

Polymerization
Quarterly, 2015
Volume 5, Number 3
Pages 90-101
ISSN: 2252-0449

Starch Application as a Dry-strength Additive in Papermaking

Rahim Ebrahimi Barisa* and Hamidreza Tavakoli

Department of Wood and Paper, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Gorgan, Iran

Received: 19 May 2014, Accepted: 18 August 2014

Abstract

Starch, a complex compound of insoluble carbohydrates in water, is composed of amylose and amylopectin. Nowadays, starch derivatives as common dry-strength additives for paper are used in papermaking industry. Using starch as a dry-strength additive increases hydrogen bonds between the fibers and improves the strength and quality of the obtained paper. To increase starch retention on the fibers, cationic groups should be attached to the starch molecules because the surface charge of the fibers is anionic. The results have shown that cationic starch increases the tear, burst, and tensile resistance in various kinds of paper. Also, cationic starch imparts some useful characteristics to the fibers such as good distribution capability, high penetration and adsorption.

Keywords

paper,
starch,
dry-strength,
hydrogen bond,
tear strength

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ebrahimirahim56@gmail.com

کاربرد نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذسازی

رحیم ابراهیمی بریسا*، حمیدرضا توکلی

گرگان، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان، دانشکده مهندسی چوب و کاغذ

دریافت: ۱۳۹۳/۲/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۳/۵/۲۷

نشاسته ترکیب پیچیده‌ای از کربوهیدرات‌های نامحلول در آب است که از دو پلیمر آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است. مشتقات نشاسته از متداول‌ترین افزودنی‌های مقاومت خشک کاغذ به‌شمار می‌آیند که امروزه در صنعت کاغذسازی به‌کار می‌روند. با استفاده از نشاسته به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذ، پیوندهای هیدروژنی بین الیاف افزایش یافته، در نتیجه مقاومت و کیفیت کاغذ حاصل نیز بهبود می‌یابد. الیاف تشکیل دهنده کاغذ اغلب آنیونی هستند. از این رو، برای افزایش ماندگاری نشاسته روی الیاف کاغذ، باید گروه‌های کاتیونی به مولکول نشاسته متصل شوند. نتایج نشان داده است، نشاسته کاتیونی در بسیاری از کاغذها باعث افزایش مقاومت‌های کششی و پارگی و مقاومت به ترکیدن می‌شود. همچنین، نشاسته کاتیونی مزیت‌هایی مانند قابلیت توزیع خوب، نفوذ و جذب سطحی زیاد روی الیاف را دارد.

بسیار ش
فصلنامه علمی - ترویجی
سال پنجم، شماره ۳
صفحه ۹۰-۱۰۱، ۱۳۹۴
ISSN: 2252-0449

چکیده



رحیم ابراهیمی بریسا



حمیدرضا توکلی

واژگان کلیدی

کاغذ،
نشاسته،
مقاومت خشک،
پیوند هیدروژنی،
مقاومت به پارگی

مقدمه

مانند نشاسته می‌توان پیوندهای هیدروژنی بین الیاف را به تعداد بی‌شماری افزایش داد. نشاسته به دلیل قیمت کمی که دارد، هنوز هم رایج‌ترین ماده افزودنی مقاومت خشک کاغذ به‌شمار می‌آید. به‌عنوان مثال، مصرف نشاسته برای استفاده به عنوان عامل مقاومت خشک در کاغذ تقریباً بیست برابر بیشتر از پلی‌آکریل آمید است [۲]. به‌علت اهمیت زیاد استفاده از نشاسته در صنعت کاغذ و مقوا، مطالعه حاضر به بررسی اثر انواع نشاسته بر مقاومت‌های کاغذ و چگونگی مصرف آن در کاغذسازی پرداخته است.

ساختار نشاسته

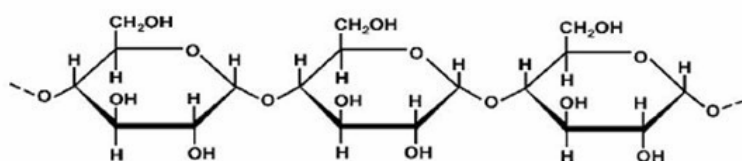
نشاسته ترکیب پیچیده‌ای از کربوهیدرات‌های نامحلول در آب است و از آن برای تولید چسب در صنایع کاغذ و بافندگی استفاده می‌شود. از لحاظ زیست‌شیمی، نشاسته از دو نوع پلیمر کربوهیدرات به نام آمیلوز و آمیلوپکتین تشکیل شده است. مونومر این پلیمرها واحدهای گلوکوز هستند که به روش سر به دم به یکدیگر وصل شده‌اند و تشکیل پیوندهای آلفا ۱ و ۴ را می‌دهند. روی هم‌رفته ساختار آمیلوپکتین به‌سادگی سایر زنجیرهای چندقندی نیست. در این چندقندی دو واحد گلوکوز از راه پیوندهای ۱ و ۶ آلفا به یکدیگر متصل شده و تشکیل شاخه‌های فرعی را می‌دهند.

نشاسته از نظر شیمیایی شبیه سلولوز و پلیمری از واحدهای گلوکوپیرانوزی با پیوند ۱ به ۴ است. شکل ۱ نمایی از مولکول نشاسته را نشان می‌دهد. اختلاف اساسی بین آمیلوز و سلولوز طبیعی، به نوع پیوند گلوکوزیدی واحدهای گلوکوز مربوط می‌شود. در ساختار سلولوز، کربن شماره ۱ با اکسیژن حلقه گلوکوز

