

# Crosslinking of Cellulose for Improvement of Wet Strength in Papers

Rahim Yadollahi<sup>1\*</sup>, Yahya Hamzeh<sup>2</sup>, Hossein Mahdavi<sup>3</sup>, and Ali Ghasemian<sup>1</sup>

1. Department of Pulp and Paper Industries, Faculty of Wood and Paper Engineering, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran
2. Department of Wood and Paper Science and Technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, Karaj, Iran
3. Department of Chemistry Science and Technology, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: 8 September 2013, Accepted: 25 December 2013

## Abstract

Today different resins are used in order to crosslink the cellulose fibers in paper products and improve their strength characteristics, especially wet strength. Some neutral, low-molecular-weight molecules (formaldehyde, glyoxal) can impart wet strength if they are retained and dried up in pulp. However, these materials cannot be used at the wet end of a paper machine, since they lack a means of retention. Polyamide-epichlorohydrin (PAE) and glyoxylated acrylamide (GPAM) resins are applied in papers made under alkaline condition. Polyamide-epichlorohydrin (PAE) and glyoxylated acrylamide (GPAM) resins are applied extensively, which are retained by fiber and improve the dry and wet strengths of the papers. Compared to PAE, GPAM presents some advantages such as more efficiency in increasing the wet and dry strengths of paper, retention of fine and drainage of pulp. The curing of GPAM occurs at room temperature and therefore it is able to improve wet strengths of paper before drying. This reduces paper breakage during the open draw transfer of paper and improves paper machine efficiency. Overall, GPAM is a valuable resin which may be applied in papermaking successfully.

## Key Words

cellulose,  
crosslinks,  
polyamideamine-epichlorohydrin,  
glyoxalated polyacrylamide,  
wet strength

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

# ایجاد پیوندهای عرضی در سلولوز با هدف بهبود مقاومت تر کاغذ

رحیم یدالهی<sup>۱\*</sup>، یحیی همزه<sup>۲</sup>، حسین مهدوی<sup>۳</sup> و علی قاسمیان<sup>۱</sup>  
 ۱- گلستان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ،

گروه صنایع خمیر و کاغذ

۲- کرج، دانشگاه تهران، دانشکده منابع طبیعی، گروه علوم و صنایع چوب و کاغذ

۳- تهران، دانشگاه تهران، پردیس علوم، گروه پلیمر

دریافت: ۱۳۹۲/۶/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۴

امروزه، به منظور ایجاد پیوندهای عرضی در الیاف سلولوزی کاغذ و بهبود ویژگی‌های مقاومتی و به خصوص مقاومت تر آن، از رزین‌های مختلفی استفاده می‌شود. بعضی از این رزین‌ها (فرمالدهید، گلی‌اکسال) با وزن مولکولی کم و بار الکتریکی خنثی، چنانچه در خمیر خشک شوند، قابلیت انتقال مقاومت تر را دارند. این مواد فاقد سازوکاری برای ماندگاری در تعلیق الیاف هستند. از میان رزین‌های معرفی شده که قابلیت ماندگاری در تعلیق الیاف را دارند و در شرایط pH خنثی به کار می‌روند، می‌توان به پلی‌آمید اپی کلروهیدرین و پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار شده اشاره کرد. از بین این دو رزین پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار شده ویژگی‌ها و کارایی‌های بیشتری به لحاظ بهبود مقاومت تر و خشک کاغذ، بهبود ماندگاری الیاف و آب‌گیری دارد. همچنین، با توجه به عمل‌آوری این ترکیب در دمای محیط، اثر قابل توجهی بر افزایش مقاومت کاغذ خیس در مرحله تولید پیش از خشک‌کن دارد تا از پارگی کاغذ در مرحله پرس کاسته شده و بر مقدار تولید افزوده شود. بنابراین، رزین مزبور از کارایی‌های خوبی در صنایع کاغذسازی نسبت به سایر رزین‌ها برخوردار است که آن را منحصر به فرد کرده است.

بسیار ش  
 فصلنامه علمی - ترویجی  
 سال سوم، شماره ۴،  
 صفحه ۵۷-۴۹، ۱۳۹۲  
 ISSN: 2252-0449

## چکیده



رحیم یدالهی



یحیی همزه



حسین مهدوی



علی قاسمیان

## واژگان کلیدی

سلولوز،  
 پیوندهای عرضی،  
 پلی‌آمید اپی کلروهیدرین،  
 پلی‌آکریل‌آمید گلی‌اکسال‌دار شده،  
 مقاومت تر

## مقدمه

پیوندهای هیدروژنی نقش اصلی را در پیوند بین الیاف دارند که باعث افزایش مقاومت‌های خشک کاغذ می‌شود. از سوی دیگر، اضافه شدن مجموعه‌ای از افزودنی‌ها برای بهبود ویژگی‌های مقاومتی به محصولات سلولوزی از جمله کاغذ، باعث ایجاد پیوندهای عرضی در محصولات سلولوزی شده و مقاومت‌های محصول تولیدی را بهبود می‌بخشد. این پیوندها به وسیله ترکیبات شیمیایی متفاوت (رزین‌ها) تشکیل می‌شود و بسته به نوع پیوند، مقاومت ایجاد شده متفاوت است. در ساختار سلولوز سه گروه هیدروکسیل آزاد وجود دارد که سطوح واکنش را برای ایجاد پیوندهای عرضی فراهم می‌کند. این ترکیبات شیمیایی افزون بر ایجاد پیوندهای عرضی در محصولات سلولوزی، نیاز است که به لحاظ زیست‌محیطی نیز مشکلی نداشته باشند. ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر از راه برقراری پیوندهای اتری، همی‌استال، استال و ایمین با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سلولوز است [۱]. سازوکار پیوندهای عرضی در سلولوز به دو شکل زیر است [۲]:

