

Synthesis and Evaluation of Glyoxalated Polyacrylamide (GPAM) as a Wet and Dry-Strengthening Agent of Paper

Rahim Yadollahi¹, Yahya Hamzeh^{1*}, Hossein Mahdavi², and Shademan Pourmousa³

1. Department of Wood and Paper Sciences and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, P.O. Box: 31585-4314, Tehran, Iran
2. School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, P.O. Box: 14155-6455, Tehran, Iran
3. Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Agriculture and Natural Resources, Karaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran

Received 14 July 2013, accepted 18 January 2014

ABSTRACT

Polyacrylamides have wide range of industrial applications as well as paper industry. They are applied mainly as clarifiers, retention and paper strengthening agents. In this research we synthesized a series of wet strength resins based on glyoxalated polyacrylamide (GPAM) under different reaction conditions using acrylamide, ethylenediamine and glyoxal as the main materials and their effects on wet and dry-strength papers were investigated. The properties of the polymers were compared with the commercially available polyamideamine-epichlorohydrin (PAE) wet-strength resin. During the synthesis, the obtained products were characterized by Fourier transform infra-red spectroscopy. The tests showed that a water soluble aminated polyacrylamide (PAa) with desired storage stability could be obtained by reaction between polyacrylamide and ethylenediamine (ETD) under the conditions of 50-60°C for 24-25 h. In the next step, the synthesized GPAM under the condition of 25-30°C, 6% concentration of basic polymer containing 2.3 mmol of amine per gram of polymer with the ratio of 0.2 of glyoxal to base polymer showed a good strengthening ability. The obtained GPAM significantly enhanced both the dry- and wet-strength of papers. At similar application level (0.2% of dry mass of the pulp), synthesized GPAM provided superior wet tensile strength, dry tensile strength, burst strength and effective energy adsorption by 16%, 10%, 5% and 23%, respectively, compared to those that were achieved by commercial PAE. The combined results supported that the synthesized GPAM under suitable condition was environmentally preferred as an adsorbable organic halide (AOX) free wet-strength resin and its superior strengthening properties ensured the production of higher quality wet-strength papers.

Keywords:

synthesis,
resin,
wet strength,
dry strength,
glyoxalated polyacrylamide

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hamzeh@ut.ac.ir

سنتز و بررسی خواص پلی آکریل آمید گلی اکسال دار شده به عنوان عامل مقاومت دهی تر و خشک در کاغذ

رحیم یدالهی^۱، یحیی همزه*^۲، حسین مهدوی^۳، شادمان پورموسی^۳

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۲،
صفحه ۱۲۹-۱۲۱، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

- ۱- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ، صندوق پستی ۴۳۱۴-۳۱۵۸۵
۲- تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۶۴۵۵-۱۴۱۵۵
۳- کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، دانشکده کشاورزی و منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ،
صندوق پستی ۳۱۳-۳۱۴۸۵

دریافت: ۹۲/۴/۲۳، پذیرش: ۹۲/۱۰/۲۸

چکیده

پلی آکریل آمیدها کاربردهای زیادی در صنایع مختلف دارند. این پلیمرها در صنایع کاغذسازی به طور عمده به عنوان زلال‌ساز در تصفیه آب و پساب، ماندگارکننده و پلیمر مقاومت خشک به کار می‌روند. در این پژوهش، پلی آکریل آمید گلی اکسال دار شده (G-PAM) به عنوان رزین مقاومت تر موقت در شرایط مختلف سنتز و کارایی آن در بهبود مقاومت‌های خشک و تر کاغذ با رزین مقاومت تر پلی (آمیدوآمین) اپی کلروهیدرین (PAE) تجاری مقایسه شد. محصولات حاصل از سنتز با طیف‌سنجی FTIR بررسی و واکنش آن با الیاف کاغذسازی تأیید شد. نتایج مرحله اول سنتز نشان می‌دهد، دمای ۵۰°C تا ۶۰°C به مدت ۲۵-۲۴ h مناسب‌ترین شرایط واکنش پلی آکریل آمید با اتیلن‌دی‌آمین برای تولید پلی آکریل آمید آمین‌دار محلول در آب بود. در مرحله گلی اکسال‌دار کردن، دمای ۲۵°C تا ۳۰°C، غلظت ۶٪ پلی آکریل آمید آمین‌دار حاوی ۲/۳ mmol/g آمین و نسبت وزنی ۰/۲ گلی اکسال به پلی آکریل آمید آمین‌دار، به عنوان شرایط بهینه سنتز رزین مقاومت تر با خواص مناسب معین شد. کاربرد G-PAM سنتز شده سبب بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت‌های خشک و تر کاغذ شد. مقایسه اثر تقویت‌کنندگی G-PAM سنتز شده با رزین PAE تجاری در مقدار مصرف یکسان ۰/۲٪ (بر مبنای وزن خشک کاغذ و با در نظر گرفتن خلوص هر دو رزین) نشان می‌دهد، کاغذ عمل‌آوری شده با G-PAM سنتزی، ۱۶٪ مقاومت کششی تر، ۱۰٪ مقاومت کششی خشک، ۵٪ مقاومت به ترک‌دین و ۲۳٪ مقدار جذب انرژی کششی بیشتری در مقایسه با PAE در کاغذ ایجاد کرده است. نتایج کلی، تأییدکننده G-PAM سنتزی به عنوان رزین مقاومت تر دوست‌دار محیط‌زیست، بدون تولید ترکیبات کلردار و با کارایی بهتر از PAE بوده که اطمینان‌بخش تولید محصولات کاغذی با کیفیت بهتر است.