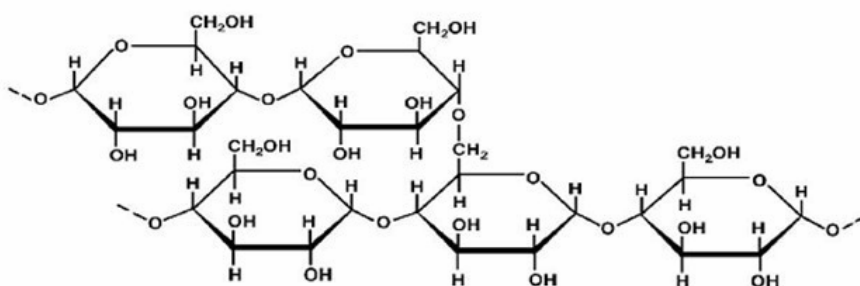
مقاومت خشک از ویژگی‌های ذاتی ورقه کاغذ است که علت آن در درجه اول به توسعه پیوندهای بین الیاف بستگی دارد. توسعه پیوند بین الیاف از راه پالایش و افزودنی‌های مقاومت خشک حائز اهمیت است. اما همیشه بحث اقتصادی بین انرژی مصرفی پالایشگر و قیمت افزودنی‌های مقاومت خشک وجود دارد. افزایش یکی از این هزینه‌ها، با کاهش سایر هزینه‌ها جبران می‌شود. تجربه نشان می‌دهد، کاغذسازان استفاده از افزودنی‌های مقاومت خشک را برای افزایش مقاومت نسبت به پالایش، بیشتر ترجیح می‌دهند [۱]. همچنین، استفاده از افزودنی‌های مقاومت خشک در صنعت بازیافت کاغذ از دو جنبه حائز اهمیت است:

۱- به دلیل قیمت نسبتاً زیاد افزودنی‌های مقاومت خشک، به‌ویژه در کاغذهای بازیافتی که قیمت الیاف ممکن است کم باشد، بخش قابل توجهی از قیمت کل مواد خام به این افزودنی‌ها تعلق می‌گیرد،
۲- بازیافت کاغذ با وجود مزیت‌های آن با کاهش ویژگی‌های کیفی کاغذ بازیافتی همراه است. با تکرار دفعات بازیافت، مقدار افت ویژگی‌های کیفی در کاغذ بیشتر می‌شود. بنابراین برای جبران افت کیفیت، استفاده از افزودنی‌های مقاومت خشک اجتناب‌ناپذیر است [۱].

از مهم‌ترین و معمول‌ترین افزودنی‌های مقاومت خشک کاغذ می‌توان نشاسته، صمغ، کربوکسی متیل سلولوز و پلی‌آکریل آمید را نام برد. این افزودنی‌ها می‌توانند به شکل کاتیونی، آنیونی و آمفوتری تهیه و در صنعت کاغذسازی به‌عنوان افزودنی‌های مقاومت خشک استفاده شوند. با استفاده از مواد بهبود دهنده مقاومت خشک



(الف)



(ب)

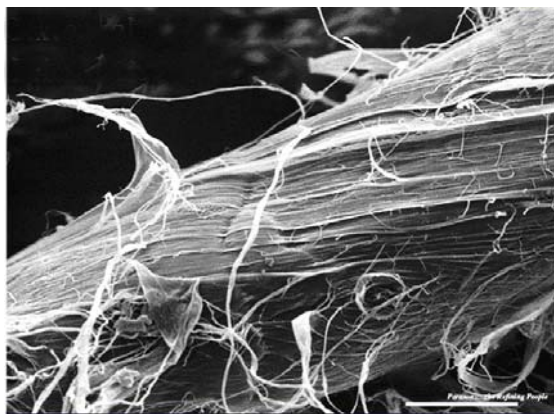
شکل ۱- مولکول‌های: (الف) آمیلوز و (ب) آمیلوپکتین.

افزودنی و پرس تر بیشتر مورد توجه تولیدکنندگان قرار گرفته است. پالایش معمولاً باعث افزایش مقاومت‌های کاغذ می‌شود. اما در بیشتر موارد، به دلیل کوتاه شدن طول الیاف با پالایش مقاومت به پارگی کاهش می‌یابد [۶-۴]. پالایش الیاف خمیر کاغذ، فرایندی مکانیکی برای دست‌یابی به کاغذ و مقوا با ویژگی‌های مورد نظر است. هدف اصلی پالایش، ارتقای قابلیت تشکیل پیوند الیاف در ورقه کاغذ برای افزایش کیفیت و چاپ مطلوب است. پالایش گاهی برای کوتاه کردن الیاف بسیار بلند در شکل‌گیری بهتر ورقه یا توسعه سایر ویژگی‌های خمیر کاغذ نظیر قابلیت جذب، تخلخل و ویژگی‌های نوری کاغذ نیز به کار می‌رود [۷].

از مهم‌ترین آثار پالایش، افزایش سطح الیاف است. سطح الیاف سلولوزی در حالت خشک حدود $3 - 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ است، درحالی‌که این مقدار برای الیاف واکشیده خیلی بیشتر است. پالایش، سبب افزایش جذب آب و نفوذپذیری الیاف می‌شود. آب قابلیت نفوذ به نواحی بلوری سلولوز را ندارد و عملیات پالایش تنها سبب نفوذ آب به نواحی بی‌شکل بین نواحی بلوری (واکشیدگی بین بلوری) می‌شود. از طرف دیگر، پالایش سبب جدا شدن ریزلیفچه‌ها از سطح الیاف شده که در نهایت منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه پیوندها می‌شود (شکل ۲).

در اثر پالایش دو تغییر اصلی در ساختار الیاف ایجاد می‌شود: - حذف دیواره اولیه، اگر دیواره اولیه حذف نشود، الیاف نمی‌توانند به مقدار زیادی آب جذب کنند. در نتیجه، واکشیدگی الیاف به مقدار زیادی اتفاق نمی‌افتد.

- دیواره الیاف از لایه‌های مختلف تشکیل شده است و این لایه‌ها به هم متصل‌اند. در اثر پالایش، لایه‌های دیواره الیاف از هم جدا می‌شوند. در نتیجه پالایش، سبب افزایش جذب آب و همچنین واکشیدگی الیاف نیز می‌شود، شکل ۳ [۸-۵].



شکل ۲- جدا شدن ریزلیفچه‌ها از سطح الیاف با پالایش [۷].

جدول ۱- مقدار آمیلوز در چند منبع معمول نشاسته.

