



The effect of modifying Precipitated Calcium Carbonate (PCC) with Starch and Chitosan on the properties of printing and writing paper

Fatemeh Harati Moghaddam¹ | Ghasem Asadpour^{2*} |
Seyyed Majid Zabihzadeh³ | Seyyed Hasan Sharifi⁴

1. Department of Wood & Cellulose Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: moghaddamsara93@gmail.com
2. Corresponding Author, Department of Wood & Cellulose Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: asadpur2002@yahoo.com
3. Department of Wood & Cellulose Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: seyedmajidzabihzadeh@gmail.com
4. Department of Wood & Cellulose Products Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran. Email: h.p.sharifi@gmail.com

ARTICLE INFO

Article type:

Research Article

Article History:

Received: 01 July 2026

Revised: 02 August 2026

Accepted: 08 August 2026

Published online: 14 September 2026

Keywords:

Filler Modification,
Strength and Optical Properties,
Papermaking,
Precipitated Calcium Carbonate (PCC),
Chitosan,
Starch.

ABSTRACT

Introduction: In the papermaking industry, mineral fillers are extensively used to reduce production costs and enhance the optical properties of paper. Precipitated calcium carbonate (PCC) is one of the most widely applied fillers due to its low cost, high availability, and excellent contribution to brightness and opacity. However, the major drawback associated with PCC application is its low retention within the fibrous network and the deterioration of paper strength properties. These limitations mainly result from weak interfacial interactions between PCC particles and anionic cellulose fibers, leading to filler loss during drainage and disruption of fiber-fiber bonding. To overcome these challenges, surface modification of PCC using biodegradable cationic polymers has been proposed as an effective strategy to improve filler-fiber compatibility and simultaneously enhance filler retention and paper performance. Therefore, the objective of this study was to investigate the effects of surface modification of PCC using cationic starch, chitosan, and their combination, as well as to evaluate the role of cationic polyacrylamide (CPAM) as a retention aid on the optical, structural, and mechanical properties of printing and writing paper.

Method: In this study, PCC was surface-modified separately with cationic starch, chitosan, and a starch-chitosan blend. The modification process involved preparing PCC slurries, adding the cationic polymers under controlled pH and temperature conditions, followed by filtration, drying, and grinding of the modified fillers. Handsheets with a basis weight of 60 g/m² were produced using long-fiber pulp. In selected formulations, CPAM was added as a retention aid. The handsheets were evaluated according to TAPPI standard methods. Ash content was measured as an indicator of filler retention, while brightness, opacity, and apparent density were determined to assess optical and structural properties. Mechanical performance was evaluated by measuring tensile strength index, burst strength index, and tear strength index.

Results: The results demonstrated that surface modification of PCC with cationic starch, compared to chitosan, yielded superior performance in simultaneously enhancing filler retention and mechanical properties. Although the addition of cationic polyacrylamide significantly increased filler retention in both systems (starch and chitosan), cationic starch showed a marked advantage due to its greater stability and the formation of more effective bonds with the fibers, particularly regarding strength properties (tensile and burst strengths). This improvement was attributed to strong electrostatic attractions and hydrogen bonding between starch-modified PCC particles and cellulose fibers, which enhanced filler entrapment within the paper structure. In addition, starch-modified PCC significantly improved optical properties, including brightness and opacity. Notably, this treatment also led to substantial improvements in mechanical properties, effectively compensating for the strength losses typically associated with filler addition. In contrast, PCC modified solely with chitosan exhibited limited performance. This behavior was mainly attributed to process-related limitations of chitosan, such as partial loss of cationic charge under near-neutral pH conditions and deactivation during acidic washing steps, which reduced its effective adsorption onto PCC surfaces. The combined use of starch and chitosan did not provide a significant advantage over cationic starch alone, indicating that the performance of this system was largely governed by starch. Although CPAM generally enhanced filler retention, its simultaneous use with multiple cationic polymers occasionally caused excessive flocculation, leading to irregular filler aggregation and reduced mechanical strength.

Conclusion: Overall, the findings of this study indicate that surface modification of PCC with cationic starch is a highly efficient, biodegradable, and reliable strategy for improving filler retention as well as the optical and mechanical properties of printing and writing paper. In contrast, the effective application of chitosan requires careful control of processing conditions to maintain its cationic functionality. These results provide valuable insights for the development of sustainable and optimized filler modification strategies in modern papermaking.

Cite this article: Harati Moghaddam, F., Asadpour, GH., Zabihzadeh, S.M., Sharifi, S.H. (2026). The effect of modifying Precipitated Calcium Carbonate (PCC) with Starch and Chitosan on the properties of printing and writing paper. *Journal of Forest and Wood Products*, 79 (2), 175-187. DOI: <http://doi.org/10.22059/jfwpp.2026.417658.1399>





دانشگاه تهران

نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب

شاپا الکترونیکی: ۰۵۳۰-۳۳۸۳

سایت نشریه: <https://jfwf.ut.ac.ir>

اثر اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی و کیتوزان و تأثیر آن بر ویژگی‌های کاغذ چاپ و تحریر

فاطمه هراتی مقدم^۱ | قاسم اسدپور^{۲*} | سید مجید ذبیح‌زاده^۳ | سید حسن شریفی^۴

۱. گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران. رایانامه: moghaddamsara93@gmail.com
۲. نویسنده مسئول، گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران. رایانامه: asadpur2002@yahoo.com
۳. گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران. رایانامه: seyedmajidzabihzadeh@gmail.com
۴. گروه مهندسی صنایع چوب و فرآورده‌های سلولزی، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، ایران. رایانامه: h.p.sharifi@gmail.com

اطلاعات مقاله

چکیده

نوع مقاله:

پژوهشی

مقدمه: در صنعت کاغذسازی، استفاده از پرکننده‌های معدنی به‌عنوان راهکاری مؤثر برای کاهش هزینه تولید و بهبود خواص نوری کاغذ، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. کربنات کلسیم رسوبی (PCC) به‌دلیل قیمت مناسب، در دسترس بودن و توانایی بالا در افزایش روشنی و ماتی کاغذ، یکی از پرکاربردترین پرکننده‌ها در تولید کاغذهای چاپ و تحریر محسوب می‌شود. با وجود این مزایا، استفاده از PCC با چالش‌های مهمی از جمله کاهش ماندگاری پرکننده در شبکه الیافی و افت قابل‌توجه خواص مقاومتی کاغذ همراه است. این مسئله عمدتاً ناشی از ضعف برهم‌کنش‌های سطحی بین ذرات PCC و الیاف سلولزی آنیونی بوده و منجر به خروج پرکننده در فرآیند آبیگری و کاهش مقاومت مکانیکی کاغذ می‌گردد. در سال‌های اخیر، اصلاح سطحی پرکننده‌ها با استفاده از پلیمرهای کاتیونی و زیست‌سازگار، به‌ویژه نشاسته کاتیونی (CS) و کیتوزان (CH)، به‌عنوان رویکردی مؤثر برای افزایش هم‌سازگاری پرکننده و الیاف مورد توجه قرار گرفته است. هدف از این پژوهش، بررسی اثر اصلاح سطحی PCC با نشاسته کاتیونی، کیتوزان و ترکیب این دو پلیمر، و همچنین ارزیابی نقش پلی‌اکریل‌امید کاتیونی (CPAM) به‌عنوان کمک‌نگهدارنده بر ماندگاری پرکننده و خواص نوری، ساختاری و مقاومتی کاغذ چاپ و تحریر می‌باشد.