واژه‌های کلیدی

سنتز،
رزین،
مقاومت تر،
مقاومت خشک،
پلی آکریل آمید گلی اکسال دار

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

hamzeh@ut.ac.ir

مقدمه

پلی آکریل آمید و کوپلیمرهای آن از مهم ترین و رایج ترین پلیمرهای مصنوعی محلول در آب هستند. در سال های اخیر، مصرف آنها به دلیل سهولت فرایند تهیه مونومر آکریل آمید، رشد فراوانی داشته است. از ویژگی های پلی آکریل آمید قابلیت دستیابی به وزن های مولکولی زیاد و متفاوت، قیمت مناسب، انحلال پذیری در آب در شرایط گوناگون و قابلیت تهیه به شکل غیریونی، آنیونی و کاتیونی است. ساختار ویژه این پلیمر، استفاده از آن را به عنوان پایدارکننده، لخته ساز، جاذب آب و رطوبت در صنایع نساجی و کاغذسازی، تصفیه آب و پساب میسر ساخته است [۱،۲]. این پلیمر در کنار مصرف گسترده ای که برای افزایش ماندگاری و آبگیری دارد، به عنوان عامل مقاومت خشک نیز مصرف می شود [۳]. پلی آکریل آمید با سازوکار جاذبه الکتروستاتیکی روی الیاف ماندگار و با سازوکار پل زنی باعث ماندگاری نرمه ها و مواد آنیونی شده و با تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروه های آمیدی نوع اول پلیمر با گروه های هیدروکسیل سلولوز باعث افزایش مقاومت خشک کاغذ می شود [۴]. با عامل دار کردن پلی آکریل آمید کاتیونی با گلی اکسال (که یک دوآلدئید است)، رزینی تهیه می شود که نه تنها باعث بهبود ماندگاری و آبگیری می شود، بلکه مقاومت خشک و مقاومت تر کاغذ را نیز بهبود می بخشد [۵،۶].

از خواص مهم کاغذ، به ویژه کاغذهای بهداشتی، حفظ مقاومت های کاغذ پس از خیس شدن و تماس آن با آب است که سبب حفظ ساختار کاغذ و جلوگیری از پراکنده شدن و چسبیدن الیاف کاغذ به دست و صورت می شود. این ویژگی به عنوان مقاومت تر شناخته می شود که با افزودن رزین های سنتزی به تعلیق خمیر کاغذ و انعقاد رزین حین خشک کردن یا در دوره انبارداری کاغذ در آن ایجاد می شود [۶]. طی سالیان متمادی، رزین های اوره فرمالدهید و ملامین فرمالدهید در سامانه های کاغذسازی اسیدی از مهم ترین و پرکاربردترین رزین های مقاومت تر کاغذ بودند. به علت گرایش شدید کارخانه های کاغذسازی، به ویژه تولیدکننده های کاغذهای بهداشتی، به چرخه های آب کاغذسازی با pH خنثی و قلیایی و نیز به علت محدودیت یا ممنوعیت انتشار فرمالدهید، کاربرد این نوع رزین ها در کاغذسازی کاهش یافته و حتی در برخی از کشورها ممنوع شده است. بنابراین، استفاده از رزین های مقاومت تر مؤثر در شرایط قلیایی مانند رزین پلی (آمیدوآمین)-آبی کلروهیدرین (PAE) و رزین پلی آکریل آمید گلی اکسال دار شده (G-PAM) گسترش زیادی یافته است [۷،۸]. با توجه به شیمی تشکیل پیوندهای عرضی در رزین مقاومت تر آبی کلروهیدرین، کاربرد این رزین موجب انتشار ترکیبات

آلی هالوژنی جذب شدنی (adsorbable organic halide, AOX)، مانند دی کلرو پروپانول و مونو کلرو پروپان دی ال در پساب کاغذسازی می شود که به عنوان مواد خطرناک برای محیط زیست و انسان وارد محیط زیست می شوند [۸]. رزین G-PAM در مقایسه با PAE، با انرژی کمتری موجب ایجاد مقاومت تر می شود. این مسئله ناشی از کمبود الکترونی در گروه های آلدئیدی گلی اکسال بوده که از واکنش پذیری زیادی برخوردار است، به طوری که در دمای محیط نیز با ایجاد اتصال سبب افزایش مقاومت تر کاغذ می شود [۹]. همچنین، رزین مزبور مقاومت تر موقت تری را ایجاد می کند که ناشی از پیوند همی استال تشکیل شده بین گروه های هیدروکسیل سطح الیاف و عامل آلدئیدی گلی اکسال است و از نظر بازیافت کاغذهای دارای رزین مناسب تر است. این رزین واکنش پذیری الیاف بیشتری را ایجاد می کند، از این رو به ویژه در کارخانه هایی مؤثر است که از الیاف بازیافتی با کیفیت کم و سامانه های آب با رسانندگی الکتریکی زیاد بهره می گیرند [۹]. بنابراین، رزین G-PAM در مقایسه با PAE مزایای زیادی دارد، از قبیل ایجاد مقاومت تر در کاغذ با انرژی کمتر و حتی در دمای محیط و ایجاد مقاومت تر موقت تر که از نظر بازیافت کاغذهای حاوی رزین مقاومت تر، مناسب تر است. همچنین، G-PAM عاری از ترکیبات آلی کلردار (AOX) قابل انتشار است. این رزین در کارخانه هایی مؤثرتر است که از الیاف بازیافتی با کیفیت ضعیف و سامانه های آب آلوده و رسانندگی الکتریکی زیاد بهره می گیرند [۸،۹]. خواص مهم رزین G-PAM از جمله مقدار ایجاد مقاومت تر اولیه و نیز روند کاهش آن پس از مصرف و هنگام بازیافت تابع ساختار مولکولی، مقدار گروه های عاملی آلدئیدی، وزن مولکولی و گرانشی محلول مصرفی است [۶،۱۰]. با توجه به کارایی مناسب و مصرف زیاد رزین G-PAM در صنایع و در کاغذهای حاوی مقاومت تر موقت، تولید این رزین از مواد غیر نفتی و تجدیدپذیر مانند پروتئین گلو تن گندم بررسی شده است [۱۱]. در این پژوهش، تلاش بر این بوده است که رزین G-PAM با روشی مناسب و مقرون به صرفه تهیه و ضمن بررسی خواص آن، ارتباط بین کارایی رزین و شرایط سنتز آن بر ایجاد مقاومت تر کاغذ با ساختار رزین معین شود.