منبع نشاسته	درصد آمیلوز
تاپوکا	۱۷
سیب زمینی	۲۰
گندم	۲۵
ذرت	۲۴
ذرت مومی	۱

در یک صفحه جهت‌گیری می‌کند (پیوند β)، در نتیجه مولکول پلیمر تشکیل شده، شبیه نوار روبان است. اما در آمیلوز، پیوند بین کربن شماره ۱ و اکسیژن پل زننده در جهت عمود بر صفحه حلقه گلوکوز ایجاد می‌شود (پیوند α)، در نتیجه پلیمر شکل چندحلقه‌ای شبیه مارپیچ به خود می‌گیرد. تفاوت در ساختار مولکولی سلولوز و نشاسته به تفاوت آشکاری در عملکرد طبیعی و استفاده صنعتی آن‌ها منجر شده است [۳-۱]. در واقع نشاسته مخلوطی از مولکول‌های خطی و شاخه‌دار است.

بخش شاخه‌دار نشاسته آمیلوپکتین نامیده می‌شود. آمیلوپکتین شامل زنجیر خطی با پیوند $1-\alpha$ به ۴ و اغلب با پیوند $1-\alpha$ به ۶ و به ندرت از راه کربن شماره ۳ به شاخه‌های جانبی متصل می‌شود. به‌طور متوسط در هر ۲۷-۱۸ مولکول آمیلوپکتین یک شاخه جانبی وجود دارد. درصد آمیلوز در چند منبع معمول نشاسته در جدول ۱ نشان داده شده است.

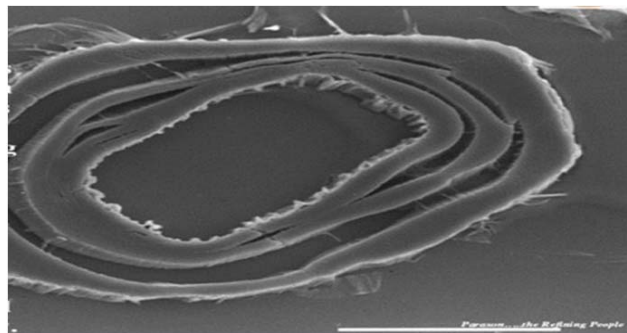
آمیلوپکتین نسبت به آمیلوز شاخه‌دارتر است. شاخه‌دار بودن مولکول آمیلوپکتین باعث تجمع بیشتر الیاف در صنایع کاغذسازی می‌شود. به همین دلیل، نشاسته‌ای که دارای آمیلوپکتین است، بیشتر به عنوان ماده افزودنی در شیمی پایانه تر کاغذسازی استفاده می‌شود [۱].

راه‌های افزایش مقاومت کاغذ

افزایش مقاومت در کاغذسازی به‌طور عمده با روش‌های زیر انجام می‌شود:

- پالایش،
- پرس تر،
- استفاده از مواد افزودنی،
- عمل‌آوری شیمیایی،
- استفاده از الیاف بکر و
- جزء جزءسازی الیاف.

از میان روش‌های افزایش مقاومت کاغذ، پالایش، استفاده از مواد



شکل ۳- جدایی لایه‌های دیواره لیف از راه پالایش الیاف [۷].

اهمیت و کاربرد افزودنی‌های مقاومت خشک کاغذ

پالایش برای بهبود مقاومت‌های کاغذ روی الیاف انجام می‌شود، اما انرژی مصرفی آن زیاد است. با مصرف افزودنی‌های مقاومت خشک می‌توان به مقاومت مد نظر دست یافت و عمل پالایش را کاهش داد. پالایش کمتر باعث کاهش مصرف انرژی می‌شود. مقاومت خشک، از ویژگی‌های ساختاری کاغذ است که عمدتاً از شکل‌گیری پیوند الیاف و خشک شدن ناشی می‌شود. مقاومت خشک کاغذ به عوامل زیر بستگی دارد:

- مقاومت پیوند بین الیاف،
 - تعداد پیوندها،
 - مقاومت ذاتی الیاف،
 - توزیع و گسترش پیوندها و
 - نحوه توزیع الیاف (که همان شکل‌گیری است).
- مقاومت شبکه الیاف را می‌توان به‌طور مکانیکی با کوبیدن و پالایش افزایش داد. با عمل پالایش سطح اتصال الیاف افزایش می‌یابد و شکل‌گیری پیوندهای بین الیاف تقویت می‌شود. نیروهای مختلفی در شکل‌گیری پیوندهای بین‌لیفی دخالت دارند که مهم‌ترین آن‌ها پیوند هیدروژنی است. با این که نیروهای ناشی از پیوندهای هیدروژنی، به‌ویژه در محیط آبی، ضعیف هستند، ولی به دلیل مقدار زیاد این نیروها، مقاومت خشک کاغذ به طور بارزی افزایش می‌یابد [۸-۱۰].
- اگرچه سایر نیروها از قبیل پیوند کووالانسی، یونی و واندروالسی نیز وجود دارند. دلیل افزایش مقاومت تر را پیوندهای کووالانسی می‌دانند که با اضافه کردن انواع مواد افزودنی از قبیل پلی‌آمید یا پلی‌آمین اپی‌کلروهیدرین، اوره فرمالدهید، ملامین فرمالدهید و غیره ایجاد می‌شود. پیوندهای یونی می‌توانند به‌عنوان اصلی‌ترین منشا مقاومت پیوندهای بین لیفی کاغذ قلمداد شوند که به‌طور کامل با آب تخریب شده‌اند. به‌علاوه، گروه‌های کربوکسیل موجود روی سطوح الیاف خمیرکاغذ می‌توانند به‌مقدار قابل توجهی پیوندهای یونی بین لیفی را افزایش دهند، مشروط بر این که سطوح الیاف

دارای تعداد زیادی گروه کربوکسیل باشند [۱۰].