روش پژوهش: در این تحقیق، کربنات کلسیم رسوبی به‌صورت جداگانه با نشاسته کاتیونی، کیتوزان و مخلوط نشاسته و کیتوزان اصلاح سطحی شد. فرآیند اصلاح شامل تهیه دوغاب پرکننده، افزودن پلیمرهای کاتیونی تحت شرایط کنترل‌شده pH و دما، و سپس خشک‌کردن و آسیاب نمونه‌های اصلاح‌شده بود. کاغذهای دست‌ساز با استفاده از خمیر الیاف بلند وارداتی و با وزن پایه حدود ۶۰ گرم بر مترمربع تهیه شدند. در برخی تیمارها، پلی‌اکریل‌امید کاتیونی به‌عنوان کمک‌نگهدارنده به سیستم افزوده شد. آزمون‌های مختلف شامل تعیین درصد خاکستر (به‌عنوان شاخص ماندگاری پرکننده)، درجه روشنی، ماتی، چگالی ظاهری و شاخص‌های مقاومتی کششی، ترکیدن و پارگی مطابق با استانداردهای Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که اصلاح سطحی PCC با نشاسته کاتیونی، در مقایسه با کیتوزان، عملکرد مطلوب‌تری در بهبود هم‌زمان ماندگاری و خواص مکانیکی دارد. اگرچه افزودن پلی‌اکریل‌امید کاتیونی در هر دو سیستم (نشاسته و کیتوزان) باعث افزایش چشمگیر ماندگاری پرکننده شد، اما نشاسته کاتیونی به‌دلیل پایداری بیش‌تر و ایجاد پیوندهای مؤثرتر با الیاف، به‌ویژه در خواص مقاومتی (کشش و ترکیدن)، برتری قابل‌توجهی از خود نشان داد. این عملکرد مطلوب ناشی از ایجاد پیوندهای الکترواستاتیکی قوی بین نشاسته کاتیونی و ذرات کربنات کلسیم رسوبی، و همچنین پیوندهای هیدروژنی مؤثر بین نشاسته کاتیونی و الیاف سلولزی است. علاوه بر افزایش ماندگاری، این تیمار موجب بهبود قابل‌توجه خواص نوری کاغذ، شامل افزایش درجه روشنی و ماتی شد. همچنین خواص مقاومتی کاغذ از جمله مقاومت کششی، مقاومت در برابر ترکیدن و مقاومت در برابر پارگی به‌طور معنی‌داری بهبود یافت. در مقابل، اصلاح PCC با کیتوزان به‌تنهایی نتایج محدودی به‌همراه داشت. این موضوع به کاهش بار کاتیونی مؤثر کیتوزان در شرایط فرآیندی، به‌ویژه در اثر شست‌وشوی اسیدی و pH نزدیک به خنثی، نسبت داده شد که منجر به جذب ناکافی کیتوزان بر سطح PCC گردید. استفاده از ترکیب نشاسته و کیتوزان نیز نسبت به اصلاح صرفاً با نشاسته، بهبود چشمگیری ایجاد نکرد و عملکرد این سیستم عمدتاً وابسته به حضور نشاسته کاتیونی بود. کاربرد CPAM در اغلب موارد موجب افزایش ماندگاری پرکننده شد اما در برخی ترکیبات باعث دل‌مه شدن بیش از حد و افت برخی خواص مکانیکی شد.

نتیجه‌گیری: در مجموع، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که اصلاح سطحی کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی، روشی کارآمد، زیست‌سازگار و قابل‌اعتماد برای بهبود هم‌زمان ماندگاری پرکننده و خواص نوری و مقاومتی کاغذ چاپ و تحریر است. در مقابل، استفاده از کیتوزان نیازمند کنترل دقیق شرایط فرآیندی به‌منظور حفظ بار کاتیونی و کارایی آن می‌باشد. این یافته‌ها می‌توانند مبنایی مناسب برای توسعه راهکارهای سبز و بهینه در صنعت کاغذسازی فراهم آورند.

کلیدواژه:

اصلاح پرکننده،
خواص مقاومتی و نوری،
کاغذسازی،
کربنات کلسیم رسوبی،
کیتوزان،
نشاسته.

استناد: هراتی مقدم؛ فاطمه، اسدپور؛ قاسم، ذبیح‌زاده؛ سید مجید، شریفی؛ سید حسن (۱۴۰۵). اثر اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی و کیتوزان و تأثیر آن بر ویژگی‌های کاغذ چاپ

و تحریر. نشریه جنگل و فرآورده‌های چوب، ۷۹ (۲)، ۱۸۷-۱۷۵. DOI: <https://10.22059/jfwf.2026.417658.1399>

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران.

© نویسندگان.

<https://doi.org/10.22059/jfwf.2026.417658.1399>



۱. مقدمه

در صنعت کاغذسازی به طور گسترده از مواد افزودنی برای بهبود خواص کاغذ و فرآورده‌های تولید استفاده می‌شود [۱]. در این صنعت به منظور صرفه‌جویی در هزینه‌ها و بهبود خواص نوری کاغذ، استفاده از پرکننده‌های معدنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است [۲]. پرکننده‌ها دسته‌ای از مواد معدنی هستند که به صورت ذرات مجزا در شبکه الیافی توزیع شده و با پر کردن فضای بین الیاف، چگالی ظاهری کاغذ را افزایش می‌دهند. این ذرات با پراکندگی مؤثر نور، باعث بهبود ویژگی‌های نوری نظیر روشنی و ماتی می‌شوند. پرکننده‌ها همچنین باعث صافی سطح، چاپ‌پذیری، بهبود شکل‌گیری ورقه، ثبات ابعادی و کاهش هزینه تولید محصول نهایی به سبب ارزان‌تر بودن آنها نسبت به الیاف می‌شوند [۳]. در صنعت کاغذسازی، پرکاربردترین پرکننده‌ها کربنات کلسیم رسوبی (PCC)، کربنات کلسیم آسیایی (GCC)، کائولن (خاک چینی)، تالک و دی‌اکسید تیتانیوم هستند. کربنات کلسیم رسوبی به صورت ساختارهای دوکی شکل، منشور چندوجهی، سوزنی شکل یا آراگونیتی تولید می‌شود، و کربنات کلسیم رسوبی به دلیل قیمت نسبتاً پایین، در دسترس بودن گسترده، درجه روشنی و ماتی بالایی که دارد؛ رایج‌ترین پرکننده مورد استفاده در کاغذسازی است [۴]. استفاده از پرکننده‌ها در فرآیند کاغذسازی با محدودیت‌هایی مواجه است. یکی از مهم‌ترین چالش‌ها در استفاده از آنها، ماندگاری کم و کاهش چشمگیر ویژگی‌های مقاومتی می‌باشد [۵]. پرکننده‌ها به دلیل عدم پیوندیابی با الیاف سلولزی باعث کاهش ویژگی‌های مقاومتی کاغذ می‌شوند و معایب دیگری مانند کاهش ماندگاری، سایش تجهیزات کاغذسازی و گرد و غبار را نیز به همراه دارند [۳]. برای کاهش این محدودیت‌ها و استفاده بیش‌تر از پرکننده‌ها با حداقل آسیب، روش‌های زیادی پیشنهاد شده است. در این بین اصلاح پرکننده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۶]. اثر استفاده از افزودنی‌های محلول در آب مختلفی مانند نشاسته، کیتوزان و مشتقات آنها به عنوان اصلاح‌کننده‌های PCC تاکنون توسط محققین زیادی بررسی شده است [۷]. با وجود این پژوهش‌های گسترده، تاکنون مطالعه‌ای به بررسی اثر همزمان اصلاح سطحی کربنات کلسیم رسوبی با ترکیب نشاسته کاتیونی و کیتوزان، در حضور و در غیاب پلی‌اکریل‌آمید کاتیونی بر خواص مکانیکی و نوری کاغذ چاپ و تحریر نپرداخته است. همچنین، امکان کاهش مصرف کمک‌نگهدارنده‌های مصنوعی با استفاده از این ترکیب‌های زیستی، به عنوان نوآوری اصلی این پژوهش مد نظر قرار گرفته است.

نشاسته یک پلی‌ساکارید طبیعی است که از دو جزء اصلی آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است. نسبت آمیلوپکتین به آمیلوز چهار به یک می‌باشد [۸]. نشاسته نقش بسیار مهمی در اصلاح پرکننده دارد و با استفاده از آن اتصال الیاف-پرکننده افزایش می‌یابد و منجر به بهبود خواص مقاومتی کاغذها می‌شود. نشاسته را می‌توان از طریق قرار دادن گروه‌های یونی بر روی آن به یک ماده کمک نگهدارنده^۱ تبدیل کرد. از گروه‌های آمینی نوع سوم و چهارم برای کاتیونی کردن نشاسته‌های کاتیونی مورد استفاده در کاغذسازی استفاده می‌شود. لایه نشاسته ایجادشده بر روی سطح ذرات پرکننده کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده، باعث بهبود ظرفیت پیوندیابی ذرات بار روی الیاف می‌شود. پیوندهای الکترواستاتیکی بین گروه‌های کاتیونی نشاسته و بار آنیونی روی سطح الیاف برقرار شده و متعاقباً گروه‌های هیدروکسیل نشاسته با الیاف پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند [۹].