تجربی

مواد

مونومر آکریل آمید، سدیم سولفیت و آمونیوم پرسولفات، اتیلن دی آمین

سپس در دمای 25°C ، گرانروی آنها با استفاده از گرانروی‌سنج آبلهود با لوله موئین به قطر 0.86 mm و با توجه به اعداد ثابت مربوط به پلی‌آکریل‌آمید در دمای 25°C و حلال آب معین شد. در نهایت، متوسط وزن مولکولی آنها از معادله مارک - هوینگ - ساکورادا [۱۲] محاسبه شد.

اثر رزین سنتز شده بر خواص کاغذ

تعیین بهترین شرایط سنتز پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار با بررسی کارایی آن در ایجاد مقاومت تر کاغذ و سایر خواص کاغذ مشخص شد. پلی‌آکریل‌آمیدهای گلی‌اکسال‌دار سنتزی در شرایط مختلف در مقادیر مصرف 0.2% (نسبت به وزن خشک الیاف) به تعلیق الیاف بازیافتی جوهرزدایی شده با مقدار خشکی 3% تا 4% اضافه شد. پس از 10 min ، کاغذهای دست‌ساز با وزن پایه 80 g/m^2 مطابق استاندارد ISO 5262-2 از آنها ساخته شد. پس از ساخت کاغذ دست‌ساز، مقاومت کششی خشک و تر آنها به ترتیب مطابق استانداردهای ISO 1924-2 و EN 12625-5 و مقاومت به ترکیدن بر اساس آیین‌نامه TAPPI 02-om استاندارد اندازه‌گیری شدند.

نتایج و بحث

نتایج طیف‌سنجی

در طرح ۱ مراحل سنتز رزین پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار نشان داده شده است. سازوکار اصلی ایجاد مقاومت تر در کاغذ به وسیله پلیمر سنتزی، ایجاد پیوندهای عرضی ناجور (hetero-crosslinking) همی‌استال بین گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سطح الیاف و گروه آلدهیدی G-PAM است که هنگام آبگیری و خشک کردن کاغذ ایجاد شده و سبب ایجاد مقاومت تر می‌شود (طرح ۲). این پیوند قابل آبکافت است و به همین دلیل سبب تولید مقاومت تر موقت می‌شود که با تغییر ساختار رزین و مقدار آلدهید، رزین‌هایی با مقاومت تر مناسب قابل تهیه است [۱۳]. البته رزین G-PAM به دلیل تشکیل پیوند عرضی جور (homo-crosslinking) ایمنی حاصل از واکنش بین گروه آلدهیدی و گروه‌های آمین آزاد موجود در ساختار پلیمر تا حد کمی نیز سبب ایجاد مقاومت تر دائمی می‌شود [۱۳، ۱۴].

طی مراحل سنتز، ساختار شیمیایی کوپلیمرهای سنتز شده به کمک طیف‌سنجی FTIR تأیید شد. در شکل ۱-الف، نوارهای جذبی در نواحی 1646 ، 1410 و 3315 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده پیوند N-H خمشی، کربونیل آمید و آمید نوع اول است که نمایانگر

$(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$ و گلی‌اکسال 40% از شرکت Merck آلمان تهیه و بدون خالص‌سازی مصرف شدند. خمیر بازیافتی جوهرزدایی‌شده و رنگبری‌شده با هیدروژن پراکسید و پالایش‌شده تا درجه روانی $30-35$ شوپریگلر (از خط تولید کارخانه دستمال کاغذی لطیف) پیش از اضافه شدن هر نوع افزودنی گرفته شد. خمیر کاغذ استفاده شده ترکیبی از کاغذهای بازیافتی اداری به مقدار 50% و پوشال لبه‌بری شده چاپخانه‌ها به مقدار 50% بود. برای تثبیت نوع خمیر، کل خمیر مورد نیاز در ابتدا از خط تولید گرفته شده و پس از آبگیری تا مقدار خشکی 16% در یخچال نگهداری شد. برای تهیه تعلیق خمیر کاغذ بازیافتی و ساخت کاغذ از همزن جارست استفاده شد که هیچ نوع برشی در الیاف ایجاد نمی‌کند.

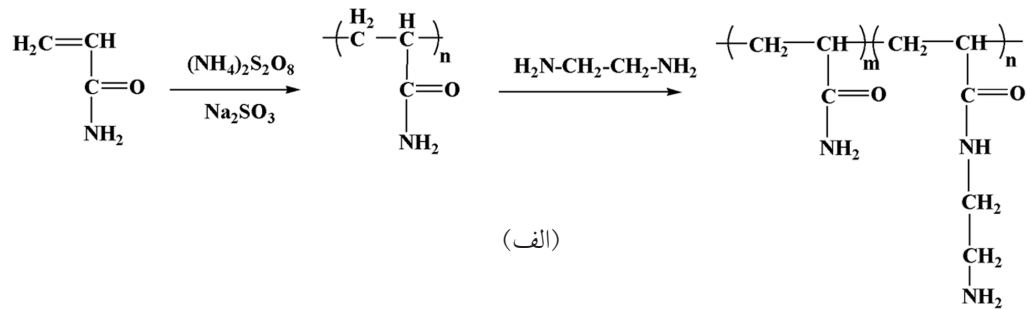
دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز رزین