مقاومت خشک کاغذ را می‌توان با روش‌هایی نظیر تغییر و بهبود تعلیق خمیرکاغذ، افزایش نسبت الیاف بلند خمیر، کاهش مقدار پرکننده‌های به‌کار رفته و اضافه کردن مواد افزودنی مقاومت خشک، تقویت یا افزایش داد. تغییرات فرایندی نیز می‌تواند باعث افزایش مقاومت کاغذ شود. به عنوان مثال بهبود شکل‌گیری، افزایش pH یا بهبود و افزایش شرایط پرس‌تر از جمله این عوامل فرایندی هستند. با این حال پالایش الیاف، احتمالاً رایج‌ترین روش افزایش مقاومت‌های کاغذ است. در پالایش علاوه بر انرژی مصرفی زیادتر، ویژگی‌های کاغذ نیز تحت تاثیر قرار می‌گیرد. پالایش موجب افزایش چگالی و کاهش ویژگی‌های تخلخل، سفتی، مقاومت به پاره‌گی و ماتی کاغذ می‌شود. در حالتی که آثار منفی پالایش در محصول نهایی تحمل‌ناپذیر باشد، افزودنی‌های مقاومت خشک تنها گزینه‌ای هستند که بدون تاثیر بر سایر ویژگی‌ها، مقاومت کاغذ را افزایش می‌دهند [۷-۱].

افزودنی‌های رایج مقاومت خشک کاغذ

بیشتر پلیمرهای محلول در آب که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، می‌توانند به‌عنوان افزودنی‌های مقاومت خشک استفاده شوند. در حقیقت الیاف چوب دارای افزودنی‌های مقاومت خشک طبیعی یعنی همی‌سلولوزها هستند. بسیار واضح است حذف همی‌سلولوزها از الیاف چوب موجب بروز مشکلات زیادی در ویژگی‌های پیوندی الیاف می‌شود. برای مثال، ایجاد پیوندهای بین الیاف در پنبه که فاقد همی‌سلولوز است، بسیار مشکل است. رایج‌ترین افزودنی‌های مقاومت خشک تجاری برای کاغذ و مقوا که امروزه استفاده می‌شوند، همراه با اطلاعات مربوط به مقدار مصرف آن‌ها در زیر درج شده است [۱]:

- مشتقات نشاسته (۹۵ درصد)،
- صمغ (مانوگالاکتون‌ها ۲ درصد)،
- مواد سنتزی افزایشده مقاومت خشک (۲ درصد) و
- سایر مواد، مانند نشاسته آنیونی یا نشاسته تغییر نیافته، مشتقات انحلال‌پذیر سلولوز، رزین‌های مقاومت تر، پلی‌وینیل‌الکل و لاتکس (۱ درصد). این مواد بیشتر برای کاغذهای ویژه به‌کار می‌روند.

سازوکار بهبود مقاومت خشک کاغذ با نشاسته

به‌نظر می‌رسد، افزودنی‌های مقاومت خشک، مثل نشاسته با چند سازوکار موجب افزایش مقاومت خشک ورق کاغذ می‌شوند. اولین سازوکار، ازدیاد پیوند بین الیاف است. زیرا یون هیدروکسیل آزاد

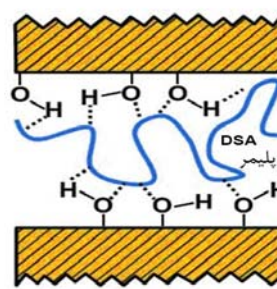
تغییر دادن نشاسته موجب افزایش قابلیت‌های بالقوه آن برای محصول معین به‌عنوان افزودنی پایانه تر در کاغذسازی می‌شود. پژوهش‌های بسیاری درباره نشاسته انجام شده که نتیجه آن‌ها توسعه و ایجاد کاربردهای جدید آن در کاغذسازی بوده است. تغییرات فیزیکی، شیمیایی، ژنتیکی و ترکیبی از آن‌ها بسیاری از ویژگی‌های مفید نشاسته را افزایش می‌دهد. بعضی از روش‌های تغییر نشاسته عبارتند از:

- تغییرات فیزیکی،
- جداسازی آمیلوز از آمیلوپکتین،
- تبدیل ترمودینامیکی،
- آبکافت اسیدی،
- اصلاح شیمیایی،
- اکسایش،
- استخلاف در نشاسته و
- تبدیل آنزیمی.

تبدیل ترمودینامیکی، آبکافت اسیدی و تبدیل آنزیمی همگی به کاهش وزن مولکولی نشاسته و در نتیجه کاهش گرانیوی محلول نشاسته منجر می‌شوند. این عمل محصول نشاسته را قابل کنترل‌تر و با قابلیت پمپ بهتر می‌کند.

نشاسته اکسید شده، نشاسته اصلاح شده‌ای است که به‌عنوان آهار سطحی کاغذ در پرس آهاردهی استفاده می‌شود. این نشاسته ویژگی‌های کاغذ، به‌خصوص مقاومت به ترکیدن را افزایش می‌دهد. به‌همین دلیل، مقاومت کششی نیز همراه با افزایش مقاومت به ترکیدن، بهبود می‌یابد. این نوع نشاسته با روش‌های مختلف ساخته می‌شود. در بسیاری از این روش‌ها، فرایند به گونه‌ای است که گرانیوی محصول نهایی در محدوده خاصی تعریف می‌شود. از این رو، تغییر مقدار گرانیوی در محصول تنها با کاهش یا افزایش مقدار نشاسته مصرفی در تعلیق خمیر (پیش از پخت) امکان‌پذیر است. لازم به ذکر است، برای معرفی و شناخت گرانیوی نشاسته باید محلول ۱۰ درصد آن را تا دمای 95°C گرما داد و پس از ۲۰ min با کاهش دما تا 50°C گرانیوی محصول را اندازه‌گیری کرد. برای استفاده صحیح از این نشاسته باید به عواملی مانند فشار غلتک‌های پرس آهاردهی، مقدار جذب آب کاغذ، مسیر انتقال نشاسته، پمپ‌های به کار رفته، نوع کاغذ تولیدی و مصرف نشاسته توجه داشت. این کنترل باعث بهره‌وری زیاد در مصرف نشاسته می‌شود [۳].