کیتوزان پلیمر طبیعی سازگار با محیط‌زیست است که دارای چگالی بار کاتیونی طبیعی، زیست‌تخریب‌پذیری، خواص ضد باکتریایی و قارچی است. نه تنها در علوم پزشکی و سایر بخش‌ها، بلکه در میان صنایع کاغذ نیز کیتوزان به عنوان یک افزودنی بالقوه ارزش افزوده ظاهر شده است. اگر چه در مقایسه با افزودنی‌های متداول پایانه‌ی تر گران‌تر است اما خاصیت منحصر به فرد آن در توانایی لخته‌سازی در pH اسیدی و قلیایی آن را به یک کمک‌نگهدارنده مؤثر بهبوددهنده آگیری خوب در آماده‌سازی خمیر تبدیل می‌کند [۱۰].

کیتوزان (CH) دومین پلی‌ساکارید موجود بعد از سلولز است. کیتوزان به عنوان یک افزودنی مقاومت کاتیونی در کاغذسازی مؤثر است زیرا پیوند هیدروژنی را در شبکه فیبری افزایش می‌دهد. بنابراین، در اصلاح پرکننده نیز انتظار می‌رود که نتایج امیدوارکننده‌ای را نشان دهد زیرا وقتی پرکننده‌ها همراه با کیتوزان وارد سیستم کاغذسازی می‌شوند، ماندگاری بیش‌تر و اندازه ذرات نیز ممکن است افزایش یابد. کیتوزان کاتیونی به‌خوبی با الیاف سلولزی آنیونی برهمکنش برقرار می‌کند و اگر روی سطح با

¹ Retention aid

پرکننده تعامل داشته باشد، پیوند پرکننده با الیاف سلولزی افزایش می‌یابد که در نهایت باعث افزایش ماندگاری می‌شود. افزودن کیتوزان به پرکننده‌های کاغذسازی باعث افزایش اندازه ذرات پرکننده‌ها می‌شود. پرکننده اصلاح شده علاوه بر اینکه باعث افزایش خاکستر کاغذ می‌شود، کم‌ترین تأثیر منفی را نیز روی خواص کاغذ ایجاد می‌کند [۱۱].

با توجه به محدودیت‌های پرکننده‌های معمولی و نیاز صنعت کاغذسازی به روش‌های مقرون به صرفه، کربنات کلسیم رسوبی در چهار حالت مختلف شامل اصلاح نشده، اصلاح شده با نشاسته کاتیونی، اصلاح شده با کیتوزان و اصلاح شده با ترکیب نشاسته و کیتوزان تهیه شد. سپس هر یک از این پرکننده‌ها در دو شرایط بدون حضور و با حضور پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) به فرآیند کاغذسازی افزوده شدند تا امکان کاهش مصرف کمک‌نگهدارنده‌های مصنوعی با استفاده از پلیمرهای طبیعی بررسی شود. هدف از این پژوهش، بررسی و مقایسه اثر این چهار نوع پرکننده در دو شرایط مذکور بر ماندگاری پرکننده، خواص نوری (درجه روشنی و ماتی) و خواص مقاومتی (کششی، ترک‌یدن و پارگی) کاغذ چاپ و تحریر بود. همچنین اثر هم‌افزایی احتمالی بین پلیمرهای طبیعی (نشاسته و کیتوزان) و پلیمر مصنوعی CPAM مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نه تنها به توسعه فرآیندهای کاغذسازی سبزتر کمک می‌کند، بلکه داده‌های کلیدی درمورد مکانیسم‌های تقویت و نگهداری پرکننده در کاغذ با استفاده از این پلیمرهای زیستی مهم را ارائه خواهد داد.

۲. روش پژوهش

۲-۱. اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته‌ی کاتیونی

با توجه به پیش آزمایش‌های انجام شده، بهینه‌ترین مقدار مصرفی که شناسایی شد، سطح نشاسته کاتیونی ۳ درصد بر حسب وزن خشک کربنات کلسیم رسوبی در نظر گرفته شد. بنابراین ۱۰۰ گرم کربنات کلسیم رسوبی (تهیه شده از شرکت شیمی معدنی همدان)، ۳ گرم نشاسته کاتیونی که از کارخانه نشاسته الوند (نشاسته گندم با درجه استخلاف ۰/۴-۰/۳) تهیه شده بود و ۲۹۷ میلی‌لیتر آب با هم مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و دوغاب پرکننده تهیه شد. دوغاب حاوی پرکننده و نشاسته کاتیونی با استفاده از دو نوع کاغذ صافی (کاغذ صافی معمولی با قطر ۱۵ سانتی‌متر ۲/۵ و روی آن کاغذ صافی با قطر ۱۲/۵ سانتی‌متر و منافذ ۲ میکرومتر) که روی قیف بوختر چینی قرار داشتند و پمپ خلا آبگیری شد. پس از آبگیری مخلوط حاصل که به شکل خمیر سفتی با محتوای آب ۵۵ درصد تبدیل شده بود داخل کیسه زیپ‌دار ریخته شد و به مدت ۳ ساعت در حمام آب ۹۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت (pH برابر با ۴۰/۱) و پس از آن مواد درون کیسه به صورت دستی به مدت ۱ ساعت مخلوط شدند (این مرحله برای مخلوط شدن کامل مواد و اتصال بهتر نشاسته کاتیونی به پرکننده اهمیت دارد). سپس مخلوط حاصل (به صورت خمیر سفید تقریباً یکنواخت) روی فویل آلومینیومی که روی آن با نایلون پوشیده شده بود ریخته شد و حداقل به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شد و به شکل جامد درآمد. در نهایت، قطعات جامد با استفاده از هاون دستی به شکل پودر درآمدند و با غربال با مش ۲۰۰ ذرات جداسازی شدند و ذرات با اندازه مناسب (عبور کرده از غربال) در ساخت کاغذهای دست‌ساز و بقیه‌ی مراحل پژوهش مورد استفاده قرار گرفتند [۱۲].

۲-۲. اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با کیتوزان

سطح مصرف کیتوزان (تهیه شده از کارخانه Chemi-Lab NV در کشور بلژیک) مانند نشاسته کاتیونی ۳ درصد بر حسب وزن خشک پرکننده در نظر گرفته شد. ۱۵ گرم کربنات کلسیم رسوبی با ۷۵۰ میلی‌لیتر آب دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. در یک ظرف جداگانه ۱ میلی‌لیتر اسید استیک (تهیه شده از کارخانه E. Merck, Darmstadt در کشور آلمان) را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رسانده و از این حلال ۴۵ میلی‌لیتر به ۰/۴۵ گرم کیتوزان اضافه شد تا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت مخلوط شده و محلول کیتوزان آماده شود. سپس محلول کیتوزان که به شکل ژله‌ای مانند است، مقداری با آب مقطر روی مش ۱۵۰ شست و شو داده شد تا اسید اضافی آن خارج شود. پس از آن محلول کیتوزان به مخلوط پرکننده و آب مقطر اضافه

شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب لرزشی^۱ در دمای محیط قرار گرفتند (pH برابر با ۷/۳۱). سپس مراحل خشک کردن، آسیاب و الک کردن نمونه به همان روشی که در بخش اصلاح با نشاسته کاتیونی شرح داده شد، انجام گرفت [۱۰].