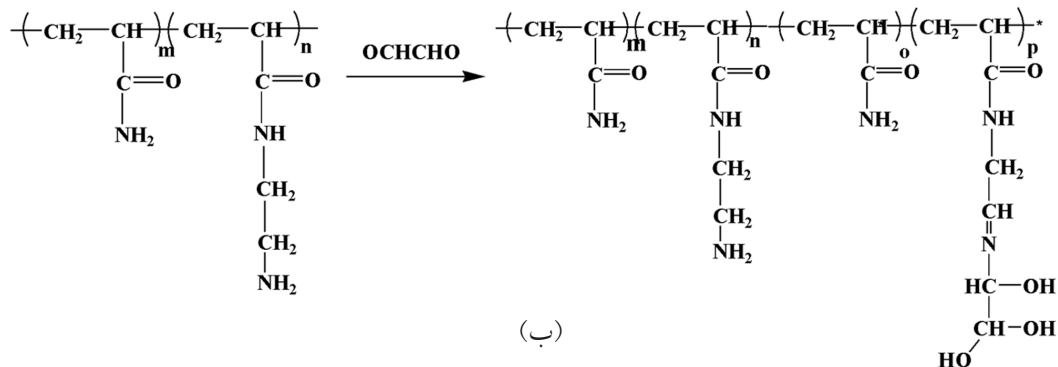
پلیمر شدن پلی‌آکریل‌آمید در بالن مجهز به همزن، دماسنج و چگالنده انجام شد که همگی در حمام آب با دمای کنترل شده قرار داشتند. واکنش پلیمر شدن آکریل‌آمید با استفاده از سامانه آغازگر آمونیوم پرسولفات - سدیم سولفیت (غلظت 2% وزن کلی آکریل‌آمید)، در محلول آبی آکریل‌آمید 10% به مدت 24 h و دمای $25-30^{\circ}\text{C}$ انجام شد. پس از اتمام مدت زمان واکنش پلیمر شدن، پلیمر در متانول رسوب داده و صاف شد و در گرم‌خانه خلأ با دمای 60°C خشک شد. برای آمین‌دار کردن، در بالن مجهز به چگالنده و حاوی 25 mL اتیلن‌دی‌آمین، 5 g پلی‌آکریل‌آمید سنتز شده اضافه و به مدت $15-25\text{ h}$ در دمای $40-65^{\circ}\text{C}$ قرار داده شد. پس از پایان واکنش، پلیمر در متانول سرد رسوب داده و صاف شد. پس از شست‌وشوی کامل آن با اتانول، درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C خشک شد. برای گلی‌اکسال‌دار کردن پلی‌آکریل‌آمید آمین‌دار، 0.16 mL گلی‌اکسال 40% به ازای هر 1 g محلول آبی پلی‌آکریل‌آمید آمین‌دار (6% وزنی و $\text{pH}=11$) در دمای 30°C اضافه شد. در جریان واکنش، pH محیط به تدریج کاهش یافته و خنثی می‌شود که نشان‌دهنده تکمیل واکنش است.

شناسایی

پس از هر مرحله سنتز، گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی پلیمرهای سنتز شده با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه با استفاده از دستگاه FT-IR EQUINOX BRUKER 55 شناسایی شدند. درجه استخلاف آمین در پلی‌آکریل‌آمید آمین‌دار سنتزی با استفاده از تیتراژ اسید و باز معین شد. برای تعیین وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده، ابتدا محلول آبی 0.5% از رزین‌های سنتز شده تهیه شد.

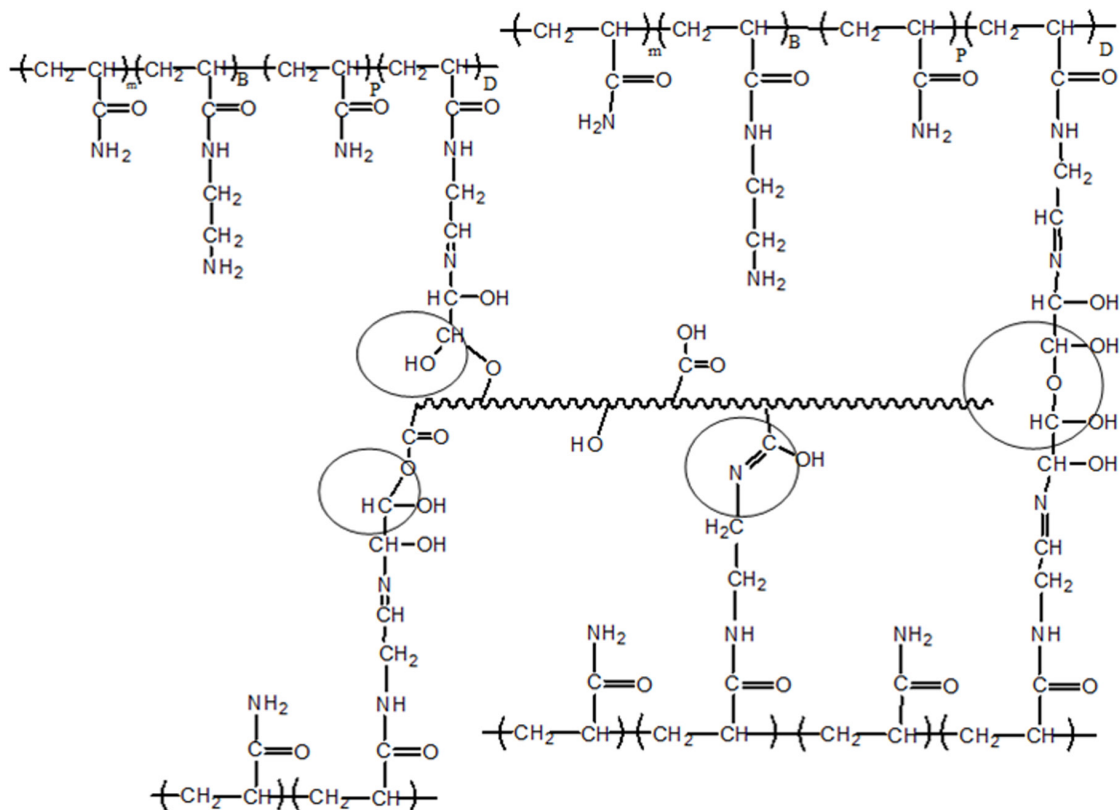


(الف)



(ب)

طرح ۱- مراحل سنتز رزین مقاومت تر - سنتز پلی آکریل آمید از مونومر آکریل آمید با دو آغازگر آمونیوم پرسولفات، سدیم سولفیت و ایجاد گروه آمینی در پلی آکریل آمید با استفاده از: (الف) اتیلن دی آمین و (ب) گلی اکسال دار کردن پلی آکریل آمید آمین دار.