در تولید کاغذهای اندود شده، پوششی بر پایه نشاسته برای اندود کردن سطح کاغذ استفاده می‌شود. پوشش‌دهی کاغذ و مقوا باعث



شکل ۴- فاصله بین الیاف که با افزودنی مقاومت خشک پر شده است [۱].

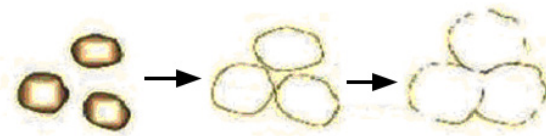
گلوکوز نشاسته در ایجاد پیوندهای هیدروژنی شرکت می‌کند و به‌طور معمول تعداد این پیوندها را در سطح الیاف افزایش می‌دهد. دومین سازوکار، افزایش مقاومت بهبود شکل‌گیری ورق کاغذ است. با استفاده از نشاسته، ورقه کاغذ منظم‌تر و پیوندهای بین الیاف یکنواخت‌تر و محکم‌تر شکل می‌گیرند. سومین سازوکار، بهبود تراکم و ساختار ورق در اثر افزایش ماندگاری نرمه‌ها و آب‌گیری از ورق کاغذ است. دو لیف برای ایجاد پیوند هیدروژنی باید به اندازه کافی به هم نزدیک شوند. اگر از افزودنی‌های مقاومت خشک استفاده شود، این مواد فضای خالی بین الیاف را پر می‌کنند. در نتیجه، الیاف بدون اینکه به هم نزدیک شوند می‌توانند اتصال ایجاد کنند، شکل ۴ [۱۱-۵].

مشقات نشاسته از متداول‌ترین افزودنی‌های مقاومت خشک کاغذ به‌شمار می‌آیند که امروزه در صنعت کاغذسازی به‌کار می‌روند. در انتشارات اخیر (Technical Association of the Pulp TAPPI and Paper Industry) با عنوان «مواد شیمیایی قابل دسترس برای کارخانه‌های کاغذ و مقواسازی» نام بیست و هفت نوع نشاسته قابل مصرف برای مقاومت خشک کاغذ درج شده است [۴]. تجربه نشان می‌دهد، الحاق گروه‌های کاتیونی به نشاسته طبیعی و تبدیل آن به نشاسته کاتیونی برای رسیدن به حداکثر ماندگاری لازم در کاغذسازی ضروری است. ماندگاری نشاسته طبیعی بسیار کم (۴۰ درصد) و از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی نامطلوب است. نشاسته کاتیونی افزون بر عامل مقاومت خشک و کمک نگه‌دارنده، به‌عنوان امولسیون کننده مواد سنتزی آهارزنی و همچنین به‌عنوان ترکیب کاتیونی سامانه‌های ماندگاری چندماده‌ای نیز مصرف می‌شود [۱].

تغییرات نشاسته در کاغذسازی

نشاسته‌های طبیعی موجود از نظر خواص، مانند نسبت آمیلوپکتین به آمیلوز، اندازه گرانول‌ها، دمای ژلاتینی شدن و وزن مولکولی اجزای تشکیل دهنده با هم تفاوت دارند. افزون بر این تفاوت‌ها،

متورم شدن نشاسته



سرد ۲ تا ۵ دقیقه گرم شده ۵ تا ۱۰ دقیقه گرم شده

شکل ۵- تورم گرانول‌های نشاسته [۵].

- در طول مسیر تولید کاغذ هر جا خلأ و مکشی باشد، گرانول‌های نشاسته از محیط خارج می‌شوند. برای مثال، اگر نشاسته خام از راه جعبه تغذیه به خمیر کاغذ افزوده شود، جعبه‌های خلأ ماشین کاغذسازی تمام گرانول‌ها را از روی توری همراه با آب زیر آن خارج می‌کنند. در این حالت، می‌توان وجود گرانول‌های نشاسته در آب خروجی زیر توری را با میکروسکوپ بررسی کرد.

- نشاسته در حالت گرانولی قابلیت لازم را برای پوشش روی سطح کاغذ و ایجاد آهار ندارد. در حالت باز شدن و ترکیدن گرانول‌ها، نشاسته قابلیت پوشش روی سطح کاغذ را خواهد داشت. ترکیدن و باز شدن گرانول‌های نشاسته با گرما موجب تشکیل ژل پایدار و سفت شدن نشاسته می‌شود. در این حالت، نشاسته مقاومت را به طور مطلوب بهبود نمی‌دهد. از این رو، با اعمال تغییرات شیمیایی روی نشاسته گرماپذیری آن افزایش می‌یابد تا از بروز این مشکلات در هنگام استفاده از نشاسته به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک، جلوگیری شود و امکان جذب نشاسته در سطح کاغذ نیز افزایش یابد [۸].

استفاده از نشاسته کاتیونی به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذ

برای افزایش ماندگاری نشاسته روی الیاف کاغذسازی باید مواد کاتیونی به مولکول نشاسته متصل شود. نشاسته کاتیونی در بسیاری از کاغذها به‌کار می‌رود، چون روی مقاومت، ماندگاری و آب‌گیری اثر می‌گذارد. نشاسته کاتیونی مزیت‌هایی چون قابلیت پراکنش زیاد و ماندگاری روی الیاف را دارد. نشاسته با آمین‌های نوع چهارم یا نوع سوم کاتیونی می‌شود. رایج‌ترین گروه‌های آمینی نوع سوم برای کاتیونی کردن نشاسته، دی‌اتیل آمین، اتیل کلرید و هیدروکلرید و رایج‌ترین نوع گروه‌های آمینی نوع چهارم اپوکسی پروپیل تری‌متیل آمونیوم کلرید است. بار کاتیونی گروه‌های آمینی نوع سوم به‌وجود آورنده نشاسته کاتیونی، به مقدار pH بستگی دارد. در pH بیشتر از ۷، بار کاتیونی کاهش می‌یابد. گروه‌های آمینی نوع چهارم حالت کاتیونی خود را در کل دامنه pH حفظ می‌کنند و بار آنها با تغییر pH تغییر نمی‌کند [۱۵].

