مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال پنجم، شماره ۳، شماره پیاپی ۱۹، پاییز ۱۳۹۹
Vol. 5, No. 3, Issue No. 19
Autumn 2020, Quarterly
صفحه ۳۹-۳۱

Iran Polymer Technology: Research and Development

ویژگی‌ها و کاربردهای انواع پلی‌اکریل‌آمیدها در کاغذسازی

لاله کریمی[۱]، محمدهادی آریائی منفرد*[۲]، الیاس افرا[۳]

۱ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشجوی کارشناسی ارشد صنایع سلولزی

۲ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، استادیار-گروه علوم و مهندسی کاغذ

۳ گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ، دانشیار-گروه علوم و مهندسی کاغذ

چکیده ...

صنعت خمیر کاغذ و کاغذ یکی از بزرگ‌ترین صنایع در جهان است. این صنعت به سرعت در حال پیشرفت بوده، سرعت ماشین کاغذ نیز در حال افزایش است و فناوری مواد شیمیایی کاغذسازی اهمیت بیشتری پیدا کرده است. مسائل مربوط به قیمت و کیفیت محصول باعث شده است که تولیدکنندگان کاغذ، توجه بیشتری به استفاده از مواد افزودنی برای بهبود کیفیت کاغذ نشان دهند. در تولید کاغذ، طیف وسیعی از مواد افزودنی با اشکال، ویژگی‌های مختلف، توزیع اندازه و رفتار شیمیایی سطحی مختلف استفاده می‌شوند. پلی‌آکریل‌آمیدها، پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا هستند که در صنعت کاغذسازی به‌عنوان رزین‌های مقاومت خشک و کمک‌نگه‌دارنده استفاده می‌شود. این رزین‌ها در بخش پایانه‌تر سامانه کاغذسازی به تعلیقی خمیرکاغذ اضافه می‌شوند که با تشکیل پیوندهای هیدروژنی بیشتر بین الیاف، باعث افزایش ماندگاری الیاف، نرمه‌ها، پرکننده‌ها و ذرات ریز و درنتیجه باعث بهبود خواص مقاومتی خمیر کاغذ و جلوگیری از هدررفت مواد و کاهش هزینه‌های تولید می‌شود. در سال‌های اخیر، تحقیقات عمدتاً به توسعه تولید پلی‌اکریل‌آمیدهای چندکاره متمرکز شده است. با تعمیق تحقیقات، برخی از عملکردهای برتر پلی‌اکریل‌آمیدهای جدید به‌تدریج مورد استفاده و تولید قرار می‌گیرند.

واژه‌های کلیدی:

کاغذ سازی
کمک‌نگه‌دارنده
پلی اکریل آمید
الیاف نرمه
پایانه‌تر

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
Hadiaryaie@gmail.com

۱ مقدمه

امروزه کارخانه‌های کاغذسازی در بخش شیمی پایانه‌تر می‌توانند بسیاری از مشکلات و معایب ساختاری مربوط به ویژگی کاغذها را بررسی و آن را متناسب با استانداردها و نیاز مصرف‌کنندگان تطابق دهند. امروزه با توجه به کمبود مواد اولیه چوبی و حفاظت از محیط زیست، صنایع کاغذسازی توجه ویژه‌ای به امر بازیافت داشته است؛ به همین دلیل یکی از مواردی که در شیمی پایانه‌تر مطرح می‌شود، افزایش مصرف الیاف بازیافتی است. الیاف بازیافتی اغلب با ناخالصی‌ها و مواد شیمیایی مصرفی در جوهرزدایی و دیگر مواد آلاینده همراه هستند. چنین موادی باعث افزایش زباله‌های آنیونی (Anionic Trash) و افزایش مصرف افزودنی‌ها می‌شود و از آن‌جایی که الیاف بازیافتی نسبت به الیاف بکر دچار افت ویژگی‌های مقاومتی شده‌اند، مصرف رزین‌های مقاومت خشک را افزایش می‌دهند [۱].

از دیرباز مواد معدنی به‌عنوان پرکننده‌ها در صنعت کاغذسازی استفاده می‌شوند. از مواد معدنی به ویژه در کاغذهای چاپ و تحریر برای افزایش درجه روشنی، ماتی و شکل‌گیری مناسب ورق کاغذ استفاده می‌شود. ماندگاری این مواد به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی و اقتصادی بسیار حائز اهمیت است [۲]. آبگیری کافی از شبکه تر و تشکیل مناسب ورق کاغذ باید به‌گونه‌ای انجام شود که باعث حداکثر ماندگاری ذرات ریز و مواد معدنی شود، ولی لخته‌سازی (Flocculation) این ترکیبات برای ماندگاری بر روی شبکه‌تر کاغذ باید حداقل مقدار ممکن باشد [۳].