۱- ایجاد شبکه به هم پیوسته در درون و در اطراف الیاف که از واکنش‌دهی و جذب آب به وسیله آنها جلوگیری کرده و پیوندهای هیدروژنی موجود بین الیاف را محافظت می‌کند. این سازوکار گاهی به عنوان سازوکار ایجاد پیوندهای عرضی هم‌جنس (homo-crosslinking) نامیده می‌شود.

۲- ایجاد پیوندهای بین‌لیفی جدید و مقاوم به آب (مثل پیوند کووالانسی، استال و همی‌استال) که با الیاف، شبکه تشکیل می‌دهد و به نام سازوکار تقویت‌کننده یا سازوکار پیوند جدید یا ایجاد پیوند عرضی اشتراکی (co-crosslinking) نامیده می‌شود.

در این بررسی به ویژگی‌های هر یک از رزین‌های تشکیل‌دهنده پیوندهای عرضی پرداخته شده و نوع پیوندهای تشکیل‌دهنده به وسیله هر یک از آنها بررسی می‌شود. با توجه به کاربرد گسترده پیوندهای عرضی برای بهبود مقاومت‌های کاغذ به ویژه مقاومت تر در کارخانه‌های کاغذسازی، تنها به ایجاد این پیوندها در کاغذ که یک محصول سلولوزی است، اشاره می‌شود. انواع کاغذهایی که به مقاومت تر نیاز دارند، عبارتند از:

- کاغذ توالت و کاغذهای بهداشتی جاذب و پاک‌کننده،
- کاغذهای بسته‌بندی و کیف، کاغذ ساک و کیسه‌های حمل و نقل کالا،
- جعبه‌های کارتن تاشونده مخصوص حمل نقل کالا،
- کاغذ عکاسی و کاغذ فیلتر،
- کاغذ کارتن سفید برای بسته‌بندی شیر،

- کاغذهای نقشه،

- کاغذهای اسکناس و اسناد بهادار،

- کاغذ برجسب و کاغذ دیواری و

- لباس یکبار مصرف بیمارستان.

برای ایجاد پیوندهای عرضی در کاغذ، افزودنی مورد استفاده در تعلیق الیاف باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

- پلیمر باشد و بتواند مقاومت مکانیکی ایجاد کند تا از پیوندهای

لیف-لیف در برابر واکنش‌دهی و پاره شدن محافظت کند.

- کاتیونی باشد تا نیروی جاذبه بین آن با الیاف سلولوزی آنیونی

ایجاد شود. این خاصیت برای ماندگاری سریع و کامل این مواد ضروری است.

- باید محلول در آب بوده یا در آب پراکنش‌پذیر باشد تا به‌طور

یکنواخت در داخل تعلیق الیاف توزیع شود.

- باید قابلیت تشکیل شبکه را به‌طور شیمیایی داشته باشد

(معمولاً گرماسخت) تا کاغذ حاصل در برابر واکنش‌دهی در آب

مقاوم باشد [۳].

- متداول‌ترین روش ایجاد پیوندهای عرضی در کاغذ، با

استفاده از آلدهیدها و دی‌آلدهیدها مثل فرمالدهید، گلو تار آلدهید و

گلی‌اکسال و سایر ترکیبات مثل پلی‌وینیل الکل، پلی‌وینیل آمین،

پلی‌آمید اپی‌کلروهیدرین و ..... است که باعث ایجاد مقاومت تر

در کاغذ می‌شوند. جزئیات هر یک از ترکیبات یاد شده در ادامه

ارائه شده است.