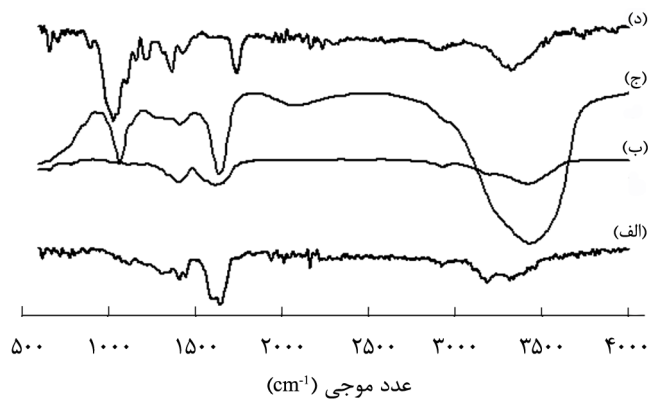
طرح ۲- سازوکار ایجاد مقاومت تر در اثر واکنش G-PAM سنتزی با گروه های کربوکسیل و هیدروکسیل الیاف (ناجور پلیمر شدن) و بین گروه های عاملی G-PAM (هومو پلیمر شدن).

که در مجموع بیانگر صحت انجام واکنش گلی اکسال دار کردن کوپلیمر پلی آکریل آمید آمین دار هستند. در شکل ۱-د نوارهای جذبی در نواحی 2889 و 3324 cm^{-1} می تواند به ترتیب نمایانگر آلدهید و آمین باشد. نوار جذبی 1740 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه های کربونیل در ساختارهای همی استال (استری) است که از واکنش بین رزین سنتز شده G-PAM و گروه های کربوکسیل الیاف ایجاد شده اند و سبب ایجاد مقاومت تر موقت در کاغذ می شوند. همچنین، نوارهای جذبی در نواحی 1028 و 1360 cm^{-1} نیز مربوط به پیوند C-N کششی است.

عوامل متغیر و اثر آنها بر خواص کوپلیمرهای پلی آکریل آمید آمین دار در جدول ۱ آمده است و خواص ظاهری اندازه گیری شده آنها به تفکیک در ادامه بحث می شود. با افزایش دمای واکنش تا 55°C ، پدیده شبکه ای شدن حین سنتز ایجاد نشده است. اما در دماهای بیشتر از آن، پدیده شبکه ای شدن رخ داده و سبب کاهش انحلال پذیری کوپلیمر پلی آکریل آمید آمین دار در آب شده است. شبکه ای شدن پلی آکریل آمید آمین دار در گرم خانه در دمای 60°C نیز به علت باقی ماندن مقدار زیاد اتیلن دی آمین در پلیمر است که با شست و شوی بهتر کوپلیمرهای پلی آکریل آمید آمین دار با متانول این مشکل برطرف شده است.

گرانروی و وزن مولکولی

گرانروی ذاتی پلی آکریل آمید و پلی آکریل آمید آمین دار با استفاده از گرانروی سنج آبلهود اندازه گیری شد. نمودار گرانروی ذاتی آنها در



شکل ۱- طیف زیرقرمز: (الف) پلی آکریل آمید، (ب) پلی آکریل آمید آمین دار، (ج) G-PAM سنتز شده و (د) کاغذ عمل آوری شده با G-PAM سنتز شده.

صحت پلیمر شدن و تشکیل پلی آکریل آمید است. در شکل ۱-ب، نوار جذبی در ناحیه 3420 cm^{-1} نشان دهنده آمید نوع دوم ایجاد شده در پلی آکریل آمید است. نوار جذبی در نواحی 1614 و 1407 cm^{-1} که نسبت به طیف پلی آکریل آمید در طول موج کمتر ظاهر شده اند، مربوط به گروه کربونیل در آمید و پیوند N-H خمشی بوده که تأییدکننده ایجاد استخلاف آمین در پلی آکریل آمید آمین دار است [۶]. در شکل ۱-ج نوار جذبی در ناحیه 1639 cm^{-1} نمایانگر تشکیل ساختار ایمین (C=N) است و نیز نوار جذبی در ناحیه 1066 cm^{-1} می تواند مربوط به ارتعاش کششی C-O- در ساختارهای الکلی باشد

جدول ۱- شرایط سنتز کوپلیمرهای پلی آکریل آمید آمین دار و خواص ظاهری آنها (✓ شبکه ای شدن و × شبکه ای نشدن).