مصرف رزین‌های مقاومت خشک در جهت بهبود ماندگاری و آبگیری عمل می‌کنند. این پلیمرها حاوی گروه‌های آمیدی نوع اول و محلول در آب قادر به تشکیل پیوند هیدروژنی با الیاف سلولزی هستند و پیوند بین الیاف را بهبود می‌بخشند. شایان گفتن است که پلی‌اکریل‌آمیدها همانند نشاسته کاتیونی، باعث بهبود ویژگی‌هایی که با پالایش قابل دستیابی نیست، می‌شوند [۴]. از رزین‌های مقاومت خشک برای ایجاد مقاومت در کاغذ بسیار شبیه نشاسته کاتیونی استفاده می‌شود. این رزین‌ها برای افزایش سطح اتصال بین الیاف و افزایش پیوند هیدروژنی که ورق کاغذ را در حالت خشک نگه می‌دارد، استفاده می‌شوند. رزین‌های مقاومت خشک از دهه ۱۹۵۰ وجود داشته، بیشتر در کره و ژاپن استفاده می‌شدند که نشاسته بیشتر به‌عنوان منبع غذایی در نظر گرفته می‌شد. علاوه بر این، پلی‌اکریل‌آمیدهای با وزن مولکولی کم به‌راحتی در سطح تجاری در دسترس هستند و از آن زمان، تعداد محصولات موجود رشد کرده، از نظر اقتصادی با نشاسته کاتیونی قابل رقابت است. هم اکنون از پلی‌اکریل‌آمیدها و پلی‌وینیل‌آمین‌های گلی‌اکسال‌دار شده استفاده می‌شود [۵].

برخی از آلاینده‌های موجود در آب سفید بر خواص لخته‌سازها و سطح ذرات ریز تأثیر می‌گذارند و باعث کاهش کارایی عمل لخته‌سازی می‌شوند [۶]. علاوه براین استفاده مجدد از این آب باعث افزایش تجمع نرمه‌ها، پرکننده‌ها و مواد محلول و کلوئیدی بی‌ثبات باعث کاهش میزان آبگیری و کاهش بازده در سامانه کاغذسازی می‌شود. کمک‌نگه‌دارنده‌ها یا لخته‌سازها معمولاً قبل از تشکیل ورق کاغذ در بخش پایانه‌تر کاغذسازی به‌منظور بهبود ماندگاری و آبگیری به تعلیقی خمیرکاغذ اضافه می‌شوند. ماندگاری نرمه‌ها و پرکننده‌ها در سامانه، امری مهم و ضروری است [۷، ۵].

هدف از ارائه مقاله حاضر، بررسی و معرفی و کاربرد پلی‌اکریل‌آمید در کاغذسازی، فعل و انفعالات مواد کمک‌نگه‌دارنده با الیاف سلولزی، نرمه‌ها و سایر اجزای تعلیقی‌های کاغذسازی در زمان کاغذسازی است.

۲ ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری در کاغذسازی

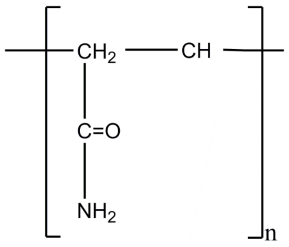
ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری یکی از دشوارترین توازن‌ها در عملیات جدید کاغذسازی برای دستیابی به خواص هر نوع کاغذ است. سامانه‌های ماندگاری برای درک ما از شیمی پایانه‌تر بهبود یافته است و ماشین-آلات کاغذی تقاضای بیشتری پیدا کرده‌اند. برای دستیابی به تعادل ماندگاری، آبگیری و شکل‌گیری در ماشین آلات جدید، اغلب دو، سه یا حتی چهار ماده شیمیایی لازم است. این موارد گاهی اوقات شامل ماده منعقدکننده برای خنثی‌سازی زباله‌های آنیونی، بنتونیت، پلی‌اکریل‌آمیدهای آنیونی یا کاتیونی یا نشاسته کاتیونی است [۸]. عوامل متعدد نظیر طراحی ماشین کاغذ، متغیرهای تولید، ویژگی‌های خمیر، شیمی بخش پایانه‌تر ماشین کاغذ و استفاده از مواد کمک نگه‌دارنده، بر تعادل بین مقادیر ماندگاری و شکل‌گیری کاغذ و همچنین قابلیت آبگیری از خمیر، تأثیر بسزایی داشته، تلاش متخصصان کاغذسازی بر این است تا با به‌کارگیری فناوری جدید و استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده مناسب در بخش پایانه‌تر ماشین کاغذ، حداکثر ماندگاری را با حفظ شکل‌گیری کاغذ تأمین کرده، با افزایش قابلیت آبگیری از خمیر نسبت به افزایش سرعت ماشین کاغذ و افزایش مقدار تولید اقدام کنند [۹، ۱۰].

تمرکز بیش از حد لخته‌سازها باعث ایجاد مشکل و اثر منفی در آبگیری می‌شود. استفاده بیشتر از حد مجاز عوامل

کمک‌نگه‌دارنده‌ها در سامانه، باعث ایجاد لخته‌های بزرگ و کاهش زمان آبگیری می‌شود. زیرا خارج شدن آب بینابینی از این کانون‌ها دشوار است. زمان تماس افزودنی‌های شیمیایی یکی از عواملی است که باید در سامانه لحاظ شود؛ زیرا مدت زمان طولانی تماس، اثر افزودنی‌ها را به‌شدت کاهش می‌دهد و در نتیجه بازده هم کاهش می‌یابد [۵].