### گلی‌اکسال و گلو تار آلدهید

هر دو ترکیب آلدهید هستند که پیوندهای عرضی از نوع همی‌استال

تشکیل می‌دهند و به عنوان یک عامل مقاومت تر عمل می‌کنند

[۴،۵]. این نوع از پیوند بین گروه‌های آلدهید در رزین و گروه‌های

هیدروکسیل سطح الیاف تشکیل می‌شود. در ادامه واکنش، پیوند

استال تشکیل می‌شود. این نوع از پیوند در گلو تار آلدهید بیشتر بوده و

منجر به مقاومت تر دائمی می‌شود [۴،۶] اما گلی‌اکسال یک مقاومت

تر موقت ایجاد می‌کند [۴،۷]. بنابراین، کاغذهای عمل‌آوری شده با

این رزین از سهولت بازیافت برخوردارند که در بازیافت کاغذهای

برگشتی خط تولید اهمیت زیادی دارد. از طرف دیگر، در گروه‌های

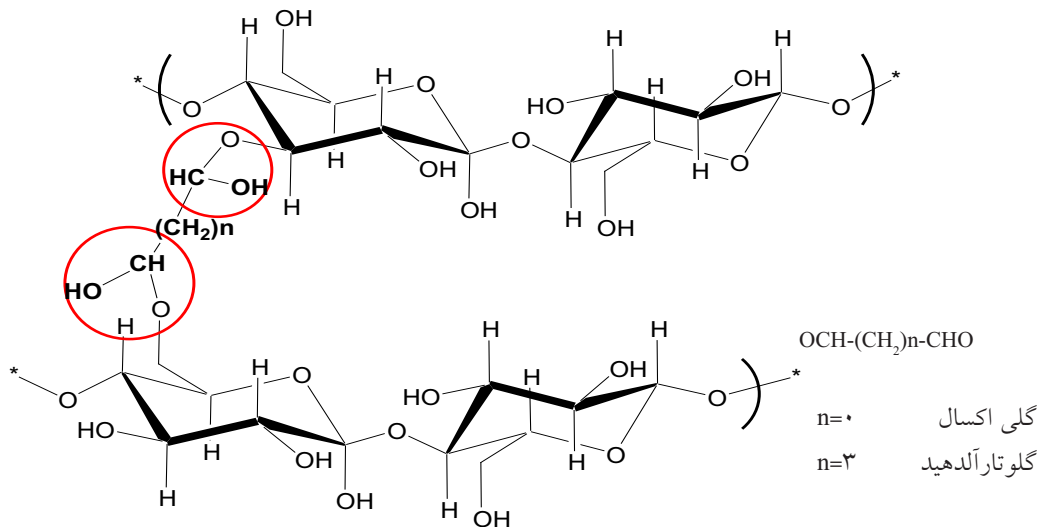
آلدهیدی گلی‌اکسال، کمبود الکترون نسبت به گلو تار آلدهید بیشتر

بوده و این گروه‌ها واکنش‌پذیرترند. عمل‌آوری گرمایی اثر قابل

توجهی بر بهبود پیوندهای عرضی گلی‌اکسال ندارد، به این دلیل که

در دمای محیط واکنش می‌دهد [۴]. بنابراین، گلی‌اکسال قابلیت آن

را دارد تا با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز واکنش داده و پیوندهای

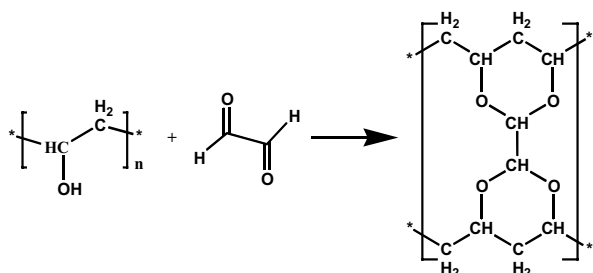


شکل ۱- تشکیل پیوند همی استال به وسیله گلی اکسال و گلوتارآلدهید با گروه‌های هیدروکسیل سطح سلولوز.

عرضی در بهبود مقاومت تر کاغذ مطرح شده است. آلدهیدهای دوامی گلی اکسال و گلوتارآلدهید در مجاورت پلی‌وینیل الکل کاملاً آبکافت شده به‌عنوان هم‌واکنشگر، استفاده می‌شود [۴،۶]. این دو آلدهید به تنهایی مقاومت تر کاغذ را بهبود می‌بخشند، اما از مقاومت به تاخوردگی آن می‌کاهند. در حالت استفاده از PVA به‌عنوان هم‌واکنشگر، نه تنها مقاومت تر بلکه مقاومت خشک و تحمل به تاخوردگی نیز افزایش می‌یابد [۴]. با توجه به شکل ۳، پیوندهای عرضی از نوع استال به‌طور همجنس در شبکه رزین تشکیل می‌شود و پیوندهای اشتراکی از نوع همی استال بین گروه‌های آلدهیدی و هیدروکسیل سطح الیاف تشکیل می‌شود [۹].

#### پلی‌وینیل الکل همراه با گلوتارآلدهید

در اثر واکنش پلی‌وینیل الکل با گلوتارآلدهید پیوندهای همی استال و استال بین گروه‌های آلدهیدی و با گروه‌های هیدروکسیل PVA تشکیل می‌شود (شکل ۴). از سوی دیگر، گروه‌های آلدهیدی با



شکل ۳- تشکیل پیوندهای عرضی پلی‌وینیل الکل با گلی اکسال و تشکیل پیوندهای عرضی از نوع استال و همجنس [۹].

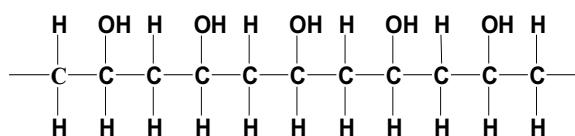
عرضی همی استال بیشتری روی لیف‌های سلولوزی تشکیل دهد و سطوح بالایی از مقاومت تر موقت را نسبت به گلوتارآلدهید فراهم کند (شکل ۱). در حالی که گلوتارآلدهید مقاومت تر دائم ایجاد می‌کند که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای استال بیشتر است و مقاومت تر دائمی بیشتری را ایجاد می‌کند [۴]. این دو آلدهید پلیمر و کاتیونی نبوده و فاقد ماندگاری در تعلیق الیاف هستند.