۲-۳. اصلاح کربنات کلسیم رسوبی با ترکیب نشاسته و کیتوزان

۱۵ گرم کربنات کلسیم رسوبی با ۷۵۰ میلی لیتر آب دو ساعت روی همزن مغناطیسی قرار گرفتند. در یک ظرف جداگانه ۱ میلی لیتر اسیداستیک را با آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده و از این حلال ۴۵ میلی لیتر به ۰/۲۲۵ گرم کیتوزان اضافه شد تا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت مخلوط شوند و محلول کیتوزان آماده شود. سپس محلول کیتوزان ژله ای مانند مقداری با آب مقطر روی مش ۱۵۰ شستشو داده شد تا اسید اضافی آن خارج شود. پس از آن محلول کیتوزان به مخلوط پرکننده و آب مقطر افزوده شد و ۰/۲۲۵ گرم نشاسته کاتیونی پخته شده نیز به آنها اضافه شد و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آب لرزشی در دمای محیط قرار گرفتند (pH برابر با ۶/۵۶). سپس مخلوط حاصل روی فویل آلومینیومی که روی آن با نایلون پوشیده شده بود، ریخته شد و حداقل به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط خشک شد و به شکل جامد درآمد. در نهایت، نمونه ها مطابق با رویه یکسانی که در بخش اصلاح با نشاسته کاتیونی برای خشک کردن، آسیاب و الک کردن شرح داده شد، آماده سازی شدند. برای همه آزمایش های مربوط به ساخت کاغذهای دست ساز و بررسی آنها، سوسپانسیون خمیر کاغذ از اختلاط خمیر کاغذ کرافت رنگبری شده سوزنی برگان^۲ تهیه شده از کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران، با طول الیاف: ۲/۷۵-۲/۹۵ میلی متر، جرم الیاف در واحد طول: ۰/۱۸۰-۰/۱۲۵ میلی گرم بر متر، و با شاخص های مقاومت به پارگی، ترکیب و شاخص کششی در درجه روانی استاندارد کانادائی^۳ ۱۵۰ میلی لیتر به ترتیب برابر با ۸/۲۴ میلی نیوتن متر مربع بر گرم، ۶/۴۰ کیلو پاسکال مترمربع بر گرم و ۸/۲۴ کیلونیوتن متر بر کیلوگرم و آب مقطر تهیه شد. کاغذهای دست ساز ۶۰ گرمی بوده و درجه روانی خمیر کاغذ قبل از پالایش ۷۲۳ میلی لیتر و بعد از پالایش برابر با ۳۸۱ میلی لیتر بود. ۲۰ درصد وزن کاغذ، پرکننده های معمولی و اصلاح شده اضافه شدند. برای تعدادی از کاغذهای دست ساز که در آنها از ماده کمک نگهدارنده استفاده شد، پلی اکریل آمید کاتیونی (تهیه شده از کارخانه صنایع چوب و کاغذ مازندران) به عنوان ماده کمک نگهدارنده به مقدار ۰/۳ درصد وزن خشک مواد بعد از اضافه کردن پرکننده به سوسپانسیون اضافه شد.

۲-۴. آزمون های خمیر کاغذ و کاغذهای دست ساز

آزمون های خمیر کاغذ و کاغذهای دست ساز بر اساس استانداردهای ارائه شده در جدول ۱ انجام شد.

جدول ۱. استانداردهای مورد استفاده

TAPPI T248sp-00	پالایش خمیر کاغذ
TAPPI T227om-99	درجه روانی خمیر کاغذ
TAPPI T205 om-88	تهیه ی کاغذهای دست ساز ۶۰ گرمی
TAPPI T403 om-02	شاخص ترکیب
TAPPI T404 om-01	شاخص کشش
TAPPI T414 om-04	شاخص پارگی
TAPPI T452 om-98	درجه روشنی
TAPPI T425 om-96	ماتی
TAPPI T413 om-93	درصد خاکستر
TAPPI T410 om-23	وزن پایه
TAPPI T411 om-17	ضخامت

¹ Water Bath Shaker

² Bleached Softwood Kraft Pulp

³ Canadian Standard Freeness (CSF)

۲-۵. تعریف کدهای تیمار مورد استفاده در پژوهش

به منظور سهولت در ارائه و تحلیل داده‌ها، به هر یک از تیمارهای مورد بررسی در این پژوهش، یک کد اختصاص داده شد. این کدها در همه جدول‌ها، شکل‌ها و تحلیل‌های آماری بخش‌های بعدی به کار رفته‌اند. فهرست کدهای تیمارها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲. کدهای تیمارهای مورد استفاده در پژوهش

کد تیمار	شرح
Control	نمونه کاغذ بدون پرکننده (شاهد)
Crude PCC	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌نشده
Cr PCC+CPAM	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌نشده به همراه پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی
PCC+CS	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی
PCC+CS+CPAM	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی به همراه پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی
PCC+CH	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با کیتوزان
PCC+CH+CPAM	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با کیتوزان به همراه پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی
PCC+CS+CH	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با ترکیب نشاسته کاتیونی و کیتوزان
PCC+CS+CH+CPAM	نمونه کاغذ حاوی کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌شده با ترکیب نشاسته کاتیونی و کیتوزان به همراه پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی

تمام آزمایش‌ها در سه تکرار انجام شدند و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار ($\text{Mean} \pm \text{SD}$) گزارش شده‌اند. تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم افزار IBM SPSS Statistics 23 و به کمک آزمون چند دامنه‌ای دانکن در سطح اعتماد ۹۵ درصد انجام گرفت.

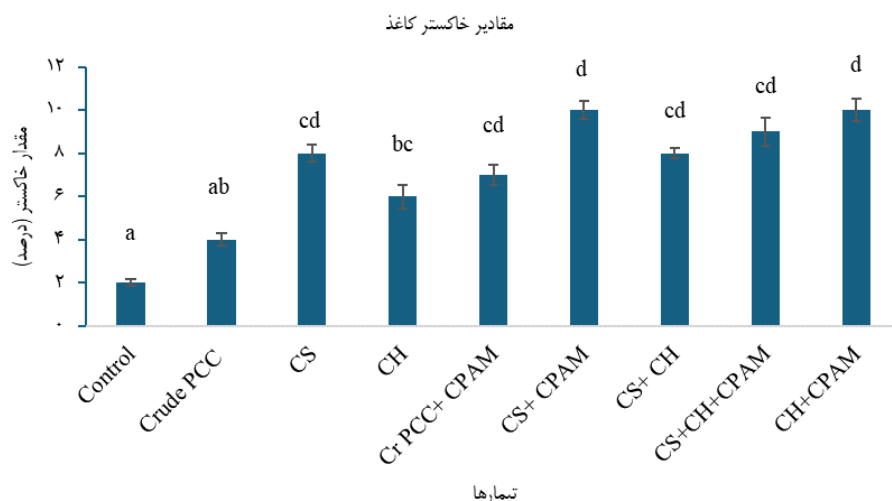
۳. یافته‌های پژوهش و بحث

نتایج حاصل از آزمون‌های انجام شده بر روی نمونه‌های کاغذ دست‌ساز شامل اندازه‌گیری درصد خاکستر (به عنوان شاخص ماندگاری پرکننده)، درجه روشنایی، ماتی، چگالی ظاهری، شاخص مقاومت کششی، شاخص مقاومت در برابر ترک‌شدن و شاخص مقاومت در برابر پارگی در شکل‌های یک تا هفت ارائه شده است. در ادامه به بررسی و تحلیل این نتایج پرداخته می‌شود.

۳-۱. مقدار خاکستر موجود در کاغذهای دست‌ساز

نتایج آزمون خاکستر که شاخصی کلیدی برای ارزیابی ماندگاری پرکننده در کاغذ است، نشان داد که اصلاح سطح و استفاده از کمک‌نگهدارنده تأثیر به‌سزایی بر کارایی فرآیند دارد (شکل ۱). مقدار خاکستر نمونه شاهد (نمونه فاقد PCC) ناشی از مواد معدنی طبیعی الیاف، به عنوان مقایسه در نظر گرفته شد. اضافه کردن پرکننده کربنات کلسیم رسوبی در حالت اصلاح‌نشده، افزایش محدودی در درصد خاکستر ایجاد کرد که حاکی از خروج بخش قابل توجهی از پرکننده به دلیل دافعه الکترواستاتیک با الیاف سلولزی بود. کاربرد پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) به عنوان کمک‌نگهدارنده، این کمبود را به‌طور محسوسی جبران نمود. پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی یک پلیمر کاتیونی با وزن مولکولی بالا است که مانند یک پل بین ذرات منفی PCC و الیاف سلولزی منفی عمل می‌کند و آنها را به هم متصل می‌کند. در مرحله بعد، اصلاح شیمیایی سطح PCC با نشاسته کاتیونی (CS) بدون نیاز به CPAM، به افزایش قابل توجهی در درصد خاکستر منجر شد. این نتایج ناشی از معکوس شدن بار سطحی ذرات PCC و امکان ایجاد پیوند مستقیم با الیاف بود. کاربرد توأم این روش اصلاح سطح با پلیمر CPAM، حداکثر میزان ماندگاری و بالاترین عدد خاکستر را به همراه داشت، PCC که قبلاً با نشاسته کاتیونی اصلاح شده و بار مثبت دارد با کارایی بیشتری توسط پلیمر CPAM به دام افتاده و نگهداری می‌شود. اصلاح PCC با کیتوزان نیز عدد خاکستر را نسبت به PCC بهبود داده اما این بهبود به اندازه نمونه اصلاح شده با نشاسته کاتیونی چشمگیر نیست. اگرچه اصلاح سطح با کیتوزان به‌تنهایی تأثیر کمتری داشت، اما استفاده همزمان از آن با