۳ معرفی پلی‌اکریل آمیدها

پلی‌اکریل‌آمیدها (Polyacrylamides (PAM)) یکی از پلی‌الکترولیت‌های پرمصرف در صنعت کاغذسازی است. این ماده منشأ آلی دارد و از طریق برقراری پیوند هیدروژنی بین گروه‌های آمیدی نوع اول و مولکول‌های سلولز موجب پیوند بین الیاف می‌شود و همچنین نقش لخته‌ساز و کمک‌نگه‌دارنده در صنعت کاغذسازی دارد (شکل ۱). این ماده بسیار متنوع است و وزن مولکولی و چگالی بار متفاوتی دارد [۱۱]. وزن مولکولی پلی‌اکریل‌آمیدها بین ۲۰-۵ میلیون گرم در هر مول است [۱۲]. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی درشرایط اسیدی، عملکرد مناسبی برای ماندگاری داشته، الیاف و نرمه‌های الیاف آنیونی برروی مناطق با بارکاتیونی این پلیمر جذب شده، تشکیل لخته می‌دهند. در شرایط قلیایی، پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی به‌خوبی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی عمل نمی‌کند، زیرا در شرایط با pH قلیایی، غلظت گروه‌های هیدروکسیل منفی زیاد بوده، این گروه‌ها جذب مناطق با بار مثبت پلیمر شده، درنتیجه پلیمر به‌صورت گرد و کروی در می‌آید. برای بهبود عملکرد پلی‌اکریل‌آمید آنیونی لازم است در ابتدا برروی ذرات و توسط پلیمرهای کاتیونی، مناطق با بار مثبت ایجاد شود و سپس این نقاط توسط سازوکار وصله‌زنی و پل‌زنی توسط پلیمر آنیونی جذب شوند [۱۳]. پلی‌اکریل‌آمیدها به دو دسته کلی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی (APAM) و پلی‌اکریل‌آمیدکاتیونی



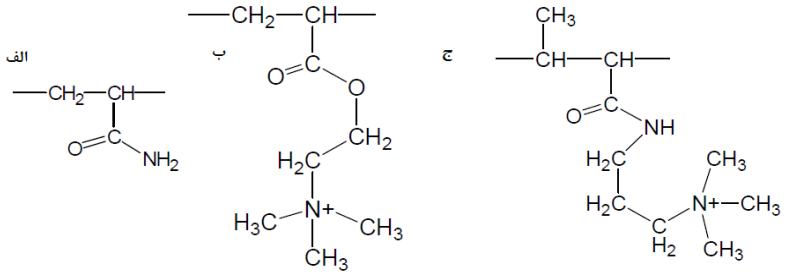
شکل ۱ ساختار شیمیایی پلی‌اکریل‌آمید [۱۵].

(CPAM) تقسیم می‌شوند.

پلیمر کمک‌نگه‌دارنده کاتیونی با پلیمری‌شدن رادیکال‌های آزاد در مخلوطی حاوی ۹۰ تا ۹۹ درصد مونومرهای خنثی اکریل‌آمید با توازن مواد فعال تشکیل‌شده از یک مونومر اکریل‌آمید جایگزین کاتیونی تهیه می‌شود. مونومرهای متداول مورد استفاده در شکل ۲ نشان داده شده است. در نهایت هر یک از این محصولات نیاز به تشریح و تثبیت مقرون‌به‌صرفه بودن در مقایسه با خانواده اصلی اکریل‌آمید کاتیونی دارد [۱۴].

۳-۱ پلی‌اکریل آمید آنیونی

پلی‌اکریل‌آمید آنیونی در دهه ۱۹۵۰ برای اولین بار با کوپلیمر کردن اکریل‌آمید با اکریلیک‌اسید ساخته شد که در آن گروه COOH اکریلیک اسید جایگزین گروه‌های $CONH_2$ می‌شود. گروه‌های کربوکسیل اسیدهای ضعیف به شمار می‌روند و یونی شدن آن‌ها به شرایط pH اسیدی (۵-۴) فقط بخشی از کربوکسیل‌ها یونی می‌شوند. بنابراین در این pH تمام گروه‌های آنیونی پلی‌اکریل‌آمید یونیزه نمی‌شوند ولی در شرایط کاغذسازی قلیایی pH (۸/۵-۸) پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به‌طور کامل یونیزه و دارای بار منفی می‌شود [۱۷]. طبق گزارش محققان مختلف، پلی‌اکریل‌آمید آنیونی باعث حفظ نرمه‌ها در هنگام تشکیل ورق کاغذ می‌شود [۱۱، ۱۸، ۱۹]. کربنات کلسیم



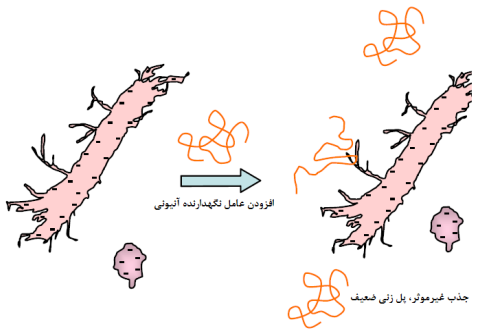
شکل ۲ ساختارهای شیمیایی مونومرهای متداول مورد استفاده برای سنتز محصولات عوامل کمک‌نگه‌دارنده پلی‌اکریل‌آمید الف) مونومر اکریل‌آمید بدون بار ب) مونومر کاتیونی آمونیوم کواترنری-نوع استری ج) مونومرکاتیونی آمونیوم کواترنری-نوع آمیدی [۱۶].

در انواع کاغذهای چاپ به‌عنوان پرکننده مورد استفاده قرار می‌گیرد که برای حفظ این پرکننده می‌توان از کمک‌نگه‌دارنده آنیونی استفاده کرد. چون کربنات کلسیم در نبود پراکنده‌سازها از خود رفتار مثبت نشان می‌دهد. پلی‌اکریل آمید آنیونی در مقایسه با پلی‌اکریل آمیدکاتیونی وزن مولکولی قابل دسترس‌تر دارد (در هر مول بیشتر از ۱۰ میلیون گرم). در وزن مولکولی بالاتر، اثربخشی کمک‌نگه‌دارنده آنیونی بیشتر است [۲۰]. یکی از اولین مواردی که باید در هنگام استفاده از عوامل کمک‌نگه‌دارنده‌های آنیونی در نظر گرفته شود، روشی است که چنین مواد افزودنی می‌توانند خود را به سطوح سلولزی متصل کنند. به‌طور معمول، کاربردهای سامانه‌های نگه‌دارنده دو ترکیبی با عامل کاتیونی مناسب با بار بالا است. این مفهوم در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده شده است.