#### پلی‌وینیل الکل

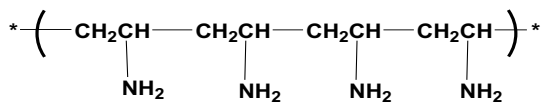
پلی‌وینیل الکل از پلیمرهای سازگار با طبیعت و محلول در آب است که دارای خواص امولسیون‌کنندگی در محیط است. مقاومت شیمیایی و فیزیکی بسیار عالی رزین پلی‌وینیل الکل باعث استفاده بسیار گسترده از این رزین در صنعت شده است. این پلیمر چسب بسیار مرغوبی بوده و مقاومت بسیار خوبی در برابر حلال‌ها، روغن‌ها و گریس‌ها دارد. فیلم تهیه شده از پلی‌وینیل الکل، قدرت کشسانی بسیار عالی داشته و مقاومت ویژه آن نیز بسیار زیاد است [۸]. شکل ۲ ساختار این پلیمر را نشان می‌دهد.

#### پلی‌وینیل الکل همراه با گلی اکسال

ترکیبی از آلدهید و پلی‌وینیل الکل به‌عنوان سامانه‌ای از پیوندهای



شکل ۲- ساختار پلی‌وینیل الکل.



شکل ۵- ساختار پلی‌وینیل آمین.

رسانش الکتریکی کمتر است. این رزین از پلیمرهای دارای گروه آمین است که با گروه‌های عاملی خود پیوندهای عرضی همسان تشکیل نمی‌دهد و ظاهراً فاقد عاملیت برای تشکیل پیوند کووالانسی با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سطح الیاف است. پیشنهادهای زیادی برای سازوکار مقاومت تر رزین PVAm وجود دارد که شامل پیوندهای هیدروژنی چندگانه، پیوندهای یونی چندگانه، تشکیل آمید در دمای کم و شکل‌گیری آمینال با انتهای زنجیر سلولوز است [۲].

### پلی‌وینیل آمین پیوند یافته با TEMPO

در سال ۲۰۰۴ نشان داده شد، پلی‌وینیل آمین هنگامی چسب خوبی برای فیلم سلولوزی مرطوب است که سطح کربوهیدرات‌ها با گروه‌های آلدهیدی فعال شده باشد. از این رو، پلی‌وینیل آمین با ۶،۶،۲،۲-تترا متیل-۱-پیریدینیلوکسی (TEMPO) واکنش داده می‌شود. شکل ۶، سازوکار واکنش PVAm-TEMPO را نشان می‌دهد. در مرحله اول، PVAm-TEMPO از ناحیه PVAm در pH خنثی، ۵۰٪ یونی و کاتیونی شده و روی سطح سلولوز با بار منفی به وسیله نیروی الکتروستاتیکی جذب می‌شود. مرحله دوم، اکسایش سطح سلولوز با TEMPO است. نهایتاً در مرحله سوم، آمین‌های اولیه با گروه‌های آلدهیدی جدید واکنش می‌دهند [۱]. مطابق شکل ۷ اکسایش سطح سلولوز با حمله گزینشی TEMPO به هیدروکسیل کربن شماره ۶ و ایجاد گروه‌های آلدهیدی در سطح سلولوز انجام می‌شود. پس از اکسایش، بلافاصله PVAm با آلدهید پیوندهای کووالانسی از نوع ایمین و آمینال تشکیل می‌دهد [۱]. TEMPO در صنعت کاغذسازی، در pH قلیایی برابر ۱۰ به همراه NaCl و NaBrO برای اکسید مجدد و کاهش TEMPO به کار برده می‌شود.

از مشکلات این نوع از پیوندهای عرضی می‌توان به سهولت تشکیل کربوکسیل به جای آلدهید در مرحله اکسایش سطح سلولوز و گران و سمی بودن TEMPO اشاره کرد [۱۱].

### اوره فرمالدهید و ملامین فرمالدهید

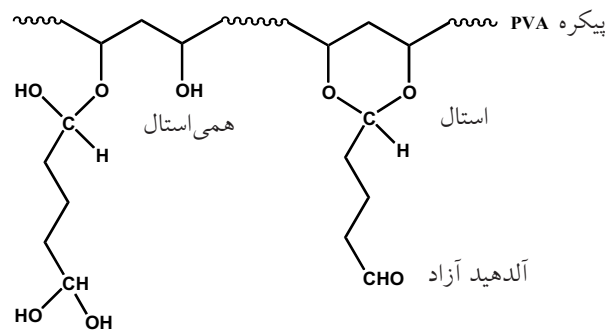
استفاده از رزین اوره فرمالدهید و ملامین-فرمالدهید در پایانه تر، باید در شرایط اسیدی صورت گیرد، بدین منظور معمولاً مقداری

گروه‌های هیدروکسیل الیاف پیوند همی‌استال و استال تشکیل می‌دهند [۴،۶].