کد نمونه	دما ($^\circ\text{C}$)	زمان واکنش (h)	انحلال پذیری در آب	شبکه ای شدن حین واکنش	شبکه ای شدن در گرم خانه (60°C)	مقدار آمین (mmol/g)
PAa-1	۴۰	۱۷	خوب	×	×	۱/۴
PAa-2		۲۲	کم	×	✓	۶/۸۶
PAa-3	۴۵	۱۷	کم	×	✓	۴/۵۴
PAa-4		۱۷	کم	×	✓	۵/۱۸
PAa-5		۱۷	خوب	×	×	۱/۶۱
PAa-6	۵۵	۱۵	کم	×	✓	۴/۶۲
PAa-7		۱۷	کم	×	✓	۳/۱۴
PAa-8		۱۷	کم	×	✓	۴/۹
PAa-9		۲۴	متوسط	×	جزئی	۳/۵
PAa-10		۲۵	خوب	×	×	۲/۳
PAa-11		۲۴	خیلی کم	×	✓	✓

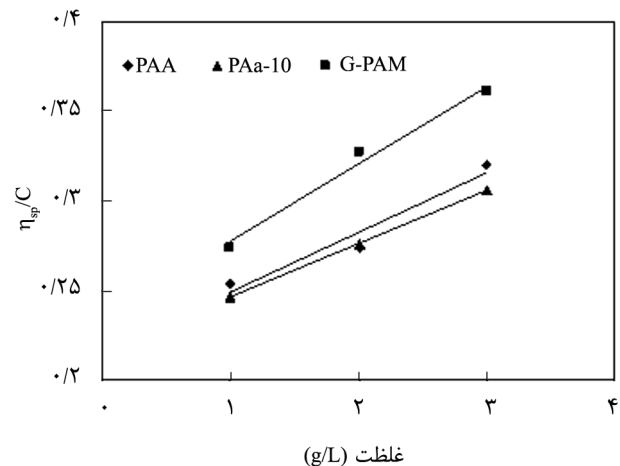
بدون پدیده شبکه‌ای شدن حین سنتز در گرم‌خانه داشته است. تفاوت کوپلیمرهای سنتز شده در شرایط یکسان آمین دار کردن، انحلال پذیری آنهاست که ناشی از شبکه‌ای شدن کوپلیمرها در گرم‌خانه به علت باقی ماندن اتیلن دی آمین در پلی آکریل آمید رسوب داده شده است. این نتایج تجربی نشان می‌دهد، با رسوب پلی آکریل آمید آمین دار شده در دمای سنتز 55°C و بدون خنک کردن آن، خروج اتیلن دی آمین بهتر است و پدیده شبکه‌ای شدن در گرم‌خانه رخ نمی‌دهد. همچنین، کوپلیمر حاصل انحلال پذیری زیادی در آب دارد. واکنش گروه آلدهیدی گلی اکسال با آمین موجود در کوپلیمر پلی آکریل آمید، پیوند ایمیدال برقرار می‌کند (طرح ۲). از این رو، افزایش درجه استخلاف آمین سبب افزایش اتصالات داخلی و نامحلول بودن پلیمر در آب می‌شود. با توجه به نتایج انحلال پذیری پلی آکریل آمیدهای سنتزی در آب، کوپلیمرهای پلی آکریل آمید آمین دار با کدهای PAA-1، PAA-5 و PAA-10 که انحلال پذیری مناسبی در آب داشتند و حین سنتز و خشک شدن شبکه‌ای نشدند، برای گلی اکسال دار کردن و اثر آنها در ایجاد مقاومت تر در کاغذ استفاده شدند.

در جدول ۲، شرایط گلی اکسال دار کردن پلی آکریل آمیدهای آمین دار منتخب ارائه شده است. تعیین شرایط بهینه در این مرحله (واکنش PAA با گلی اکسال) با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های کاغذسازی کنترل شد. پلیمرهای سنتزی ۱، ۲ و ۳ سنتز شده از PAA-1، به علت مقدار کم آمین ایجاد شده در پلیمر پایه، نسبت به نمونه‌های بعدی که مقدار آمین ایجاد شده در پلیمر پایه آنها (PAA-5 و PAA-10) بیشتر بود، مقاومت تر کمتری در کاغذ ایجاد کردند (شکل ۳).

با توجه به شکل ۳ عامل مؤثر دیگر در افزایش مقاومت تر، نسبت گلی اکسال به پلیمر پایه است که نسبت 0.2 گلی اکسال به پلیمر پایه (نمونه 6 G-PAM) بیشترین مقاومت را ایجاد کرده است.

جدول ۲- شرایط گلی اکسال دار کردن پلی آکریل آمید آمین دار.

کد نمونه	پلیمر پایه، مقدار آمین (mmol/g)	نسبت گلی اکسال به پلیمر پایه	زمان واکنش (h)
G-PAM 1	1/4, PAA-1	0.4	4
G-PAM 2	1/4, PAA-1	0.5	4
G-PAM 3	1/4, PAA-1	0.6	4
G-PAM 4	1/61, PAA-5	0.3	5
G-PAM 5	1/61, PAA-5	0.4	5
G-PAM 6	2/3, PAA-10	0.2	3
G-PAM 7	2/3, PAA-10	0.3	3



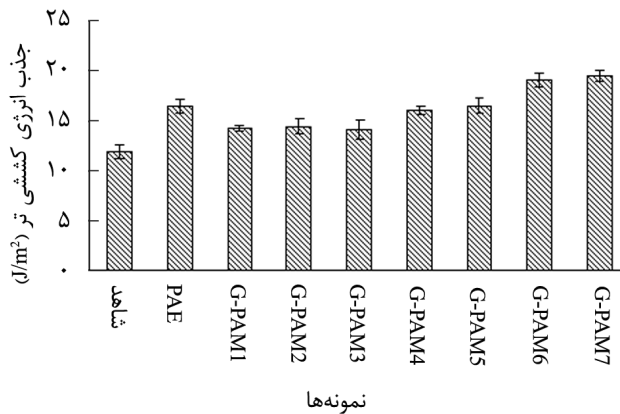
شکل ۲- گرانروی ذاتی پلی آکریل آمید (PAA)، پلی آکریل آمید آمین دار (PAA-10) و G-PAM.

شکل ۲ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد، با آمین دار کردن پلی آکریل آمید، تغییر قابل توجهی در گرانروی ذاتی (عرض از مبدأ نمودارهای زیر) پلیمر ایجاد نشده است. ولی، گلی اکسال دار کردن سبب تغییر گرانروی شده که به معنی افزایش وزن مولکولی G-PAM سنتز شده است. وزن مولکولی پلی آکریل آمید سنتز شده با استفاده از گرانروی ذاتی و اعداد ثابت مربوط در دمای 25°C با حلال آب ($K=0.49$ و $a=0.18$) و فرمول مارک - هونینگ - ساکورادا، محاسبه شد [۱۲].