۳-۲ پلی‌اکریل آمید کاتیونی

پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به‌دلیل بار منفی خود هیچ‌گونه جاذبه مستقیمی بین خود و الیاف کاغذسازی ندارد؛ به‌همین دلیل ماده کاتیونی مانند علوم باید همراه با آن مصرف شود تا موجب ماندگاری آن شود. برای جلوگیری از نیاز به ماده کاتیونی می‌توان گروه کاتیونی را به‌طور مستقیم به پلی‌اکریل‌آمید اولیه متصل کرد. با کوپلیمری‌شدن مونومر کاتیونی یا با تغییر بعضی از گروه‌های آمیدی به گروه‌های کاتیونی می‌توان پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی تولید کرد.

در پلی‌اکریل‌آمید مصرفی به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک، باید ۱۰ درصد از مونومرها باردار شوند یا قابلیت باردارشدن داشته باشند. این ماده در تمام دامنه pH سامانه کاغذسازی کاملاً باردار است. ساختارهای شیمیایی مونومرها معمولاً برای تولید سنتز محصولات کوپلیمر اکریل‌آمید کاتیونی استفاده می‌شود [۱۶].

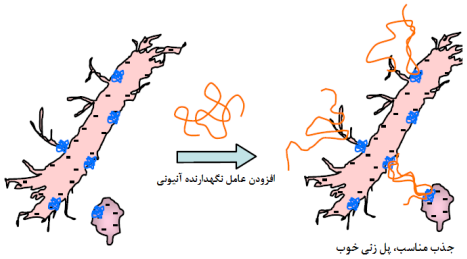


شکل ۳ عدم جذب مؤثر و پل‌زنی‌ها در تعلیقی مواد سلولزی با بار سطح غالباً منفی [۱۶].

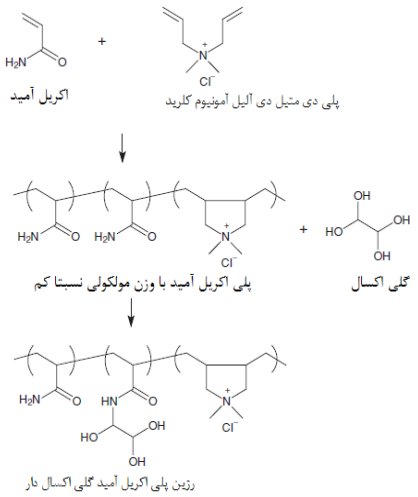
۳-۳ پلی‌اکریل آمید گلی‌اکسال‌دار شده

در حالی که رزین‌های پلی‌آمید اپی‌کلروهیدرین (PAE) غالب است، رزین‌های پلی‌اکریل آمید گلی‌اکسال‌دار (Glyoxalated Polyacrylamide (GPAM)) مهم‌ترین فناوری بعدی است که برای بهبود مقاومت تر کاغذ استفاده می‌شود. رزین‌های پلی‌اکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار خود را از رزین PAE متمایز می‌کند؛ به این دلیل که یکی از سازوکارهای توسعه مقاومت تر، ایجاد پیوندهای شیمیایی مرحله شکل‌گیری با الیاف کاغذ است که در هنگام تر شدن مجدد کاغذ برگشت‌پذیر است. این ویژگی اجازه می‌دهد تا کاغذهای ساخته شده با استفاده از رزین‌های مقاومت تر پلی‌اکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار به راحتی بازسازی و بازیافت شوند. توسعه‌های اخیر در این فناوری بر روی اصلاح سطح ساختاری و سطح عملکرد برای افزایش مقاومت تر کوتاه مدت اولیه متمرکز شده است. این رزین در حال حاضر برای تهیه مقاومت موقتی تر برای انواع کاغذهای بهداشتی به‌ویژه کاغذهای دستمال توالت، بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد. رزین‌های پلی‌اکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار همچنین در مقواهای بازیافتی برای تأمین مقاومت، بهبود ماندگاری و آبگیری و افزایش سرعت دستگاه استفاده می‌شوند [۵]. روش ساخت رزین‌های GPAM و PAE مشابه است. ابتدا پلیمری با وزن مولکولی نسبتاً کم از اکریل‌آمید و پلی‌دی‌متیل‌دی‌آلیل‌آمونیوم‌کلرید (Diallyldimethylammoniumchloride (PolyDADMAC)) تهیه می‌شود. این «پیش‌پلیمر» سپس با گلی‌اکسال واکنش داده و رزین GPAM مورد نظر را تشکیل می‌دهد (شکل ۵).

۴ دلمه‌سازی و پایدارکردن ذرات



شکل ۴ جذب مؤثر و پل‌زنی‌ها، استفاده از محل‌های کاتیونی در سطوح مربوطه [۱۶].