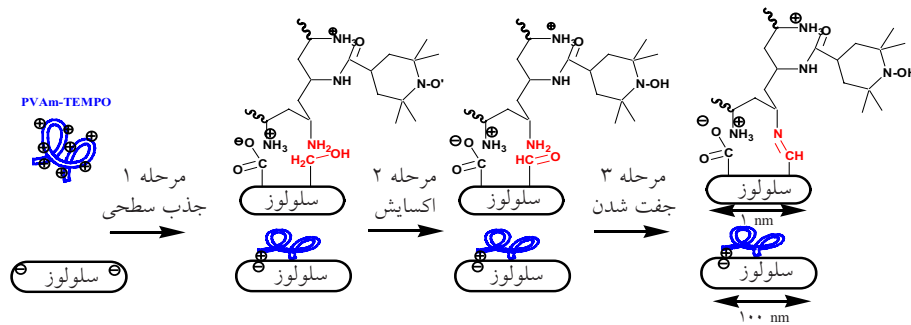
پژوهش‌ها نشان داده است، سامانه PVA/Glutaraldehyde نسبت به PVA/Glyoxal در ایجاد سامانه پیوندهای عرضی برای بهبود مقاومت تر کاغذ موثرتر است. همچنین، بهبود مقاومت تر کاغذ را می‌توان به شکل‌گیری پیوندهای عرضی استال به جای پیوندهای عرضی همی‌استال نسبت داد. از واکنش آلدهیدها با گروه هیدروکسیل، همی‌استال تشکیل شده و در ادامه واکنش، پیوند استال، تحت تجزیه اسیدهای لوئیس، ایجاد می‌شود [۴]. پیوندهای عرضی همی‌استال فقط منجر به مقاومت تر موقت می‌شود در حالی که پیوندهای عرضی استال مقاومت تر دائمی ایجاد می‌کنند. در دمای زیاد، مقدار استال کافت افزایش می‌یابد. اثر متفاوت گلی‌اکسال و گلو تار آلدهید احتمالاً ناشی از ساختار مولکولی متفاوت آنهاست. در گلی‌اکسال دو گروه آلدهید بیش از حد به هم نزدیک هستند که واکنش آنها را به‌طور همزمان با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز یا PVA برای تشکیل پیوندهای عرضی بر پایه استال مشکل می‌کند [۴،۹]. پلی‌وینیل‌الکل همانند گلی‌اکسال و گلو تار آلدهید کاتیونی نبوده و سازوکاری برای ماندگاری در تعلیق الیاف ندارد [۱۲]. برای ایجاد پیوندهای عرضی در کاغذ به وسیله این ترکیبات، با غوطه‌وری کاغذ در محلولی از آنها یا افشانش در پایانه خشک استفاده می‌شود.

### پلی‌وینیل آمین

برای اولین بار در سال ۱۹۵۵ قابلیت رزین پلی‌وینیل آمین (PVAm) در ایجاد پیوندهای عرضی گزارش شده است. پیوندهای ایجاد شده به وسیله PVAm در مجاورت آب پایدار و دائمی است. اما دوزهای کم آن به سهولت دوباره خمیرسازی می‌شود. این رزین بسیار واکنش‌پذیر است، در طیف گسترده‌ای از pH کار می‌کند و حساسیت آن در مقایسه با G-PAM و PAE نسبت به pH، سولفیت و



شکل ۴- پیوند گلی‌اکسال به PVA از نوع استال و همی‌استال [۴].



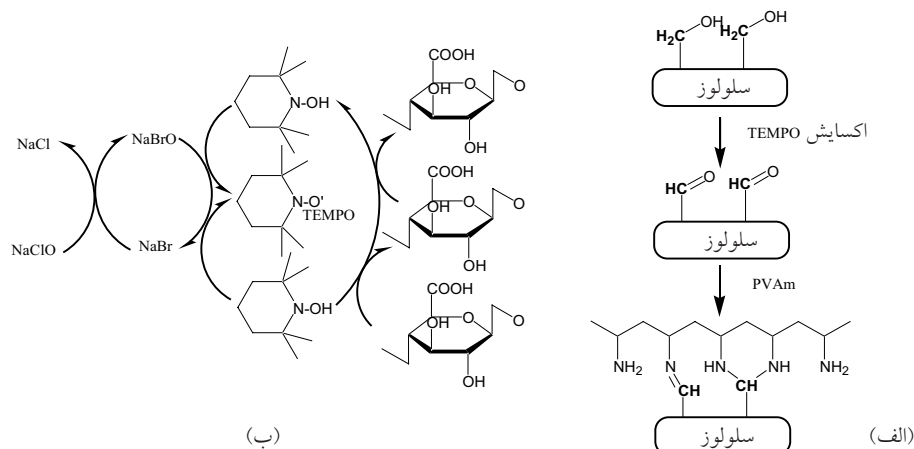
شکل ۶- برهم کنش PVAm-TEMPO با سلولوز [۱].

مقاومت‌های کاغذ به‌ویژه مقاومت تر، کمتر شود.