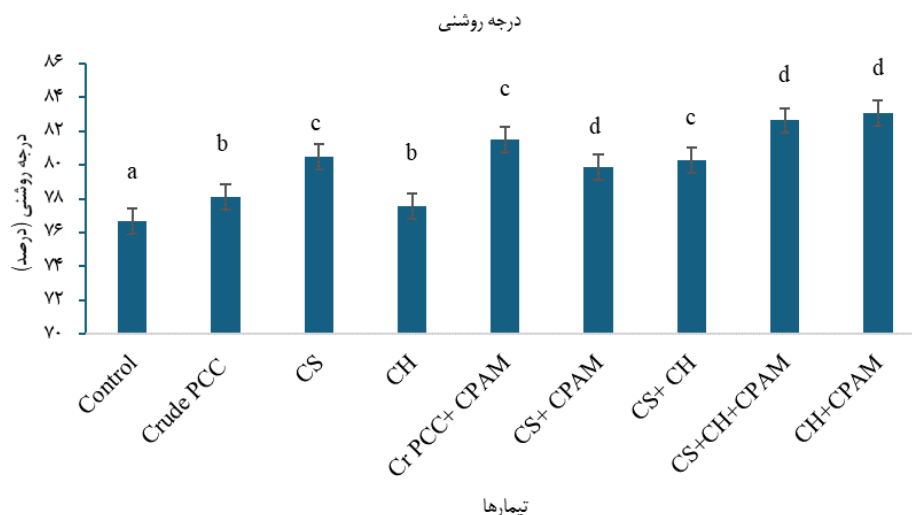
CPAM، نتیجه مطلوبی ارائه داد که نشان می‌دهد همین اصلاح جزئی بستری مناسب برای عملکرد فوق‌العاده‌ی پلیمر فراهم کرده است. در مقابل، اصلاح با ترکیب نشاسته و کیتوزان، برتری قابل توجهی نسبت به نشاسته کاتیونی به تنهایی نشان نداد. همان‌طور که Ponklaew و همکاران (۲۰۱۳) تأکید کرده‌اند، اصلاح سطح پرکننده‌ها عاملی کلیدی در بهبود ماندگاری آنهاست. این موضوع به وضوح در عملکرد برتر نشاسته کاتیونی مشاهده شد که با تشکیل پیوندهای مؤثر با الیاف، بالاترین درصد خاکستر را رقم زد [۱۳]. در مقابل، ماندگاری کیتوزان به تنهایی و بدون کمک نگهدارنده کمتر از نشاسته در این حالت بود که احتمالاً ناشی از کاهش بار مؤثر آن در اثر شستشو است. لازم به ذکر است که به دلیل حل شدن کیتوزان در محیط اسیدی و عدم کنترل pH در حین فرآیند اصلاح، بخشی از ذرات PCC ممکن است در اثر اسید استیک حل شده باشند. این پدیده می‌تواند توجه‌کننده عملکرد ضعیف‌تر کیتوزان در مقایسه با نشاسته کاتیونی در این پژوهش باشد؛ چراکه انحلال سطحی PCC، علاوه بر کاهش مقدار پرکننده، از جذب مؤثر کیتوزان بر سطح ذرات باقیمانده جلوگیری می‌کند. بنابراین، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که کاربرد کیتوزان در شرایط قلیایی (بدون کنترل دقیق pH)، کارایی لازم را ندارد و برای استفاده مؤثر آن، نیاز به بهینه‌سازی شرایط فرآیند (مانند کنترل pH) می‌باشد. اگرچه این تیمار به دلیل انحلال کیتوزان در محیط اسیدی با محدودیت مواجه بود، اما با هدف مقایسه مستقیم عملکرد کیتوزان با نشاسته کاتیونی در شرایط یکسان و ارزیابی قابلیت آن در محیط‌های غیربهینه انجام شد. با این حال، در حضور پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی، کیتوزان نیز به همان میزان نشاسته ماندگاری ایجاد کرد که نشان می‌دهد این پلیمر در صورت جذب مؤثر روی کربنات کلسیم رسوبی، قابلیت بالایی در ماندگاری پرکننده دارد.



شکل ۱. نتایج آزمون خاکستر و ماندگاری پرکننده‌ها

۳-۲. درجه روشنی کاغذهای دست‌ساز

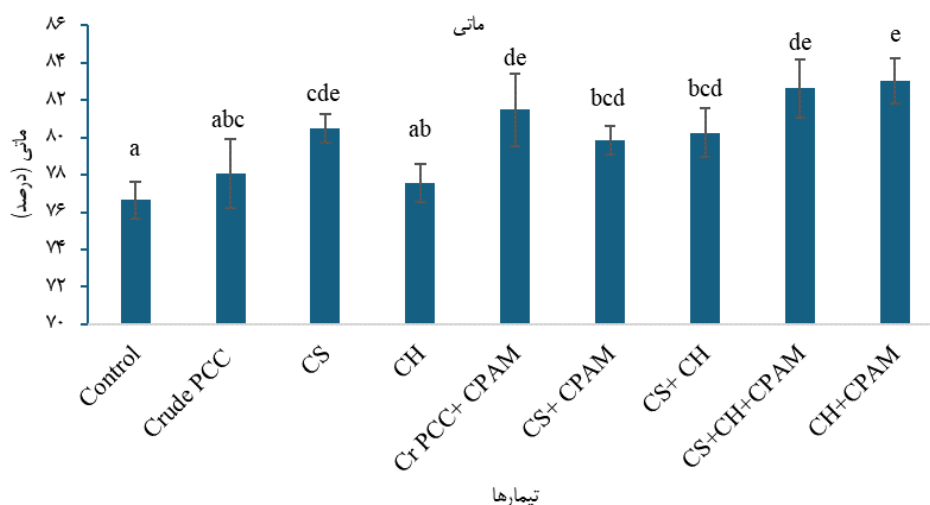
نتایج آزمون درجه روشنی نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌نشده تأثیر قابل توجهی در بهبود این شاخص دارد که عمدتاً ناشی از توانایی ذرات آن در پراکندگی نور است (شکل ۲). کاربرد پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) به همراه این پرکننده، بهبود مضاعفی در درجه روشنی ایجاد کرد. اصلاح سطح کربنات کلسیم رسوبی با نشاسته کاتیونی نیز تأثیر مثبت چشمگیری داشت و این بهبود در حضور CPAM به حداکثر مقدار خود رسید. این امر احتمالاً ناشی از ایجاد پوشش یکنواخت و کاهش کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده در ساختار کاغذ است. در مقابل، اصلاح با کیتوزان به تنهایی احتمالاً به دلیل پوشش ناکافی یا شسته شدن بخشی از کیتوزان در فرآیند اثر قابل توجهی نداشت اما در ترکیب با CPAM موجب افزایش محسوس درجه روشنی شد. همچنین استفاده از ترکیب هر دو عامل اصلاح‌کننده (نشاسته کاتیونی و کیتوزان) همراه با CPAM، نتایج مطلوبی در پی داشت. در مجموع، مؤثرترین راهکار برای دستیابی به بالاترین درجه روشنی، اصلاح سطح PCC با نشاسته کاتیونی به همراه استفاده از پلیمر CPAM بوده است.



شکل ۲. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح شده و یا همراه با پلی آکریل آمید کاتیونی) بر درجه روشنایی کاغذهای دست ساز

۳-۳. ماتی کاغذهای دست ساز

نتایج آزمون ماتی نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح نشده نسبت به نمونه بدون پرکننده، به دلیل توانایی ذرات کربنات کلسیم رسوبی در پراکندگی نور، بهبود محسوسی در ماتی کاغذ ایجاد می کند (شکل ۳). استفاده از پلی آکریل آمید کاتیونی (CPAM) به عنوان کمک نگهدارنده، توزیع و ماندگاری ذرات را افزایش داده و منجر به دستیابی به بالاترین میزان ماتی در میان نمونه ها شد. اصلاح سطح PCC با نشاسته کاتیونی نیز بهبود قابل توجهی در ماتی به همراه داشت که نشان دهنده تشکیل پوشش یکنواخت و توزیع بهتر ذرات است. در مقابل، اصلاح سطح با کیتوزان به تنهایی تأثیر مشابهی با PCC اصلاح نشده داشت که احتمالاً به دلیل پوشش ناکافی یا شسته شدن بخشی از کیتوزان در فرآیند است. ترکیب عوامل اصلاح کننده (نشاسته و کیتوزان) همراه با CPAM، نتایج مطلوبی نشان داد. با این حال، جالب ترین نکته آن بود که نمونه حاوی PCC اصلاح نشده به همراه CPAM عملکرد بهتری نسبت به نمونه ای داشت که شامل هر دو ماده کاتیونی (نشاسته کاتیونی و پلی آکریل آمید کاتیونی) بود. این موضوع نشان می دهد که استفاده همزمان از چند ماده شیمیایی، تنها در صورت سازگاری و بهینه بودن نسبت اختلاط به بهبود خواص منجر می شود. در مجموع، این پژوهش بر اهمیت انتخاب استراتژی صحیح در اصلاح پرکننده ها تأکید دارد و نشان می دهد که انتخاب آگاهانه و سیستماتیک مواد و روش ها به عنوان عاملی تعیین کننده در دستیابی به خواص نوری مطلوب در کاغذهای حاوی پرکننده است.