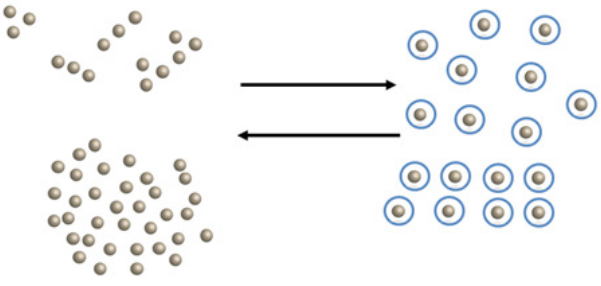


شکل ۵ تولید رزین‌های مقاومت تر پلی‌اکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار [۵].

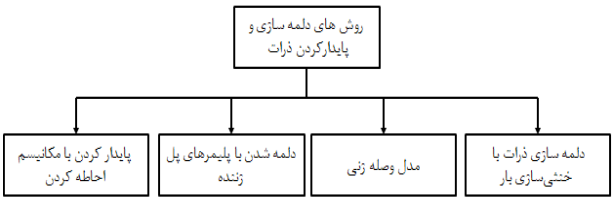
در اثر دلمه‌شدگی یا به‌عبارتی انباشتگی (Agglomeration)، ذرات ریز در ابتدا به الیاف چسبیده، الیاف نیز به‌طور مکانیکی بر روی توری باقی می‌مانند. از مهم‌ترین سازوکارهای متداول دلمه‌سازی می‌توان به خنثی‌سازی بار، مدل وصله‌زنی، دلمه‌سازی با پلیمرهای پل زننده و پایدارکردن با سازوکار احاطه کردن اشاره کرد (شکل ۶). علاوه بر خواص الیاف و نرمه‌های الیاف، خواص مربوط به مواد شیمیایی کمک‌نگه‌دارنده نیز تأثیر زیادی بر کیفیت و کمیت لخته‌های ایجاد شده دارد. مواد شیمیایی کمک‌نگه‌دارنده با توجه به چگالی بارشان به دو دسته دلمه‌ساز و لخته‌ساز تقسیم می‌شوند. دلمه‌سازها، مواد یا پلیمرهای با چگالی بار کاتیونی بالا بوده که باعث خنثی‌سازی بار ذرات می‌شوند.

۴-۱ دلمه‌سازی ذرات با خنثی‌سازی بار

الیاف و ذرات پرکننده دارای لایه‌ی دوگانه الکتریکی هستند و این لایه دوگانه الکتریکی باعث دافعه بین آن‌ها می‌شود. حال اگر از



شکل ۷ مدل دلمه‌سازی ذرات با خنثی‌سازی بار [۲۲].

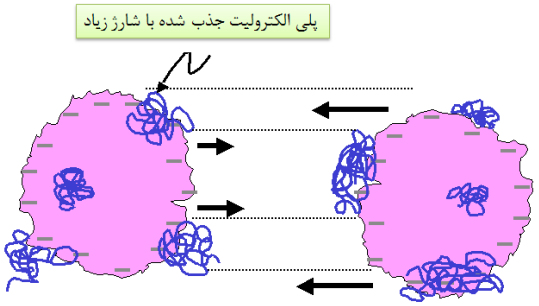


شکل ۶ سازوکارهای دلمه‌سازی و پایدارکردن ذرات [۵، ۱۴].

مواد شیمیایی مانند پلی کربوکاتیون به‌صورت کنترل شده استفاده شود، از شدت بار منفی آن‌ها کاسته می‌شود و لایه‌ی دوگانه الکتریکی نازک‌تر شده، حذف یا خنثی می‌شود و بین ذرات جاذبه ایجاد می‌شود و شبکه‌ای روی توری ماشین کاغذسازی ایجاد می‌کند. نزدیک شدن ذرات به یکدیگر و دلمه شدن آن‌ها برای کاغذسازان اهمیت زیادی دارد (شکل ۷). ذراتی که توسط سازوکار خنثی‌سازی بار مجتمع می‌شوند ساختار متراکمی دارند و درنتیجه ذرات به هم متصل شده، باعث افزایش خروج آب از ورق و موجب شکل‌گیری مناسب آن می‌شود [۲۲].

۴-۲ مدل وصله‌زنی

رفتار مجتمع شدن به روش وصله‌زنی، وصله با بار مثبت روی ذره‌ای توسط نواحی منفی سطح ذره دیگر جذب می‌شود و جذب الکترواستاتیکی، آن دو ذره را به سوی هم می‌کشد و فاصله آن‌ها را نزدیک می‌کند، در چنین شرایطی نیروی واندروالس ممکن است موجب اتصال دو ذره شود (شکل ۸). الیاف و پرکننده‌ها دارای بار منفی هستند که جاذبه‌ای بین آن‌ها وجود ندارد؛ به همین دلیل روش دلمه‌سازی مدل وصله‌زنی یکی از روش‌هایی است که با افزودن کربوکاتیون با وزن مولکولی تقریباً کم و چگالی بار زیاد به قسمت‌های مختلف الیاف به‌صورت وصله می‌چسبند و قسمت‌های منفی و مثبت به سمت هم جذب می‌شوند. جذب الکترواستاتیکی بین دو ذره فاصله بین آن‌ها را کم کرده، نیروهای واندروالس باعث



شکل ۸ روش دلمه‌سازی مدل وصله‌زنی [۲۳].

ایجاد اتصال دو ذره می‌شوند و مانع از هدررفت پرکننده‌ها که اندازه بسیار کوچکی دارند از توری ماشین کاغذسازی می‌شود. مدل وصله‌زنی همانند مدل خنثی‌سازی بار بوده که باعث ایجاد دلمه‌های متراکم شده که در نتیجه قابلیت آبگیری از خمیر افزایش یافته، صفحه کاغذی تشکیل شده و یکنواخت‌تر می‌شود [۸].

