مثال در 1 درصد کیتوزانف افزایش شرایط خشک در شاخص تنشی و کششی به ترتیب 22 و 7 درصد بیش تر از شرایط تر بود. زیرا کیتوزان موجب بهبود مقاومت پیوندی کاغذ با ایجاد پیوند های اضافی می شود. چون گروه های آمینی یونیزه کیتوزان با الیاف تماس برقرار می کنند، در حضور آب آن ها تشکیل پیوند های یونی و آمینی می دهند. خواص مکانیکی کاغذ بستگی به اثرات سودمند بر روی کاغذ دارد.

ساختار شیمیایی اولیه کیتوزان و PVA به صورت زنجیره های پلیمری خطی است در حالی که نشاسته متشکل از آمیلو پکتین است که انشعابی می باشد. نشاسته دارای لینکاژ الفا است که به آن شکل مارپیچ می دهد. هم کیتوزان و هم نشاسته کاتیونی دارای گروه های آمینی و امونیومی می باشند که یک ویژگی کاتیونی قوی به کیتوزان و نشاسته کاتیونی می دهد در حالی PVA دارای این عملکرد نیست. PVA دارای خاصیت غیر یونی است. پیوند های امیدی در طی خشک سازی تولید می شوند. این فعل و انفعالات موجب بهبود مقاومت پیوند درونی و مقاومت کاغذ به آب می شود.

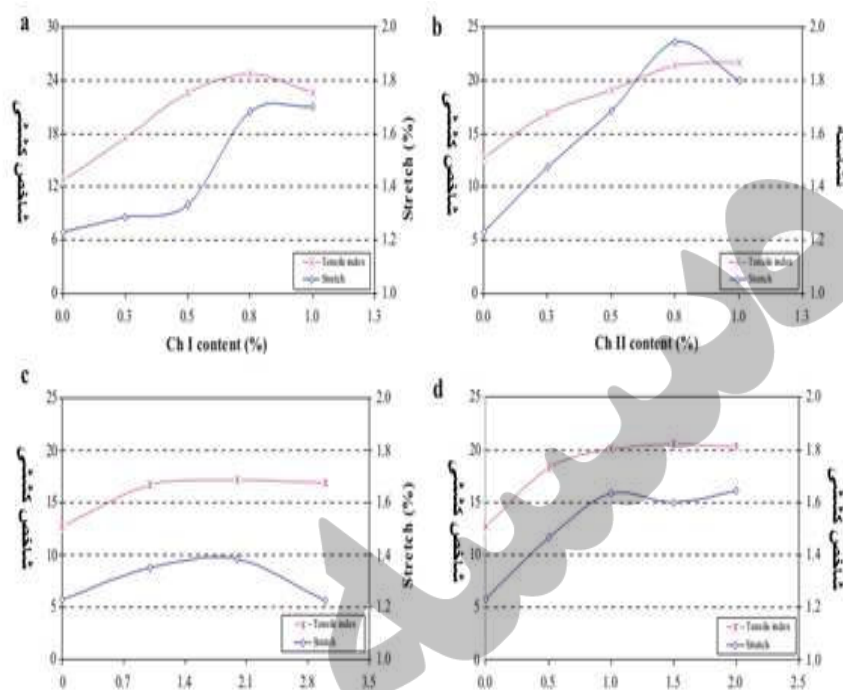
شکل 3 و 4 کشش تا شکستگی کاغذ با تیمار با کیتوزان، نشاسته کاتیونی و PVA را در شرایط خشک و تر نشان می دهد. در شرایط تر، نتایج نشان می دهد که مقادیر نشاسته نمونه های تیمار شده در محل شکست کم تر از شاهد بود ولی با افزایش غلظت مواد افزودنی، نشاسته بهبود یافت. برای مثال در خشکی 35 درصد، مقدار نشاسته برای دوز های 0.5 و 1 درصد نمونه تیمار شده با کیتوزان به ترتیب 1 و 1.5 درصد بود. رفتار نشاسته مشابه در شرایط خشک برای همه افزودنی ها اتفاق افتاد.