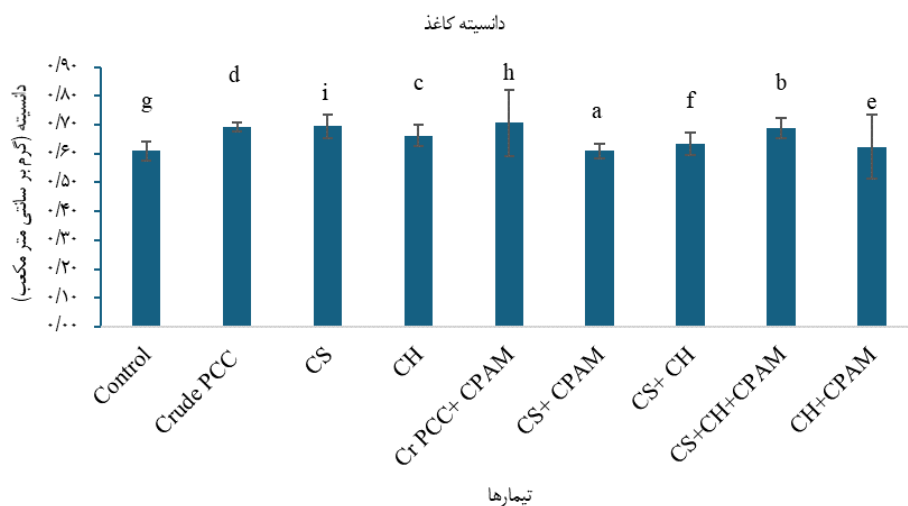
شکل ۳. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح شده و یا همراه با پلی آکریل آمید کاتیونی) بر ماتی کاغذهای دست ساز

در مورد خواص نوری، یافته‌های این پژوهش عمدتاً با نتایج Zhao و همکاران (۲۰۰۵) همسو است که بهبود درجه روشنی و ماتی را با حضور پرکننده‌ها حتی در حالت اصلاح نشده و مرتبط با ضریب بازتاب بالای PCC می‌دانند و اصلاح با نشاسته کاتیونی این خواص را حتی نسبت به PCC اصلاح نشده نیز بهبود بخشید [۱۲]. این در حالی است که Sang و همکاران (۲۰۱۲) به محدودیت دلمه شدن توسط پلیمرهای کاتیونی در بهبود یکنواختی و خواص نوری اشاره کرده‌اند، که می‌تواند توجیه‌کننده عملکرد ضعیف‌تر سیستم‌های حاوی کیتوزان در این پژوهش باشد [۱۴].

۳-۴. چگالی ظاهری (دانسیته) کاغذهای دست‌ساز

نتایج محاسبه چگالی ظاهری نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح نشده به دلیل پرکردن تخلخل‌ها، تراکم کاغذ را افزایش می‌دهد. در میان روش‌های اصلاح سطح، پرکننده اصلاح شده با نشاسته کاتیونی تأثیر مشابهی با نمونه اصلاح نشده داشت، در حالی که نمونه اصلاح شده با کیتوزان کاهش نسبی چگالی را نشان داد (شکل ۴). جالب توجه آنکه سیستم حاوی پرکننده اصلاح نشده به همراه پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) بالاترین چگالی ظاهری را ایجاد کرد که نشان‌دهنده کارایی این ترکیب در تشکیل ساختار فشرده است. با این حال، استفاده همزمان از CPAM با پرکننده اصلاح شده با نشاسته کاتیونی، منجر به کاهش چشمگیر چگالی ظاهری شد که احتمالاً ناشی از برهمکنش نامطلوب بین مواد است. در مجموع، تأثیر اصلاح سطح بر چگالی ظاهری پیچیده بوده و به برهمکنش بین مواد اصلاح کننده، پلیمر و ساختار لیفی بستگی دارد.

افزایش چگالی ظاهری با افزودن PCC اصلاح نشده و نیز PCC اصلاح شده با نشاسته کاتیونی، که با نتایج Shen و همکاران (۲۰۱۰) همخوانی دارد، نشان‌دهنده پر شدن تخلخل‌ها و ایجاد ساختار منسجم‌تر است [۱۵]. با این حال، کاهش چگالی ظاهری در تیمارهای با ماندگاری بسیار بالا (مانند سیستم دوگانه نشاسته کاتیونی و پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) را می‌توان با استناد به یافته‌های Gaudreault و همکاران (۲۰۱۵)، ناشی از فلوکولاسیون شدید و تشکیل ساختارهای حجیم و کم‌تراکم دانست [۱۶].

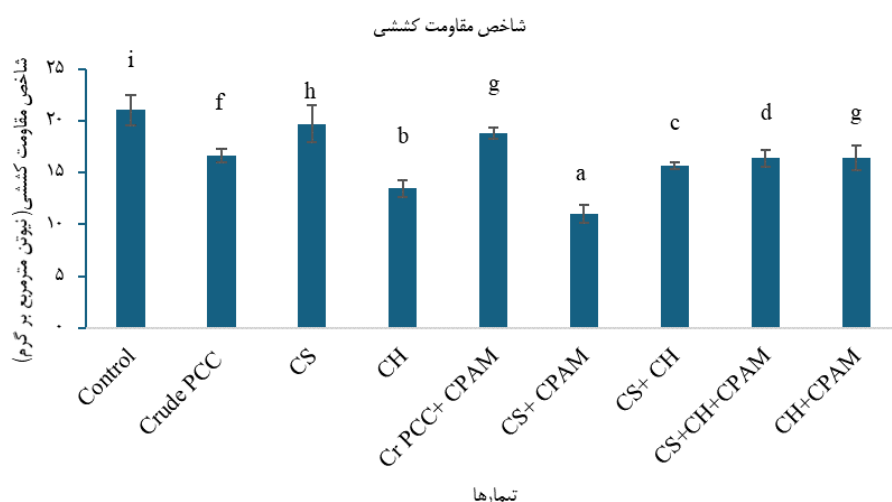


شکل ۴. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح شده و یا همراه با پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) بر چگالی ظاهری (دانسیته) کاغذهای دست‌ساز

۳-۵. شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز

نتایج آزمون مقاومت کششی نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح نشده بدون کمک‌نگهدارنده، به دلیل عدم تشکیل پیوند مؤثر با الیاف و اختلال در شبکه لیفی، باعث تضعیف مشخصی در مقاومت کششی کاغذ می‌شود. استفاده از پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) به عنوان کمک‌نگهدارنده در کنار PCC اصلاح نشده، تا حدی این افت مقاومت را جبران کرده و نشان از بهبود نسبی در ماندگاری پرکننده و احتمالاً تشکیل پیوندهای بهتر دارد (شکل ۵). در میان نمونه‌های اصلاح شده، پرکننده اصلاح شده با نشاسته کاتیونی بهترین عملکرد را از خود نشان داد. این امر ناشی از پوشش مؤثر ذرات PCC و تشکیل پیوندهای قوی با الیاف سلولزی،