نوع تجاری نشاسته کاتیونی مصرفی در پایانه تر دارای درجه استخلاف (DS) گروه‌های کاتیونی از ۱ تا ۵ درصد است. به‌عبارت دیگر، نشاسته‌ای که وزن مولکولی ۴ میلیون و درجه استخلاف ۱ درصد دارد، دارای تقریباً ۲۵۰ بار کاتیونی در هر مولکول است و با درجه استخلاف ۲ درصد دارای ۵۰۰ بار کاتیونی در هر زنجیر مولکولی خواهد بود.

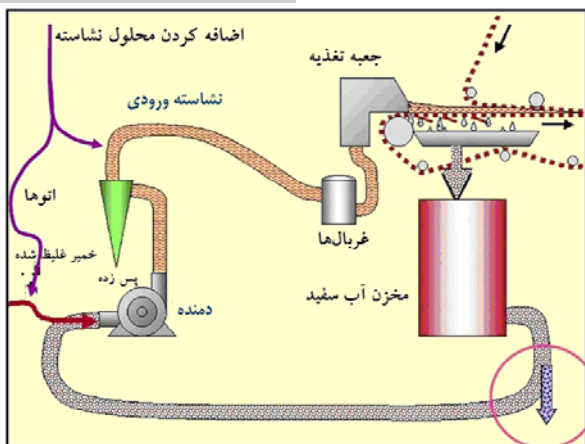
بهبود براقیت، صافی و خواص چاپ‌پذیری می‌شود. برای این کار از نشاسته اصلاح شده شیمیایی با گرانروی کم استفاده می‌شود. از آنزیم آمیلاز به‌عنوان جایگزین مقرون به‌صرفه با همان کاهش گرانروی حاصل از نشاسته اصلاح شده با ترکیب عامل اکسنده می‌توان استفاده کرد [۱۲، ۱۳]. افزایش نشاسته از دیگر روش‌های استفاده از آن در صنایع کاغذسازی است. در این روش، از نشاسته خام استفاده می‌شود. اما نشاسته خام، به دلیل ساختار فیزیکی ویژه قابلیت استفاده موثر را ندارد. در روش افزایش، نشاسته را با استفاده از افزودنی‌هایی مانند پتاسیم کلرید و فرمالدهید در دمای 60°C پیش از حرکت رول می‌افشانند تا ارتباطی با مکش‌ها نداشته باشد و مقدار بیشتری جذب کاغذ شود. معمولاً مقدار مصرف این نشاسته ۱ تا ۲ درصد وزن کاغذ تولیدی است که اثر چندانی بر خواص فیزیکی کاغذ ندارد [۳].

ژلاتینی شدن نشاسته

هنگامی که گرانول‌های نشاسته صدمه ندیده یا پخته نشده، در آب سرد قرار گیرند، مقداری آب جذب می‌کنند. این مقدار محدود بوده و تا دمای 60°C فقط افزایش حجم اندکی در گرانول‌ها انجام می‌گیرد. اما اگر تورم زیاد باشد، گرانول‌ها امکان برگشت به وضعیت اول خود را از دست می‌دهند. به‌چنین تغییری ژلاتینی شدن گفته می‌شود (شکل ۵). ژله‌ای شدن نشاسته به جرم مولکولی آمیلوز بستگی دارد. مقدار حداکثر آن زمانی است که آمیلوز حاوی ۱۵۰-۲۰۰ واحد گلوکوزی در هر واحد پلیمری باشد. مقادیر بیشتر و کمتر از این مقدار، موجب کاهش تمایل به ژله‌ای شدن می‌شود [۱۴-۱۰].

چگونگی استفاده از نشاسته در صنعت کاغذ

نشاسته به‌دلیل ساختار گرانولی، قابلیت استفاده موثر در صنعت تولید کاغذ را به طور خام ندارد. بدین منظور، باید تغییراتی در ساختار فیزیکی و شیمیایی آن به‌وجود آید. عمده‌ترین دلایل عدم استفاده از نشاسته خام در صنعت کاغذ و مقوا به قرار زیر است:



شکل ۶- محل افزودن نشاسته به دوغاب خمیر [۷].

ترکیبات حاوی بار منفی جلوگیری کند یا موجب جداسازی فلزات سنگین از مخلوط ترکیبات شود. نشاسته کاتیونی موجب پخش و همگن کردن محیط از نظر توزیع بار می‌شود. برای مثال، در صنایع کاغذسازی با استفاده بهینه از نشاسته کاتیونی در مجاورت ترکیباتی چون کربوکسی متیل سلولوز یا سولفات آلومینیم (با نسبت‌های بسیار دقیق) و جذب الیاف سلولوزی حاوی بار منفی، خروجی این مواد را در فاضلاب به صفر می‌رساند. از طرف دیگر، نشاسته کاتیونی مصرف ترکیبات مکمل در پایانه تر را به مراتب کاهش داده و در نهایت مقاومت خشک کاغذ را افزایش می‌دهد. استفاده بهینه از نشاسته کاتیونی در صنعت تولید کاغذ، مستلزم اطلاعات دقیقی چون مقدار بار منفی و مثبت خمیر کاغذ، پتانسیل زتا و درجه استخلاف دقیق خمیر کاغذ است [۷-۱].

برای تولید نشاسته کاتیونی، ابتدا از واکنش بین ترکیبی با نام اپی کلروهیدرین با آمین سه‌تایی واکنشگری تهیه می‌شود که به شکل آمین چهارتایی است. در نهایت، از مجاوت این آمین چهارتایی با نشاسته، محصول آمونیوم چهارتایی نشاسته با پیوند اتری حاصل می‌شود که حاوی بار مثبت (کاتیونی) است و کاربردهای بسیار زیادی دارد (شکل ۷).