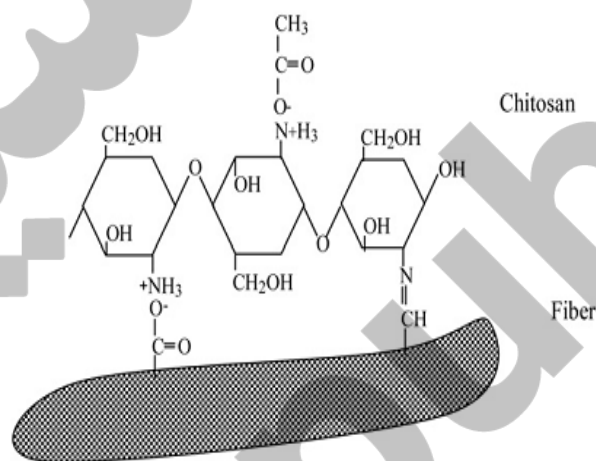
شکل ۲: افزایش مقدار مواد افزودنی و خشکی



شکل 3: اثر افزایش مواد افزودنی و خشکی بر روی خواص کششی تر



شکل 4: اثر افزایش محتوی مواد افزایشی بر روی خواص کششی



شکل 5: تشکیل پیوند های یونی و امینی بین کیتوزان و الیاف خمیر

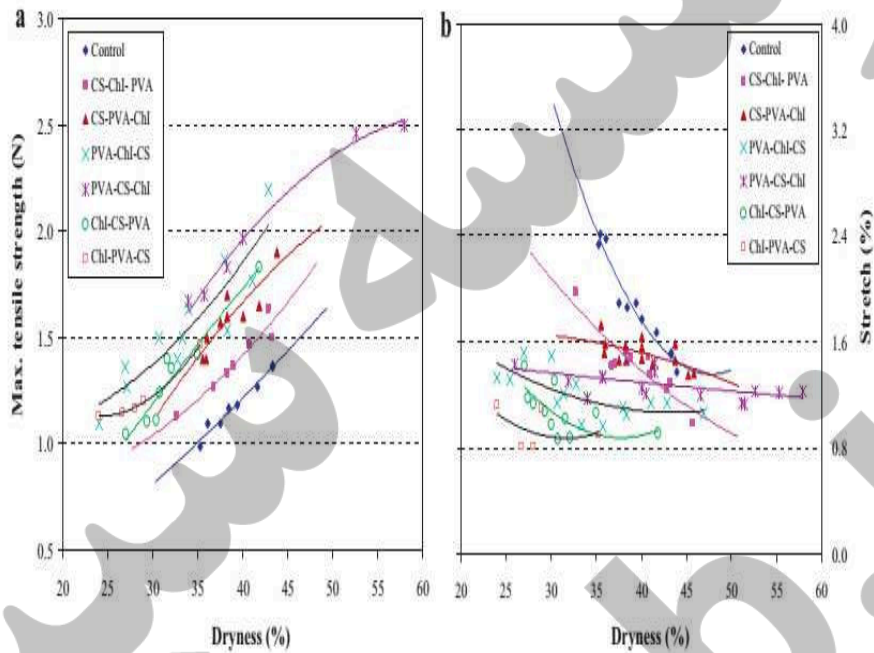
ولی کیتوزان 1 و 2 با کم ترین غلظت بیشترین مقادیر کششی را نشان داد. همان طور که قبلا گفته شد، دلیل این پدیده به تفاوت ناشی از ماهیت شیمیایی نسبت داده شده است.

بر عکس شرایط تر، نمونه های تیمار شده مقادیر کششی بالایی را در شرایط خشک در مقایسه با شاهد نشان دادند. در PVA، افزایش کششی کم تر از نشاسته کاتیونی و کاغذ های فراوری شده با کیتوزان بود. کاغذ های فراوری شده با کیتوزان با کم ترین غلظت دارای بیشترین مقدار بودند. همانند نشاسته کاتیونی، اثر زمانی بیشتر بود که دوز