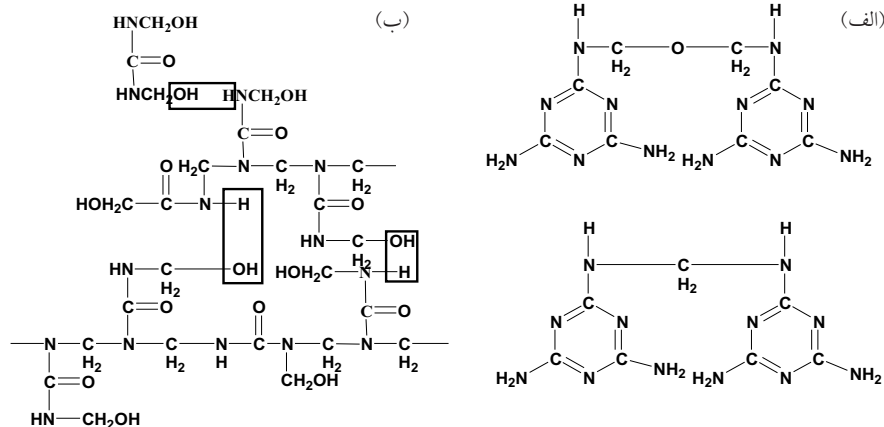
### پلی آمیدوآمی کلروهیدرین

رزین‌های پلی آمیدوآمین اپی کلروهیدرین با واکنشگری زیاد گزینشی برای تولید درجه‌هایی از کاغذهای با مقاومت تر زیاد هستند که امروزه بیش از ۹۰٪ بازار عوامل مقاومت تر را پوشش می‌دهد. این رزین با تشکیل پیوندهای عرضی همسان و اشتراکی باعث بهبود مقاومت تر کاغذ می‌شود. تقریباً با مقدار کمتر از ۱٪ از این رزین هیچ مقاومت تری به دست نمی‌آید. تنها بار کاتیونی این قابلیت را به رزین می‌دهد که به‌عنوان گیرنده ذرات آنیونی عمل کند و از جمله دوزهای کاربردی در دستمال کاغذی است. اگرچه این مسئله در رسیدن به مقاومت تر کافی نیست، اما فرایند کربینگ را در استوانه یانگی بهبود می‌بخشد [۱۲]. بر خلاف رزین‌های فرمالدهیدی که عملکرد خوبی در شرایط اسیدی نشان می‌دهند، رزین‌های اپی کلروهیدرین در شرایط pH خنثی عملکرد خوبی دارند [۲].

آلوم یا سایر مواد اسیدی به سامانه اضافه می‌شود. pH خمیر در هدباکس ماشینی که از رزین‌های اوره فرمالدهید استفاده می‌کند باید بین ۴-۴/۵ باشد و pH کاغذ تولید شده نیز در همان حدود خواهد بود. در نتیجه، کاغذ تولید شده به مرور زمان به علت داشتن خاصیت اسیدی شکننده شده و از کیفیت خوبی برخوردار نخواهد بود. مشخص شده است که مقدار زیاد یون سولفات در خمیر (بیش از ۲۰۰ ppm) بر کارایی رزین ملامین فرمالدهید اثر نامطلوب دارد، ولی مقدار کم سولفات (۱۰۰-۲۵ ppm) اثر مفیدی دارد. خرده کاغذهای فرایندی دارای رزین اوره فرمالدهید کاملاً پرورانده شده و ملامین فرمالدهید به علت ایجاد مقاومت تر دائمی، در صورت امکان باید خارج از ماشین کاغذ دوباره به خمیر تبدیل شود [۳]. با توجه به اینکه این دو رزین در شرایط اسیدی کاربرد دارند و در حال حاضر کارخانه‌های کاغذسازی به سمت شرایط pH خنثی سوق پیدا کرده‌اند و از سوی دیگر محتوای فرمالدهید این دو رزین به لحاظ زیست-محیطی با مشکل مواجه است، باعث شده است که کاربرد این دو رزین در ایجاد پیوندهای عرضی و بهبود



شکل ۷- (الف) اکسایش سطح سلولوز با جفت شدن PVAm-TEMPO و تشکیل پیوندهای ایمین و آمینال [۱] و (ب) کاهش TEMPO با NaBr و NaCl [۱۱].



شکل ۸- (الف) پیوند اتری و متیلنی در ملامین فرمالدهید و (ب) پیوند متیلنی با از دست دادن آب در اوره فرمالدهید [۳].

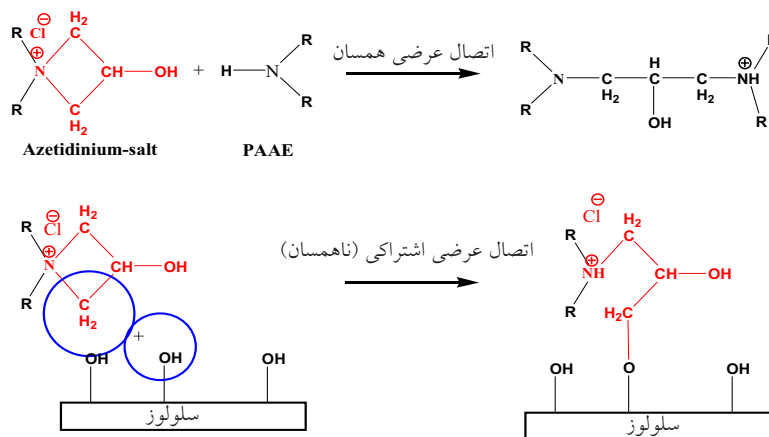
زیست‌محیطی آثار زیان‌باری دارد. با توجه به تشکیل مواد آلی کلردار، پژوهش‌های زیادی برای سنتز رزین‌های جدیدی از نوع پلی‌آمید اپی‌کلروهیدرین انجام شده است. این محصولات امروزه به نام رزین‌های مقاومت تر نسل سوم به طور قابل توجهی AOX کمتری را ایجاد می‌کنند (شکل ۹). ولی در مقایسه با افزایش ۱ درصدی در ارزش محصولات نسبت به استاندارد قدیم (نسل ۱)، پیشنهاد نمی‌شود [۱۲].