۴-۳ دلمه شدن با پلیمرهای پل‌زننده

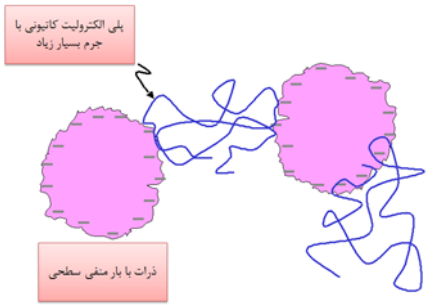
دراین روش با افزودن پلی‌الکترولیت با وزن مولکولی بالا و چگالی بار پایین، پلی بین ذرات منفی ایجاد و باعث تشکیل شبکه روی توری ماشین کاغذسازی می‌شود (شکل ۹). با افزایش مقدار مصرف پلی‌الکترولیت، تعداد پیوندها افزایش می‌یابد و باعث افزایش مقاومت مکانیکی کاغذ می‌شود. سامانه نگه‌داری و ماندگاری این سازوکار ضعیف‌تر از بقیه سازوکارهای ذکر شده است وهدررفت در این سامانه بیشتر است. مدل وصله‌زنی نسبت به این سامانه در مقابل تخریب، قدرت بیشتری دارد. در نتیجه اغلب از دو سامانه (مدل وصله‌زنی و پلیمرهای پل‌زننده) به‌صورت هم‌زمان استفاده می‌کنند که هر دو هدف ماندگاری و مقاومت زیاد محقق شود [۲۴].

۴-۴ پایدارکردن با سازوکار احاطه کردن

این روش برعکس روش‌های قبل است. برای ایجاد سامانه‌های کلوییدی پایدار، پلی‌الکترولیت با وزن مولکولی بسیار زیاد دارای بار سطحی کم، الیاف را می‌پوشانند و فاصله الیاف از هم به اندازه‌ای زیاد می‌شود که قابلیت پیوند ندارند و شکل‌گیری پیوند دوقطبی لحظه‌ای محقق نمی‌شود [۲۵].

۵ کاربردهای پلی‌اکریل‌آمیدها در کاغذسازی

۵-۱ افزودنی مقاومت خشک



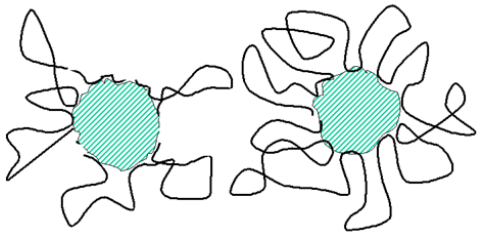
شکل ۹ طرحی برای نشان دادن نحوه دلمه شدن با سازوکار پل‌زنی [۲۳].

پلی‌اکریل‌آمیدها به دو صورت محلول‌های آبی آماده مصرف یا به صورت پودرهایی که قبل از استفاده باید در آب حل شوند، عرضه می‌شوند. محلول‌های پلی‌اکریل‌آمید را می‌توان به خمیر رقیق یا غلیظ افزود ولی برای گرفتن نتیجه مطلوب‌تر، این مواد در نقطه‌ای به تعلیقی خمیر اضافه می‌شوند که هم‌زدن خوبی داشته باشد. باید توجه داشت که استفاده از این کمک‌نگه‌دارنده باید در حد و اندازه مناسبی باشد؛ زیرا مصرف به میزان زیاد از این مواد باعث ایجاد بار کاتیونی زیاد در الیاف و کاهش کارایی دیگر افزودنی‌ها می‌شود. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی در تمام دامنه pH سامانه کاغذسازی کاملاً باردار هستند و در شرایط اسیدی، عملکرد مناسبی برای ماندگاری الیاف و نرمه‌های آنیونی بر روی مناطق با بارکاتیونی دارند و تشکیل لخته می‌دهند. ولی در شرایط قلیایی پلی‌اکریل‌آمیدهای آنیونی نسبت به پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی بهتر عمل می‌کنند. پلی‌اکریل‌آمیدهای کاتیونی در pH قلیایی به‌دلیل غلظت زیاد گروه‌های هیدروکسیل منفی و جذب آن به مناطق با بار مثبت پلیمر به‌صورت گرد و کروی در می‌آید ولی در محیط قلیایی پلی‌اکریل‌آمید آنیونی به‌صورت خطی و گسترده است [۲۶].

به‌طور کلی، انتخاب عامل کمک‌نگه‌دارنده/آبگیری ارتباط زیادی با درجه کاغذ، کیفیت محصول نهایی و در نهایت هزینه تولید دارد. استفاده از پلی‌اکریل‌آمیدهای نسبتاً ارزان قیمت اولین مرحله متداول در دستیابی به ماندگاری و آبگیری کافی است. از نظر کاغذ تولید شده، مواد شیمیایی نشان داده شده در جدول ۱ عمدتاً مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۵-۲ ماندگاری الیاف نرمه و پرکننده‌ها

پرکننده‌ها ارتباط ویژه‌ای با کمک‌نگه‌دارنده‌ها دارند. ذرات پرکننده بسیار کوچک هستند و به‌طور طبیعی و مستقیم نمی‌توانند در ماشین کاغذسازی مورد استفاده قرار گیرند اما سطح ویژه نسبتاً زیادی دارند و برای نگه‌داری آن‌ها در



شکل ۱۰ طرحی برای نشان دادن روش پایدارکردن با سازوکار احاطه کردن [۲۵، ۲۳].