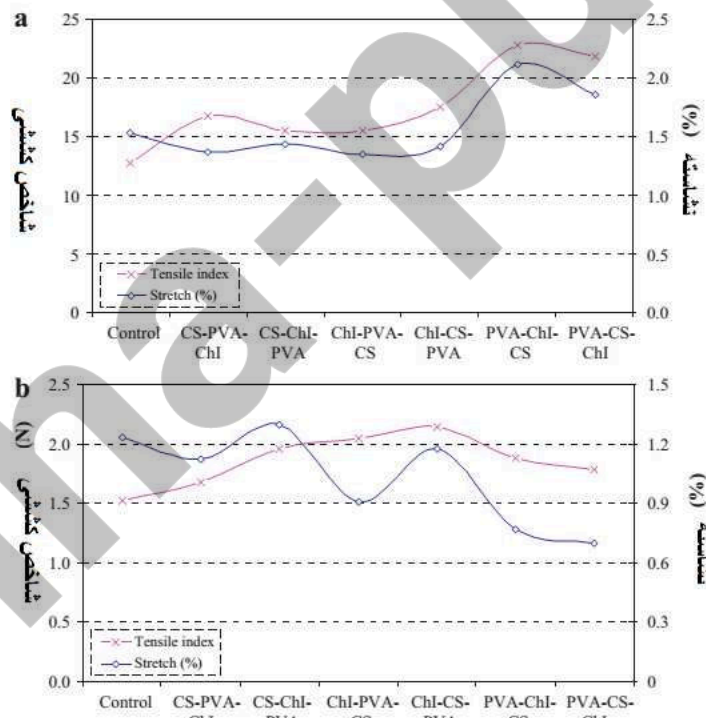
پلیمر بالاتر بود

2-3 اثر افزایش پلیمر

در این مطالعه توالی های افزایش پلیمری، ترکیب بهینه ای برای بهبود مقاومت خشک و تر بودند. شکل های 6 و 7 خواص کششی کاغذ های تولید شده را نشان می دهد. به طور کلی، افزایش پلیمر در هر توالی موجب افزایش مقاومت کششی نسبت به شاهد شد.



شکل 6: اثر افزایش پلیمر و خشکی بر روی خواص کششی تر



شکل 7: اثر افزایش پلیمر بر روی خواص کششی خشک و تر

به دلیل همبستگی معنی دار بین پارگی شبکه تر و مقاومت و کشش ترکیبی، پتانسیل تیمار های شیمیایی برای بهبود قابلیت اجرایی شبکه در ماشین کاغذ بر اساس عامل ترکیبی تعیین شد. در شکل 7، فراوری متوالی الیاف با PVA-Chi-CS و CS-PVA-Chi نتایج بهتری را نشان داد زیرا آن ها مقاومت کششی بالاتری را نشان داده و منجر به کاهش در نشاسته در مقایسه با شاهد شد.

کاتجا و همکاران (2012) گزارش کردند که افزایش پلیمر های بار مثبت موجب تشکیل ساختار های درشت مولکولی پلی الکترولیت می شود PEM موجب افزایش سطح تماس مولکولی در اتصال الیاف می شود. پی برده شده است که چند لایه ها ایجاد تعداد زیادی از تماس های الیاف در کاغذ می شود. استفاده از چند لایه های پلی الکترولیک موجب افزایش مقاومت کاغذ خشک با کاهش خفیف در چگالی می شود. افزایش در مقاومت بستگی به جذب پلیمر دارد که تحت تاثیر پارامتر های مختلف است.

4- نتیجه گیری

استفاده از الیاف بازیافت شده در محصولات کاغذی در حال افزایش بوده و نیاز به بهبود خواص مقاومت محصولات کاغذی ساخته شده از این الیاف دیده می شود. استفاده از افزودنی مقاومت خشک یک راه حل است. در این مطالعه افزودنی پلیمری برای بهبود مقاومت کششی کاغذ OCC استفاده شد. برخی از نتایج افزودن عوامل مقاومت به شکل زیر است:

- 1- خواص کششی نمونه های تیمار شده با همه نوع افزودنی بیش از نمونه های شاهد بود
- 2- افزودن کیتوزان اثر مثبت تری بر روی مقاومت کششی در مقایسه با کاغذ های تیمار شده با نشاسته کاتیونی و PVA داشت
- 3- افزایش کیتوزان موجب افزایش مقاومت کششی خشک و مرطوب شد ولی نرخ افزایش از 0 تا 5 درصد در مقایسه با 0.75-1 درصد صرف نظر از وزن مولکولی بود
- 4- نتایج نشان داد که کیتوزان با وزن مولکولی بالا عملکرد بهتری در بهبود مقاومت خشک و تر کاغذ ها داشت
- 5- مقادیر کششی کاغذ های اندازه بندی شده کاهش یافت ولی با افزایش دوز مواد افزودنی افزایش یافت

- 6- مواد پیوند خوبی بر روی سطح فیبر نشان داده و قادر به پر کردن فاصله بین الیاف بودند و این موجب تثبیت پیوند بین الیاف و فیبریل ها شد
- 7- خواص کششی خشک به طور معنی داری با افزایش متوالی پلیمر افزایش یافت. توالی بهینه به صورت PVA-CHI-CS است.