با توجه به اینکه عرض از مبدأ نمودار گرانروی ذاتی پلی آکریل آمید پیش و پس از آمین دار شدن با هم برابر است، می‌توان گفت، وزن مولکولی این پلیمرها یکسان است و در حدود 359188 g/mol محاسبه شده است. وزن مولکولی کوپلیمر گلی اکسال دار شده (G-PAM 6) نیز در حدود 394866 g/mol محاسبه شد. افزایش وزن مولکولی در اثر گلی اکسال دار کردن می‌تواند به شاخه‌ای شدن پلیمر و نیز تشکیل پیوندهای همی استال مربوط باشد که ممکن است، بین دو آلدهید شکل بگیرد [۱۳].

انحلال پذیری در آب

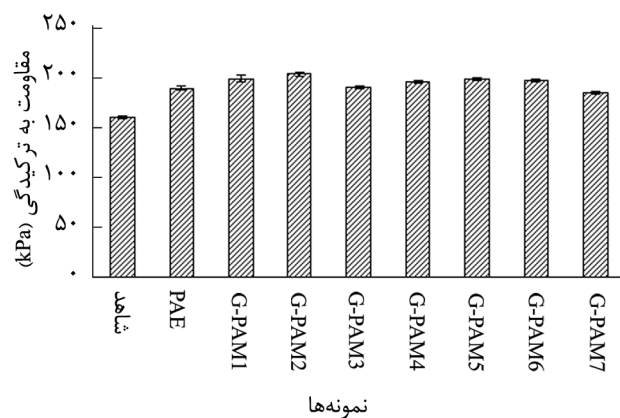
با توجه به کاربرد رزین سنتزی در کاغذسازی و در یک محیط آبی، انحلال پذیری آن در آب ویژگی مهمی است که با کنترل دما، مرحله رسوب و شست و شوی رزین جدا شده با متانول قابل کنترل است. با توجه به نتایج حاصل از سنتز (جدول ۱) مشخص شد که دمای 45°C - 55°C حداکثر مدت واکنش ۲۵ h، بهترین نتیجه را برای سنتز کوپلیمر پلی آکریل آمید آمین دار به لحاظ انحلال پذیری و مقدار استخلاف آمین،



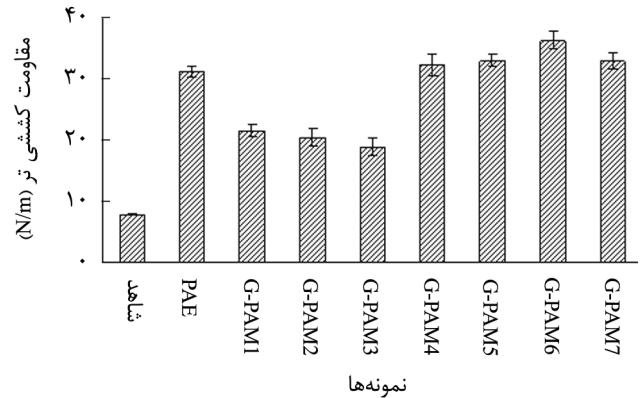
شکل ۵- کارایی PAE و هر یک از رزین‌های سنتز شده در مقدار جذب انرژی کششی در کاغذ.

در مقایسه با PAE از کارایی بیشتری برخوردار بوده است. مقدار جذب انرژی کششی نیز در این پژوهش بررسی شده است. هرچه این ویژگی بیشتر باشد، از پارگی کاغذ در خط تولید و تبدیل کاغذ کاسته می‌شود. با توجه به شکل ۵ مقدار جذب انرژی کششی با عمل‌آوری کاغذ به وسیله G-PAM6 سنتزی به‌طور قابل توجهی افزایش یافت. به‌طوری که مقدار جذب انرژی کششی در کاغذ عمل‌آوری شده با G-PAM6 و PAE نسبت به کاغذ شاهد به ترتیب ۶۱٪ و ۳۸٪ افزایش داشته است.

با توجه به شکل ۶ مقاومت به ترکیدگی نیز در کاغذهای عمل‌آوری شده با PAE و G-PAM6 نسبت به کاغذ شاهد به ترتیب ۱۸٪ و ۲۳٪ افزایش داشته است. بنابراین، کاغذهای عمل‌آوری شده با ۰/۲٪ رزین سنتزی در مقایسه با PAE به‌طور قابل توجهی از مقاومت‌های خشک بیشتری برخوردار بوده‌اند و به لحاظ مقاومت تر نیز رزین سنتزی کارایی بیشتری داشته است. بنابراین با در نظر گرفتن نتایج حاصل

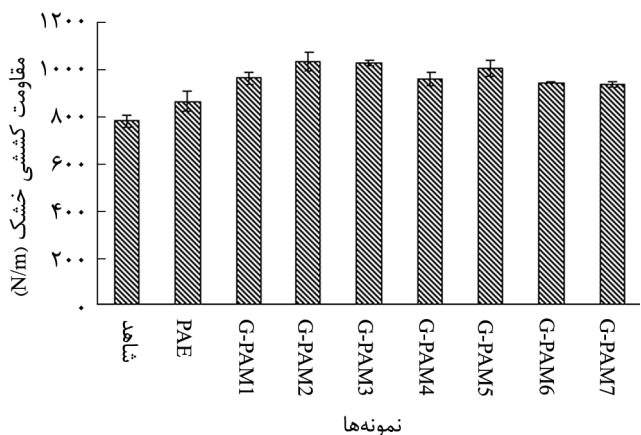


شکل ۶- کارایی PAE و هر یک از رزین‌های سنتز شده در ایجاد مقاومت به ترکیدگی در کاغذ.