برای وارد شدن در پیوند بین الیاف، نشاسته باید جذب سطح الیاف شود. همچنین، برای اینکه نشاسته به مقدار زیادی ماندگار شود، باید از نشاسته کاتیونی استفاده کرد. زیرا الیاف و بسیاری از ذرات کاغذسازی، زمانی که در آب قرار می‌گیرند، آنیونی می‌شوند. ثابت شده است، نگهداری نشاسته به وسیله الیاف ارتباط نزدیکی با مقدار کربوکسیل آن‌ها دارد (به دلیل ماهیت آنیونی). هرچه مقدار گروه‌های کربوکسیل روی الیاف بیشتر باشد، نشاسته بیشتری جذب می‌شود (شکل ۸). اجزای آنیونی دیگری که در خمیر کاغذ موجودند، بسیار سریع نشاسته را جذب می‌کنند.

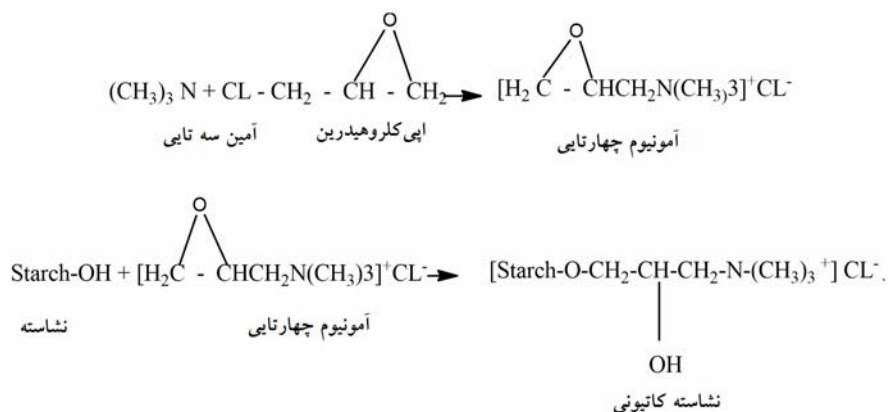
جدول ۲- خواص فیزیکی و شیمیایی نشاسته کاتیونی [۴].

حالت	مشخصه
جامد پودری	حالت فیزیکی
۵-۷	pH محلول ۲٪
حداکثر ۴	رطوبت (%)
≤ 2	خاکستر (%)
۰/۰۱۵ - ۰/۰۴۵	درجه جانشینی (%)
۰/۸ - ۱/۵	پروتئین (%)
حل شدن کامل در 95°C	مقدار انحلال پذیری در آب
60 ± 20 cP	گرانروی پس از پخت (غلظت ۲٪، 50°C)
≥ 80	سفیدی (%)
$\leq 0/3$	مقدار نیتروژن (%)

کاتیونی شدن موجب افزایش قابلیت پراکنش و انحلال پذیری نشاسته می‌شود و نیروی چسبندگی داخلی گرانول کاهش می‌یابد. همچنین، کاتیونی شدن موجب می‌شود، نشاسته کاتیونی سریع تر از نوع معمولی پخته شود. نشاسته‌های کاتیونی از نظر منشا تشکیل، گروه‌های استخلاف، توزیع گروه‌های کاتیونی، شکل و اندازه مولکول با یکدیگر فرق دارند. برای نشاسته کاتیونی با چگالی بار کاتیونی ثابت، محصولات دیگری در دسترس است که به هنگام پخت پیوسته نشاسته در اثر واکنش آن با انواع آمین‌ها و رزین‌های کاتیونی به دست می‌آید. این روش در کاغذسازی به طور گسترده کاربرد ندارد. در جدول ۲ خواص فیزیکی و شیمیایی نمونه‌ای از نشاسته کاتیونی استفاده شده در صنایع کاغذسازی نشان داده شده است [۱۶-۱].

این نشاسته معمولاً نسبت به محل و چگونگی تزریق، خواص متفاوت از خود نشان می‌دهد. به طوری که محل تزریق آن هر چه از جعبه تغذیه (هدباکس) فاصله بیشتری داشته باشد، خواص مکانیکی کاغذ را تقویت می‌کند. هر قدر محل تزریق به جعبه تغذیه نزدیک تر باشد، ماندگاری خمیر را افزایش می‌دهد، شکل ۶ [۱۷-۸].

نشاسته کاتیونی، نشاسته‌ای است که در طول زنجیرهای پلیمری آن ترکیبات آمونیوم چهارتایی جایگزین هیدروکسیل‌ها شده‌اند و روی نیتروژن استخلافی حاوی بار مثبت هستند. قرار گرفتن ترکیب آمونیوم چهارتایی حاوی بار مثبت موجب می‌شود تا نشاسته حاصل، قابلیت واکنش با ترکیبات حاوی بار منفی را پیدا کند. نشاسته کاتیونی با توجه به نوع کاربرد مورد انتظار، می‌تواند از هدر رفتن



شکل ۷- سازوکار تشکیل نشاسته کاتیونی [۱].

این ویژگی در کاغذهای بهداشتی مثل دستمال کاغذی مشخصه مهمی به‌شمار می‌آید.

۲- وظیفه اصلی نشاسته کاتیونی بهبود مقاومت کاغذ است، اما به دلیل کاتیونی بودن به‌عنوان کمک نگه‌دارنده و همچنین برای افزایش ماندگاری کلی سامانه در pH زیاد که از آلوم استفاده نشده یا مقدار آلوم آن کم است، به‌کار می‌رود. استفاده از نشاسته کاتیونی موجب بهبود مقاومت کششی، پارگی، ترکیدن و غیره می‌شود (شکل‌های ۹ و ۱۰).

۳- با کاهش پالایش، انرژی مصرفی کاهش می‌یابد. در نتیجه، نرمه کمتری تولید می‌شود. از طرف دیگر، بهبود ماندگاری در سامانه به‌وسیله نشاسته کاتیونی سبب افزایش بازده تولید می‌شود.