جدول ۱ مواد شیمیایی مورد استفاده متداول و نوع کاغذ [۸].

مواد شیمیایی آبگیری و ماندگاری	انواع کاغذ و مقوا
پلیمر بسیار کاتیونی به‌عنوان مثال پلی‌اتیلن‌ایمین	ـ کاغذ روزنامه – کاغذ فلوتینگ (NSSC)
پلی‌اکریل‌آمید (PAM)	– آزمون لاینر
پلی اکریل‌آمید (PAM)+ بنتونیت	ـ کاغذ روزنامه (PAM آنیونی) – کاغذهای چاپ و تحریر (PAM کاتیونی) – مقوای بسته‌بندی مایعات (PAM آنیونی)
نشاسته کاتیونی+ سیلیکا سل آنیونی	ـ کاغذهای چاپ و تحریر رنگبری شده – مقوا – مقوای بسته‌بندی مایعات

سامانه کاغذسازی و جلوگیری از هدررفت آن‌ها می‌توان از کمک‌نگه‌دارنده‌ها استفاده کرد. شایان گفتن است که اگر از مواد کمک‌نگه‌دارنده بیش از حد و اندازه مناسب استفاده شود، باعث پراکنده شدن پرکننده‌ها و کاهش توانایی ذرات معدنی برای پراکنده کردن نور می‌شوند [۲۷، ۲۸، ۲۹].

۵-۳ تیمار پساب

تولید پساب و خصوصیات پساب کارخانه خمیر و کاغذ به نوع فرایند تولید اتخاذ شده بستگی دارد. از این رو، تصفیه پساب از کارخانه‌های مختلف پیچیده می‌شود، زیرا هیچ‌کدام از دو کارخانه خمیر و کاغذ به‌دلیل ترکیب متفاوت فرایندهای واحد درگیر در تولید کاغذ و کاغذ، پساب‌های یکسان تخلیه نمی‌کنند [۳۰]. عملکرد لخته‌سازی پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی و آنیونی با وزن مختلف مولکولی و تراکم بار متفاوت در تصفیه پساب کارخانه‌های خمیر کاغذ مورد بررسی قرار گرفته است. آزمایش‌های مطالعات اثر بخشی پلی‌اکریل‌آمیدها بر کاهش کدورت، حذف مواد جامد معلق (TSS) و کاهش اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) را اثبات می‌کنند. از جمله مزایای لخته‌سازهای پلیمری توانایی آن‌ها در تولید لخته‌های بزرگ، متراکم و قوی‌تر با قابلیت انحلال خوب در مقایسه با لخته‌های به‌دست آمده است. همچنین می‌تواند حجم لجن را کاهش دهد. علاوه بر این، عملکرد پلیمر کمتر به pH وابسته است [۳۱].

۶ نتیجه‌گیری

کمک‌نگه‌دارنده‌ها عمدتاً پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا و دارای بار مثبت هستند که در صنایع خمیر و کاغذ به‌عنوان دلمه‌ساز الیاف و نرمه‌های سلولزی به‌کار رفته، باعث کاهش اتلاف پرکننده‌ها و موادمعدنی می‌شوند. امروزه برای به حداقل رساندن افت نرمه‌ها خصوصاً در بخش پایانه‌تر ماشین کاغذساز و در بخش تصفیه پساب کارخانه از فناوری‌های نوین استفاده می‌شود، لیکن یکی از موثرترین راهکارها استفاده از پلی‌اکریل‌آمیدها به‌عنوان کمک‌نگه‌دارنده است. تولیدکنندگان کاغذ با استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده می‌توانند به اهداف زیست‌محیطی خود برسند. شایان گفتن است که استفاده از مواد کمک‌نگه‌دارنده می‌تواند آبگیری را بهبود دهند. همچنین باعث کاهش بار جامدات در بخش تصفیه فاضلاب می‌شوند. در نتیجه مقدار جامداتی که باید با استفاده از سامانه‌های صرفه‌جویی درتمام صافی‌ها قرارگیرد، کاهش می‌یابد.

مراجع

1. Park J.Y., Melani L., Lee H., Kim H.J., Effect of Chemical Additives on Softness Components of Hygiene Paper, *Nord. Pulp Pap .Res .J*, 34, 173-181, **2019**.

2. Thorn I., Au C.O., Applications of Wet-end Paper Chemistry. *Springer Nature Switzerland*, **2009**.

3. Chauhan V.S., Bhardwaj N.K., Efficacy of Carbohydrate Polymers in Filler Preflocculation for Use in Papermaking, *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 3087-3095, **2019**.

4. Sakaemura T., Yamauchi T., Strength Properties of Paper Containing Polyacrylamide-based Dry Strength Resin-effect of Its Z-directional Distribution, *Appita: Technology, Innovation, Manufacturing, Environment*, 64, 331, **2011**.

5. Antunes E., Garcia F.A., Ferreira P., Blanco A., Negro C., Rasteiro M. G., Effect of Water Cationic Content on Flocculation, Flocs Resistance and Reflocculation Capacity of PCC Induced by Polyelectrolytes, *Industrial & engineering chemistry research*, 47, 6006-6013, **2008**.

6. Wu M.R., Paris J., van de Ven T. G., Flocculation of Paper-making Fines by Poly (Ethylene Oxide) and Various Cofactors: Effects of PEO Entanglement, Salt and Fines Properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 303, 211-218, **2007**.

7. Lan H., Qi S., Yang D., Wang X., Zhang P., Zhang H., Sun, Y., Treatment of White Water with Combined Predominant Bacteria and Immobilized Enzyme, *Bio Resources*, 15, 4016-4025, **2020**.