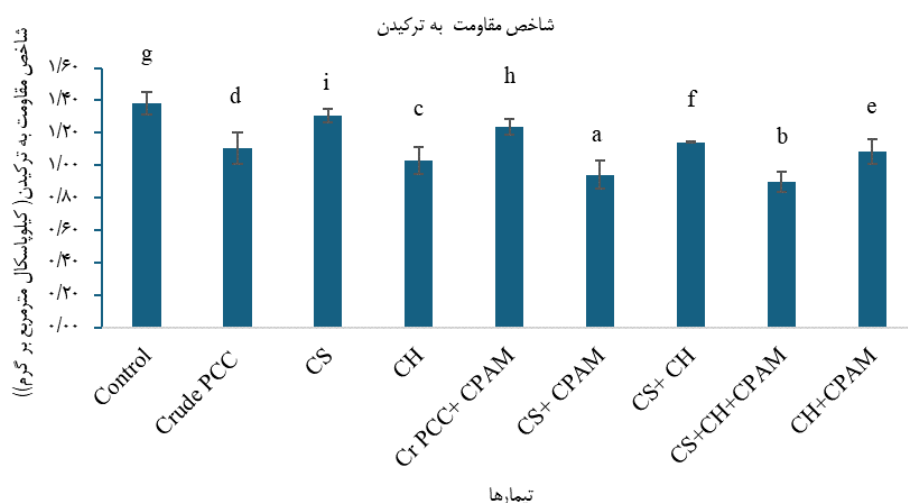
همراه با توزیع یکنواخت‌تر پرکننده در ساختار کاغذ است. با این حال، افزودن همزمان CPAM به این سیستم، منجر به افت شدید مقاومت کششی شد که احتمالاً به دلیل رقابت و تداخل مخرب بین دو ماده کاتیونی و تشکیل ساختارهای توده‌ای و نامنظم است. کیتوزان به‌تنهایی به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده عملکرد ضعیف‌تری داشت. اگرچه افزودن CPAM به سیستم حاوی PCC اصلاح‌شده با کیتوزان باعث بهبود نسبی مقاومت شد اما این بهبود به سطح نمونه‌های بهینه نرسید. همچنین، استفاده از ترکیب نشاسته و کیتوزان به‌عنوان عوامل اصلاح‌کننده، عملکرد متوسطی را در پی داشت و افزودن CPAM تنها بهبود جزئی ایجاد کرد. در مجموع، این نتایج نشان می‌دهد که اصلاح سطح پرکننده با نشاسته کاتیونی می‌تواند مقاومت کششی را به‌طور چشمگیری افزایش دهد اما انتخاب و هماهنگی مواد کمکی مانند CPAM باید با دقت انجام شود تا از بروز تداخل‌های نامطلوب جلوگیری گردد.



شکل ۵. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح‌شده و یا همراه با پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی) بر شاخص مقاومت کششی کاغذهای دست‌ساز

۳-۶. شاخص مقاومت در برابر ترک‌یدن کاغذهای دست‌ساز

نتایج آزمون مقاومت در برابر ترک‌یدن نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح‌نشده، منجر به کاهش محسوسی در مقاومت کاغذ می‌شود. این افت مقاومت مطابق با انتظار، ناشی از ایجاد نقاط تمرکز تنش و اختلال در پیوندهای بین الیاف توسط ذرات پرکننده است. در میان نمونه‌های اصلاح‌شده، پرکننده اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی عملکرد بسیار مطلوبی داشت به‌طوری که نه تنها کاهش مقاومت ناشی از افزودن پرکننده را جبران کرد بلکه بهبود قابل توجهی نسبت به نمونه شاهد (فاقد پرکننده) نیز نشان داد (شکل ۶). این موفقیت را می‌توان به تشکیل پوشش یکنواخت و ایجاد پیوندهای مؤثر بین پرکننده و الیاف نسبت داد. در مقابل، اصلاح سطح با کیتوزان تأثیر منفی‌تری حتی نسبت به PCC اصلاح‌نشده داشت که احتمالاً به دلیل پوشش ناقص و عدم ایجاد اتصال مناسب با بستر سلولزی است. استفاده از پلی‌آکریل‌آمید کاتیونی (CPAM) به‌عنوان کمک‌نگهدارنده نتایج متفاوتی به‌همراه داشت. این پلیمر در کنار PCC اصلاح‌نشده توانست مقاومت را به‌طور قابل توجهی بهبود بخشد. با این حال، هنگامی که همراه با پرکننده اصلاح‌شده با نشاسته کاتیونی به کار رفت، منجر به افت شدید مقاومت شد. این پدیده احتمالاً ناشی از برهمکنش نامطلوب بین دو ماده کاتیونی و تشکیل ساختاری نامنظم در شبکه لیفی است. نمونه‌های حاوی ترکیب دو عامل اصلاح‌کننده (نشاسته و کیتوزان) نیز نتوانستند به بهبود مقاومت دست یابند و عملکردی ضعیف‌تر نسبت به سایر تیمارها نشان دادند. در مجموع، این نتایج بر اهمیت انتخاب صحیح و سازگار مواد اصلاح‌کننده و کمک‌نگهدارنده تأکید دارد. اصلاح سطح با نشاسته کاتیونی به‌تنهایی مؤثرترین روش برای بهبود مقاومت به ترک‌یدن بود، در حالی که ترکیب آن با پلیمر کاتیونی اثر معکوس داشت. این امر نشان می‌دهد که دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب، نیازمند درک دقیق برهمکنش‌های بین اجزای سیستم است.

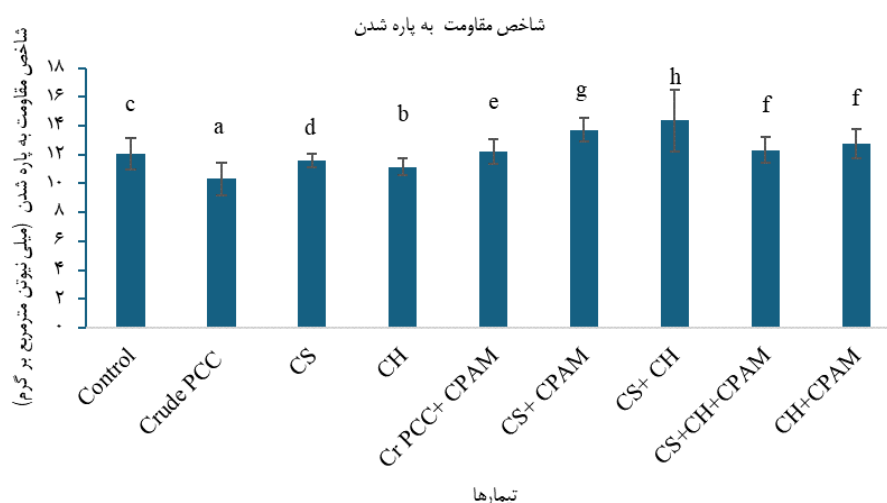


شکل ۶. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح شده و یا همراه با پلی آکریل آمید کاتیونی) بر شاخص مقاومت در برابر ترکیب کاهنده‌های دست ساز

۳-۷. مقاومت در برابر پاره شدن کاغذهای دست ساز

نتایج آزمون مقاومت در برابر پاره شدن نشان داد که افزودن کربنات کلسیم رسوبی اصلاح نشده به دلیل اختلال در پیوندهای بین الیاف، منجر به کاهش مقاومت پارگی کاغذ شد. در میان نمونه‌های اصلاح شده، پرکننده اصلاح شده با نشاسته کاتیونی عملکرد بسیار مطلوبی داشت و نه تنها کاهش مقاومت را جبران کرد، بلکه بهبود قابل توجهی نسبت به نمونه شاهد (فاقد پرکننده) نشان داد (شکل ۷). نمونه اصلاح شده با کیتوزان نیز بهبود نسبی داشت اما تأثیر آن کمتر از نشاسته کاتیونی بود. استفاده از پلی آکریل آمید کاتیونی (CPAM) به عنوان کمک نگهدارنده نتایج چشمگیری به همراه داشت. این پلیمر حتی در حضور PCC اصلاح نشده توانست مقاومت را به طور قابل توجهی افزایش دهد. بهترین عملکرد در بین تیمارهای تک ماده‌ای مربوط به نمونه حاوی PCC اصلاح شده با نشاسته کاتیونی به همراه CPAM بود. جالب ترین نتیجه مربوط به پرکننده اصلاح شده با ترکیب هر دو ماده (نشاسته و کیتوزان) بود که بالاترین مقاومت پارگی را در بین تمام نمونه‌ها ثبت کرد. این امر نشان دهنده اثر هم افزایی قوی بین این دو عامل اصلاح کننده در بهبود مقاومت پارگی است. قابل ذکر است که اثر یک ترکیب بر خواص مختلف کاغذ می تواند متفاوت باشد؛ همان طور که این ترکیب در مقاومت در برابر ترکیب عملکرد ضعیف تری نشان داد. با این حال، افزودن CPAM به این سیستم منجر به کاهش مقاومت شد که احتمالاً ناشی از برهمکنش نامطلوب بین سه ماده کاتیونی است. در مجموع، نتایج تأکید می کنند که اصلاح سطح پرکننده با مواد کاتیونی مناسب می تواند نه تنها اثرات منفی حضور پرکننده را جبران کند، بلکه در برخی ترکیبات به بهبود چشمگیر مقاومت پارگی نیز منجر شود. انتخاب بهینه مواد و جلوگیری از برهمکنش های نامطلوب بین آنها برای دستیابی به بهترین خواص مکانیکی ضروری است.