### پلی‌آکریل آمید گلی‌اکسال‌دار شده

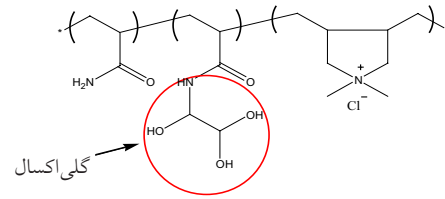
پلی‌آکریل آمید از مهم‌ترین و رایج‌ترین پلیمرهای مصنوعی محلول در آب است. مصرف این پلیمر در سال‌های اخیر به دلیل سهولت فرایند تهیه مونومر آکریل آمید، رشد فراوانی داشته است. از ویژگی‌های این پلیمر قابلیت دست‌یابی به وزن‌های مولکولی زیاد و متفاوت، قیمت مناسب، انحلال‌پذیری در آب در شرایط

رزین‌های پلی‌آمیدی به دو روش موجب ایجاد مقاومت تر می‌شوند. واکنش اول شامل واکنش یک گروه آزیتیدینیوم از یک مولکول با آمین نوع دوم از یک مولکول دیگر، ایجاد پیوند عرضی بین دو مولکول و شکل‌گیری یک شبکه پلیمری به دام افتاده در نقاط تماس لیف - لیف است. در واکنش دوم، گروه آزیتیدینیوم با OH سلولوز واکنش می‌دهد و در واقع پیوندهای کووالانسی بین رزین و سلولوز تشکیل می‌شود (شکل ۹) [۲].

این رزین در شرایط pH خنثی کارایی دارد که از مزایای خوب آن است. اما تشکیل محصولات جانبی مونومری دی‌کلروپروپانول و مونوکلروپروپان دی‌ال در طول سنتز و ذخیره‌سازی از معایب آن است. این ترکیبات به‌عنوان مواد خطرناک قابل تامل هستند، از شکل‌گیری آنها نمی‌توان اجتناب کرد و به عنوان هالیدهای آلی قابل جذب سطحی (adsorbable organic halides, AOX) باعث ایجاد آلودگی در پساب می‌شوند. این موضوع به لحاظ



شکل ۹- (الف) پیوند عرضی همسان در رزین از ناحیه آزیتیدینیوم و (ب) پیوند عرضی اتری از نوع اشتراکی بین رزین و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سطح لیاف [۲، ۱۲].



شکل ۱۰- ساختار پلی آکریل آمید گلی اکسال دار شده [۲].

گونگون و قابلیت تهیه آن به شکل غیر یونی، 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 و غیره میسر ساخته است. این پلیمر در کنار مصرف گسترده‌ای که در کاغذسازی برای افزایش ماندگاری و آب‌گیری دارد، به عنوان عامل مقاومت خشک نیز مصرف می‌شوند [۱۳]. پلی آکریل آمید با سازوکار جذب الکتروستاتیکی روی سطح الیاف ماندگار می‌شود. این ترکیب با سازوکار پل زنی باعث ماندگاری نرمه‌ها و مواد آنیونی شده و با تشکیل پیوند هیدروژنی باعث افزایش مقاومت خشک کاغذ می‌شود. پلیمرهای محلول در آب پلی آکریل آمید حاوی گروه‌های آمیدی نوع اول هستند که می‌توانند با گروه‌های هیدروکسیل سلولوز موجود در سطح الیاف پیوند هیدروژنی تشکیل دهند و پیوند بین الیاف را بهبود بخشند [۳]. با عامل دار کردن پلی آکریل آمید کاتیونی با گلی اکسال که یک دوآلدئید است، عامل مقاومت تر و خشک در کاغذ حاصل شده و باعث بهبود ماندگاری و آب‌گیری می‌شود. ترکیب کاتیونی شده پلی آکریل آمید ترکیبی ویژه و مناسب برای ساخت پلی آکریل آمید گلی اکسال دار شده (G-PAM) است (شکل ۱۰) که به عنوان عامل مقاومت تر موقت در محصولات کاغذی است [۴].

رزین G-PAM در مقایسه با PAE، با انرژی کمتری موجب ایجاد مقاومت تر می‌شود، طوری که در دمای محیط سبب ایجاد مقاومت تر در کاغذ می‌شود. همچنین، با توجه به اینکه مقاومت تر موقت

ایجاد می‌کند، از نظر بازیافت کاغذهای دارای رزین مناسب‌تر است. این مسئله ناشی از پیوندهای همی‌استال تشکیل شده بین گروه‌های هیدروکسیل سطح الیاف و عامل آلدئیدی در G-PAM است. این رزین واکنش‌پذیری لیف بیشتری را ایجاد می‌کند که به ویژه در کارخانه‌هایی که از الیاف بازیافتی بی کیفیت و سامانه‌های آب با رسانش الکتریکی زیاد بهره می‌گیرند، موثر است [۱].