8. Thorn I., Au C. O., Applications of wet-end paper chemistry, Second Edition, Springer, Netherlands, **2009**.

9. Fernandes S., Duarte A. P., Influence of Wet-end Variables on the Sizing Efficiency of ASA on Fine Papers Produced with Eucalyptus Globulus Kraft Pulps, *Tappi Journal*, 5, 17, **2006**.

10. Juneja P.K., Chaturvedi M., Ray A.K., Yadav G., Modeling for Headbox and Associated Wet end Systems. In *Proceedings of ICETIT 2019* (pp. 396-406). *Springer, Cham*, **2020**.

11 .Wu R ,.Wang Q ,.Wang G ,.Immobilized Enzyme on Pulp Fiber Through Layer-by-layer Technique Using Cationic Polyacrylamide for Whitewater Treatment from Papermaking, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 42, 1583-1589, **2019**.

12. Varnaseri M., Peyghambarzadeh S.M., Amiri M., Experimental Study on Optimum Concentration of Polyacrylamide for Drag Reduction and Heat Transfer Performance in a Compact Heat Exchanger, *Heat and Mass Transfer*, 55, 1503-1511, **2019**.

13. Gess J.M., Retention of Fines and Fillers During Papermaking, *TAPPI press*, **1998**.

14. Wiśniewska M., High Performance Polymers and Their Nanocomposites, Polyacrylamide (PAM). Book Chapter4, Scrivener Publishing LLC and Wiley, UK, **2018**.

15. Xiong B., Loss R.D., Shields D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A.L., Kumar, M., Polyacrylamide Degradation and Its Implications in Environmental Systems, *NPJ Clean Water*, 1, 1-9, **2018**.

16. Hubbe M.A., Nanko H., McNeal M.R., Retention Aid Polymer Interactions with Cellulosic Surfaces and Suspensions: A Review, *Bioresources*, 4, 850-906, **2009**.

17. Marandi G.B., Esfandiari K., Biranvand F., Babapour M., Sadeh S., Mahdavinia G.R., pH Sensitivity and Swelling Behavior of Partially Hydrolyzed Formaldehyde-crosslinked Poly (Acrylamide) Superabsorbent Hydrogels, *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 1083-1092, **2008**.

18. Lu S., Liu, R., Sun X., A Sudy on the Synthesis and Application of an Inverse Emulsion of Amphoteric Polyacrylamide as a Retention Aid in Papermaking, *Journal of Applied Polymer Science*, 84, 343-350, **2002**.

19. Yoon D.H., Jang J.W., Cheong, I.W., Synthesis of Cationic Polyacrylamide/silica Nanocomposites from Inverse Emulsion Polymerization and Their Flocculation Property for Papermaking, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 411, 18-23, **2012**.

20. Petzold G., Buchhammer H.M., Lunkwitz, K., The Use of Oppositely Charged Polyelectrolytes as Flocculants and Retention Aids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 119, 87-92, **1996**.

21. Wang L., Zhang Y., Li G., Behavior of Polyamine Fixing Agents on Agglomeration of Dissolved and Colloidal SubStances in Papermaking, *Bioresources*, 9, 472-481, **2014**.

22. Ordóñez R., Hermosilla D., de la Fuente E., Blanco Á., Influence of Water Quality on the Efficiency of Retention Aids Systems for the Paper Industry, *Industrial & engineering Chemistry Research*, 48, 10247-10252, **2009**.

23. Hubbe M., Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry: Additives and Ingredients, their Composition, Functions, Strategies for Use. Retrieved online on Jun, 4, **2011**.

24. Hubbe M.A., Gill R.A., Fillers for Papermaking: A Review of Their Properties, Usage Practices, and Their Mechanistic Role, *Bioresources*, 11, 2886-2963, **2016**.

25. Zhang X., Huang Y., Fu K., Yuan S., Huang C., Li H., Preparation and Performance of Cationic Flocculant for Papermaking Based on the Graft Polymerization of Cationic Chains from Colloidal Silica Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 491, 29-36, **2016**.

26. Bharti S., Mishra S., Controlled Drug Release Behavior of 5-aminosalicylic Acid Using Polyacrylamide Grafted Oatmeal (OAT-g-PAM): A pH-sensitive Drug Carrier, *Polymer Bulletin*, 76, 813-824, **2019**.

27. Asselman T., Alince B., Garnier G., van de Ven T.G., Mechanism of Polyacrylamide-bentonite–microparticulate Retention aids, *Nord. Pulp Pap. Res. J*, 15, 515-519, **2000**.

28. Ibrahem A.A., Nada A.M.A., El-Saied H., El-Ashmawy A.E., Polyacrylamide as a Filler Retention aid for Bagasse Paper Pulp, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 127, 89-102, **1984**.

29. Yang K., Chen J., Fu Q., Dun X., Yao C., Preparation of Novel Amphoteric Polyacrylamide and Its Synergistic Retention with Cationic Polymers, *e-Polymers*, 20, 162-170, **2020**.

30. Li, H., Wu, S., Du, C., Zhong, Y., & Yang, C., Preparation, Performances, and Mechanisms of Microbial Flocculants for Wastewater Treatment, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17, 1360, **2020**.

31. Wong S.S., Teng T.T., Ahmad A.L., Zuhairi A., Najafpour G., Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater by Polyacrylamide (PAM) in Polymer Induced Flocculation, *Journal of Hazardous Materials*, 135, 378-388, **2006**.