در حوزه خواص مکانیکی، بهبود مقاومت های کششی و مقاومت در برابر ترکیب در نمونه های حاوی نشاسته کاتیونی، تأییدی بر گزارش های Yan و همکاران (۲۰۰۵) و Akbari و همکاران (۲۰۱۴) در مورد نقش تقویتی این پلیمر است [۹، ۱۷]. با این حال، افت شدید مقاومت در سیستم دوگانه (نشاسته و پلی آکریل آمید کاتیونی)، که مجدداً با تحلیل Gaudreault و همکاران (۲۰۱۵) در مورد اختلال در پیوندهای شبکه توسط فلوک های بزرگ قابل توضیح است اهمیت توجه به برهم کنش های نامطلوب مواد شیمیایی را نشان می دهد [۱۶]. در نقطه مقابل، عملکرد برجسته ترکیب نشاسته و کیتوزان در آزمون مقاومت به پارگی (برخلاف رفتار تخریبی آن در مقاومت های کششی و ترکیب)، حاکی از یک اثر سینرژیستی امیدبخش در این ویژگی خاص است که لزوم پژوهش های بیشتر در این زمینه را نشان می دهد.



شکل ۷. تأثیر نوع پرکننده (معمولی، اصلاح شده و یا همراه با پلی آکریل آمید کاتیونی) بر شاخص مقاومت در برابر پاره شدن کاغذهای دست ساز

۴. نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که موفقیت اصلاح سطح کربنات کلسیم رسوبی با پلیمرهای کاتیونی شدیداً به حفظ بار کاتیونی و پایداری پیوند پلیمر با سطح کربنات کلسیم رسوبی در شرایط فرآیندی وابسته است. در این میان، اصلاح با نشاسته کاتیونی به دلیل حفظ بار مثبت و تشکیل لایه پایدار روی ذرات PCC، مؤثرترین روش بود و به طور همزمان ماندگاری پرکننده، خواص نوری (ماتی و درجه روشنایی) و خواص مکانیکی (مقاومت کششی، ترکیدن و پارگی) را بهبود بخشید. در مقابل، کیتوزان به دلیل غیرفعال شدن در pH بالای محیط فرآیند و از دست دادن بار مثبت، نتوانست جذب مؤثری روی ذرات داشته باشد و عملکرد ضعیف تری را در پی داشت. استفاده از پلی آکریل آمید کاتیونی (CPAM) به عنوان کمک نگهدارنده به ویژه در ترکیب با PCC اصلاح شده با نشاسته کاتیونی، موجب هم افزایی و بهبود بیش تر خواص شد. براساس یافته های این پژوهش، نشاسته کاتیونی به عنوان پلیمری پایدار در شرایط قلیایی عملکرد بهتری در اصلاح PCC و خواص کاغذ داشت در حالی که کارایی کیتوزان به کنترل دقیق تر شرایط فرآیندی وابسته بود.

ملاحظات اخلاقی

پیروی از اصول اخلاق پژوهش: نویسندگان اصول اخلاقی را در انجام و انتشار این پژوهش علمی رعایت نموده اند و این موضوع مورد تأیید آنها است.

تعارض منافع

بنا بر اظهار نویسندگان این مقاله تعارض منافع ندارد.

حمایت مالی

حمایت از این پژوهش از طرف دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی ساری، دانشکده منابع طبیعی در قالب پژوهانه پایان نامه دانشجویی انجام شده است.

مشارکت نویسندگان

نویسنده اول: دانشجو: انجام کارهای آزمایشگاهی، گردآوری داده ها، انجام محاسبات، تحلیل و تفسیر اطلاعات و نتایج.
نویسنده دوم: استاد راهنمای پایان نامه، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، تجزیه و تحلیل آماری داده ها، نگارش،

اصلاح و نهایی سازی مقاله.

نویسنده سوم: استاد راهنمای پایان نامه، طراحی پژوهش، نظارت بر مراحل انجام پژوهش، تجزیه و تحلیل آماری داده ها، نگارش.
نویسنده چهارم: استاد مشاور پایان نامه، مشارکت در طراحی پژوهش، نظارت بر پژوهش و مطالعه مقاله.

References

- [1] Ginebreda, A., Guillén, D., Barceló, D. & Darbra, M. (2011). Additives in the paper industry. In *Global risk-based management of chemical additives I* (pp. 11–34). Springer. https://doi.org/10.1007/698_2011_109
- [2] Song, S., Yuan, S., Zhang, M., Li, L., Yang, B., Nie, J. & Lu, Z. (2018). A filler distribution factor and its relationship with the critical properties of mineral-filled paper. *BioResources*, 13(3), 6631-6641. <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.6631-6641>
- [3] Aliakbarzadeh, S., Resalati, H., Ghasemian, A., Afra, E. & Saraeian, A. (2015). Role and importance of different fillers in the paper industry. *National Conference on Wood and Lignocellulosic Products*, Gonbad-e Kavus, Iran. (In Persian)
- [4] Chen, H., Zhang, Y., Wo, Q., Yang, F., Wang, J. & Zheng, Q. (2015). Modified PCC used in papermaking processes. *BioResources*, 10(3), 5125-5139.
- [5] Rezanezhad, Sh., Nazarnezhad, N., Resalati, H. & Zabihzadeh, S.M. (2020). Dual performance of chitosan in improving retention of iron oxide nanoparticles and mechanical strength of magnetic paper produced by in-situ synthesis process. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 35(2), 205-217. (In Persian) <https://doi.org/10.22092/IJWPR.2020.342131.1603>
- [6] Shen, J., Song, Z., Qian, X. & Liu, W. (2009). Modification of papermaking grade fillers: A brief review. *BioResources*, 4(3), 1190-1209. <https://doi.org/10.15376/biores.4.3.1190-1209>
- [7] Nikhkhah-Dafchahi, M., Resalati, H., Zabihzadeh, S.M., Nazarnezhad, N., Asadpour, Q. & Shirini, F. (2019). Synthesis of cationic precipitated calcium carbonate by simultaneous modification method. *Iranian Journal of Wood and Paper Industries*, 11(1), 33-43. (In Persian)
- [8] Amiri, S., Nasr-Esfahani, N. & Radi, M. (2008). Starch and its chemical modification. *Regional Conference on Agriculture (Growth and Development Axis)*, Sanandaj, Iran, pp. 54-65. (In Persian)
- [9] Akbari, M., Kaboodi-Torabi, N., Resalati, H., Asadpour, Q. & Dehghani Firoozabadi, M. (2014). Improvement of strength properties of printing and writing paper using calcium carbonate filler modified with cationic starch. *Iranian Journal of Wood and Paper Science Research*, 29(4), 515-525. (In Persian)
- [10] Gosh, I., Sharma, C. & Tandon, R. (2020). Structural evaluation of chitosan-modified precipitated calcium carbonate composite fillers for papermaking applications. *SN Applied Sciences*, 2(9), 1-13. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03313-w>
- [11] Bhardwaj, S., Bhardwaj, N. K., & Negi, Y. S. (2023). Efficacy of biodegradable chitosan polymer for simultaneous improvement in ash & strength properties of paper. *Natural Fibers*, 20(2), 1-19.
- [12] Zhao, Y., Hu, Z., Ragauskas, A.J. & Deng, Y. (2005). Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate filler. *Tappi Journal*, 4(2), 3-7.
- [13] Ponklaew, P., Chandranupap, P., & Chandranupap, P. (2013). Filler modification for improvement of paper strength in papermaking. *Pure and Applied Chemistry International Conference 2013 (PACCON 2013)*.
- [14] Sang, Y., McQuaid, M. & Englezos, P. (2012). Preflocculation of precipitated calcium carbonate filler by cationic starch for highly filled mechanical grade paper. *BioResources*, 7(1), 354–373.
- [15] Shen, J., Song, Z., Qian, X. & Yang, F. (2010). Carboxymethyl cellulose/alum modified precipitated calcium carbonate fillers: Preparation and their use in papermaking. *Carbohydrate Polymers*, 81(3), 545-553. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.02.044>
- [16] Gaudreault, R., Di Cesare, N., Van De Ven, T.G.M. & Weitz, D.A. (2015). Structure and strength of flocs of precipitated calcium carbonate induced by various polymers used in papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(24), 6234-6246. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00818>
- [17] Yan, Z., Liu, Q. & Deng, Y. (2005). Improvement of paper strength with starch modified clay. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(1), 44-50. <https://doi.org/10.1002/app.21727>