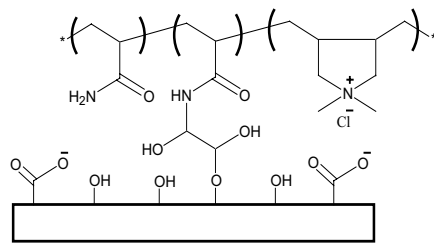
بنابراین، G-PAM می‌تواند با ایجاد پیوندهای عرضی کووالانسی باعث بهبود مقاومت تر و خشک کاغذ شود (شکل ۱۱). همچنین، به واسطه کاتیونی بودن به عنوان یک ماندگارکننده عمل می‌کند و باعث بهبود آب‌گیری نیز می‌شود [۱۵]. بنابراین، با توجه به رزین‌های معرفی شده، مزایای رزین G-PAM عبارتند از:

- عدم انتشار ترکیبات فرمالدهید و ترکیبات آلی کلردار و مضر،
- افزایش آب‌گیری و ماندگاری بهتر الیاف،
- عدم نیاز به انرژی گرمایی زیاد برای عمل‌آوری و تشکیل پیوندهای عرضی،
- ایجاد مقاومت تر در دمای محیط (پیش از خشک‌کن) و
- ایجاد مقاومت تر حداکثر در اولین روز تولید بدون نیاز به انبارداری [۲].

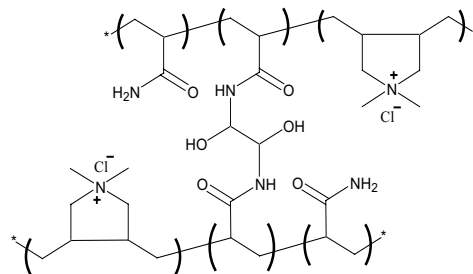
این رزین می‌تواند گزینه خوبی برای کارخانه‌های کاغذسازی باشد. اما، طول عمر کم آن پس از سنتز، که کمتر از ۱ ماه است، از عیوب اصلی آن است که سبب کاربرد محدود این رزین در صنعت شده است.

### نتیجه‌گیری

از میان رزین‌های معرفی شده که دارای ماندگاری در تعلیق آب هستند و در pH خنثی کاربرد دارند، می‌توان به PAE و



(ب)



(الف)

شکل ۱۱- (الف) پیوند عرضی مشترک میان رزین و الیاف از نوع کووالانسی و (ب) پیوند عرضی همسان از ناحیه گلی اکسال در رزین [۲].



مقاومت‌های خشک و تر کاغذ باشد. همچنین، با توجه به اینکه رزین مزبور در دمای محیط عمل‌آوری می‌شود، اثر قابل توجهی بر افزایش مقاومت کاغذ تر در مرحله تولید پیش از خشک‌کن دارد تا از پارگی کاغذ در مرحله پرس کاسته شده و بر مقدار تولید افزوده شود. با بهبود ماندگاری الیاف و تراشه‌های آنیونی روی سطح الیاف از مقدار بار یونی آب فرایندی کاسته می‌شود تا کارایی مواد افزودنی در سامانه کاغذسازی افزایش یابد.

## مراجع

1. Pelton R., Ren P., Liu J., and Mijolovic D., Polyvinylamine-g-TEMPO Adsorbs onto Oxidizes and Covalently Bonds to Wet Cellulose, *J. Biomacromol.*, **12**, 942–948, 2011.
2. Crisp M.T. and Riehle R.J., Wet-Strengthening of Paper in Neutral pH Papermaking Conditions, *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, Thorn I. and Au Ch. (Eds.), 2nd ed., Springer, New York, 57-63, 2009.
3. Roberts J.C., *The Chemistry of Paper*, The Royal Society of Chemistry, 1996.
4. 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.
5. Klemm D., Philipp B., Heinze T., Heinze U., and Wagenknecht W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, **2**, Wiley-VCH, 2nd ed., 1998.
6. 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.
7. Moyer W.W and Stagg R.A., *Miscellaneous Wet-strength Agents in Wet-strength in Paper and Paperboard*, Monograph No. 29, TAPPI, Atlanta, 1965.
8. Zhifeng Z. and Kun Q., Effects of the Molecular Structure of Polyvinyl Alcohol on the Adhesion to Fibre Substrates, *Fiber Textile. Eastern Europe*, **15**, 82-85, 2007.
9. Zhang Y., Zhu P.C., and Edgren D., Crosslinking Reaction of Poly(vinyl alcohol) with Glyoxal., *J. Polym. Res.*, **17**, 725-730, 2009.
10. Espy H.H., The Mechanism of Wet-strength Development in Paper: A Review, *TAPPI J.*, **78**, 90-99, 1995.
11. Saito T., Hirota, M., and Isogai N.T.A., Oxidation of Bleached Wood Pulp by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> System: Effect of the Oxidation Conditions on Carboxylate Content and Degree of Polymerization., *J. Wood Sci.*, **56**, 227–232, 2010.
12. Braga D., Kramer G., Pelzer R., and Halko M., Recent Developments in Wet Strength Chemistry Targeting High Performance and Ambitious Environmental Goals, *J. Chem. Technol.*, **3-4**, 30-34, 2009.
13. Reynolds W., *Dry Strength Additives*, TAPPI, Atlanta, GA, Chap. 6, 188, 1980.
14. Hagiopol C., Luo Y., Townsend J., and Johnston W., Polyacrylamide-based Strengthening Agent, *US. Pat. 7,863,395, B2*, Jan.4, 2011.
15. Wright M., New Dry Strength Technology for Weight Reduction in Packaging Grades, BASF Reports, Technical Specialist, Strength and Packaging, 2010.