شکل ۳- مقایسه کارایی PAE و رزین‌های سنتز شده در ایجاد مقاومت کششی تر در کاغذ.

پلیمر سنتزی ۶ (G-PAM6) در مقایسه با PAE، در مقدار مصرف یکسان ۰/۲٪ (بر مبنای وزن خشک الیاف با در نظر گرفتن خلوص هر دو رزین) ۱۶٪ مقاومت تر بیشتری را ایجاد کرده است. شایان ذکر است، با توجه به شکل‌های ۳ تا ۶ افزایش مدت زمان واکنش گلی‌اکسال‌دار کردن، اثر قابل توجهی بر افزایش مقاومت‌ها نداشته است. با توجه به اینکه معمولاً رزین‌های مقاومت تر کاغذ سبب افزایش مقاومت‌های خشک آن نیز می‌شوند [۱۳]، در این بررسی، اثر دو پلیمر PAE تجاری و G-PAM سنتز شده در ایجاد مقاومت‌های خشک در کاغذ نیز بررسی و مقایسه شد. مطابق شکل ۴ مقاومت کششی خشک کاغذهای عمل‌آوری شده با PAE و پلیمر سنتزی ۶ (G-PAM6) که نمونه مطلوب به لحاظ ایجاد مقاومت تر معین شد، در مقدار مصرف ۰/۲٪ (بر مبنای وزن خشک کاغذ)، به ترتیب نسبت به کاغذ شاهد ۱۱٪ و ۲۱٪ افزایش مقاومت کششی خشک داشته است. بنابراین G-PAM6 سنتزی به لحاظ ایجاد مقاومت کششی خشک نیز،



شکل ۴- کارایی PAE و هر یک از رزین‌های سنتز شده در ایجاد مقاومت کششی خشک در کاغذ.

آن واکنش داده و پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار شده مناسبی حاصل می‌شود. با توجه به پایداری و انحلال‌پذیری کوپلیمر پلی‌آکریل‌آمید آمین‌دار (PAA)، دمای واکنش حداکثر 50°C - 60°C و مدت زمان ۲۴ تا ۲۵ h بهترین شرایط در مرحله آمین‌دار کردن پلی‌آکریل‌آمید معین شد. نسبت بهینه گلی‌اکسال به PAA نیز با توجه به کارایی آن در ایجاد مقاومت تر و خشک، $0/2$ معین شد. نتایج آزمون‌های ایجاد مقاومت در کاغذ نیز نشان می‌دهد، رزین G-PAM سنتز شده در شرایط بهینه، مقاومت کششی تر و خشک، جذب انرژی کششی و مقاومت به ترکیدن بهتری نسبت به پلیمر تجاری PAE در کاغذ ایجاد کرده است و این قابلیت را دارد که به‌عنوان جایگزین PAE مصرف شود.

پلیمر سنتزی به لحاظ ایجاد مقاومت‌های خشک و تر کارایی به مراتب بیشتری در مقایسه با PAE دارد و با توجه به عدم تولید AOX و کارایی بیشتر، در حالت جایگزینی PAE مزایای گفته شده را خواهد داشت.

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج حاصل از آزمون‌های کاغذسازی مقدار آمین ایجاد شده در پلیمر سنتزی اثر قابل توجهی در ایجاد مقاومت تر داشته است. در واقع، با ایجاد آمین بیشتر در پلی‌آکریل‌آمید، گلی‌اکسال به‌خوبی با

مراجع

- Barari M., Abdollahi M., and Hemmati M., Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Polyacrylamide Nanoparticles by Inverse-emulsion Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **20**, 65-76, 2011.
- Lu S., Liu R., and Sun X., A Study on the Synthesis and Application of an Inverse Emulsion of Amphoteric Polyacrylamide as Retention Aid in Papermaking, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 343-350, 2002.
- Reynolds W., *Acrylamide Based Polymers for Dry Strength Improvement of Paper*, Reynolds E.W. (Ed.), TAPPI, Atlanta, GA., 1980.
- Roberts J.C., *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1996.
- Xu G.G., Yang Ch.Q., and Deng Y., Mechanism of Paper Wet Strength Development by Polycarboxylic Acids with Different Molecular Weight and Glutaraldehyde/Poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 277-284, 2006.
- Yuan Zh. and Hu H., Preparation and Characterization of Crosslinked Glyoxalated Polyacrylamide Paper-strengthening Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E458-E468, 2012.
- Braga D., Kramer G., Pelzer R., and Halko M., Recent Developments in Wet Strength Chemistry Targeting High Performance and Ambitious Environmental Goals, *Professional Papermaking*, **3-4**, 30-34, 2009.
- Chen Z., Zhang H., Song Zh., and Qian X., Preparation and Application of Maleic Anhydride-acylated Chitosan for Wet Strength Improvement of Paper, *Bioresources*, **8**, 3901-3911, 2013.
- Xu G.G., Yang Ch.Q., and Deng Y., Combination of Bifunctional Aldehydes and Poly(vinyl alcohol) as the Crosslinking Systems to Improve Paper Wet Strength, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1673-1680, 2004.
- Obokata T., Yanagisawa M., and Isogai A. Characterization of Polyamideamine-Epichlorohydrin (PAE) Resin: Roles of Azetidinium Groups and Molecular Mass of PAE in Wet Strength Development of Paper Prepared with PAE, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2249-2255, 2005.
- Ren D. and Li K., Development of Wet Strength Additives from Wheat Gluten, *Holzforchung*, **59**, 598-603, 2005.
- Klein J. and Conrad K.D., Characterisation of Polyacrylamide in Solution, *Makromol. Chem.*, **181**, 227-240, 1980.
- Crisp M.T. and Riehle R.J., *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, Thorn I. and Au Ch. (Eds.), 2nd ed., Springer, New York, 57-63, 2009.
- Espy H.H., The Mechanism of Wet-strength Development in Paper: A Review, *TAPPI J.*, **78**, 90-99, 1995.