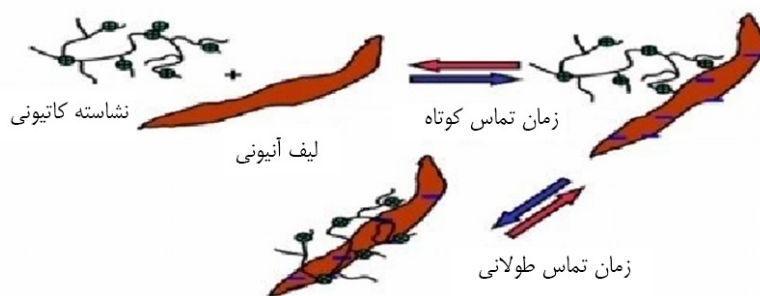
۴- نشاسته کاتیونی تمایل کمتری به نفوذ به درون بافت کاغذ دارد. به دلیل کاتیونی بودن، نشاسته در سطح کاغذ با الیاف آنیونی ارتباط برقرار کرده و تثبیت می‌شود. از این رو، مصرف آن کمتر می‌شود و آثار منفی کمتری ایجاد می‌کند. چون اگر نشاسته در کاغذ نفوذ کند، روی پیوند اثر می‌گذارد. در نتیجه، سطح تماس نوری افزایش یافته و در پی آن شکست نور کمتر و ماتی کاهش می‌یابد. اگر قابلیت نفوذ نشاسته در کاغذ زیاد باشد، در مراحل بعدی که لازم است رطوبت از کاغذ خارج شود، بخشی از آب به حالت بخار درمی‌آید که در

مشخص شده، جذب نشاسته کاتیونی برگشت‌ناپذیر است و ۸۵ درصد نشاسته کاتیونی جذب شده حتی با قرار گرفتن در معرض آب داغ، در الیاف باقی می‌ماند. تنها عمل‌آوری با اسید قوی ممکن است، موجب جدا شدن نشاسته کاتیونی از سطح الیاف شود. هنگامی که نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذسازی اضافه می‌شود، نمی‌تواند به‌طور مساوی بین اجزای خمیر تقسیم شود. به‌طور کلی نشاسته تمایل دارد، بیشتر روی موادی که دارای سطح ویژه بیشتری هستند، جذب شود. بنابراین، نرمه‌ها و پرکننده‌ها بیشتر از الیاف کاغذسازی نشاسته جذب می‌کنند. در حالت زیاد بودن نرمه‌ها و پرکننده‌ها، نشاسته کمتری برای افزایش پیوندهای بین الیاف در دسترس خواهد بود [۱۸].

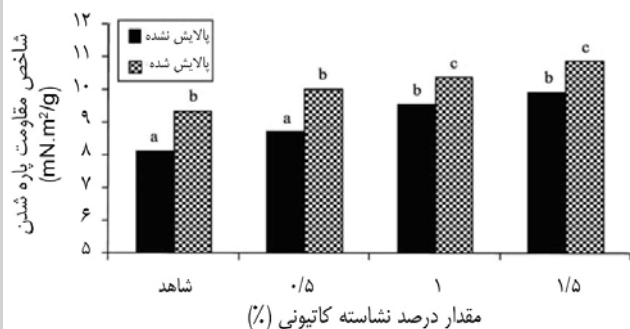
نشاسته کاتیونی عمدتاً به‌عنوان عامل نگه‌دارنده الیاف و پرکننده در کاغذسازی استفاده می‌شوند. همچنین، استفاده از نشاسته کاتیونی باعث بهبود مقاومت به پارگی و مقاومت به تاخوردن کاغذ می‌شود. نشاسته کاتیونی به‌عنوان امولسیون برای افزایش خواص سدگری در برابر مایعات نیز استفاده می‌شود.

استفاده از نشاسته کاتیونی به‌عنوان افزودنی مقاومت خشک، شامل مزایای زیر است:

۱- سبب کاهش پالایش و در نتیجه سبب بهبود نرمی کاغذ می‌شود.



شکل ۸- جذب سطحی نشاسته کاتیونی روی الیاف.



شکل ۱۰- اثر پالایش و نشاسته کاتیونی بر مقاومت به پاره شدن کاغذ بازیافتی از OCC [۱۹].

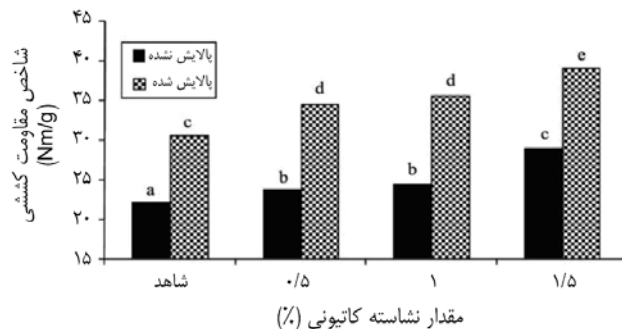
نرمه‌ها و آشغال‌های آنیونی به نشاسته کاتیونی برآورده نشود، رسیدن به اهداف مورد نظر مشکل است. از طرف دیگر، استفاده بیش از حد نشاسته کاتیونی باعث معکوس شدن بار الکتریکی در تعلق و ایجاد مشکلات جدی از نظر ماندگاری و رسوب‌گذاری خواهد شد [۲۰].

استفاده از نشاسته آمفوتر به عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذ

نشاسته آمفوتر ترکیبی از نشاسته کاتیونی و نشاسته اکسید شده (آنیونی) است که در پرس آهاردهی استفاده می‌شود (شکل ۱۱). این نشاسته نیز برای افزایش مقاومت‌های فیزیکی کاغذ موثر بوده و شرایط پخت و استفاده از آن همانند نشاسته اکسید شده است [۸]. نشاسته آمفوتر نوعی نشاسته است که هم دارای گروه‌های کاتیونی و هم گروه‌های آنیونی است. این نوع نشاسته قابلیت اتصال و محصور کردن کاتیون‌هایی مانند Ca^{+2} و Mg^{+2} را دارد. هنگامی که نشاسته آمفوتر ساخته می‌شود، اغلب واکنش دوم (پس از کاتیونی شدن) اتری کردن قلیایی برای ایجاد گروه‌های سولفات یا گروه‌های کربوکسیل یا استری کردن برای ایجاد مشتقات فسفات از نشاسته است. برای تولید افزودنی‌های مصرفی در کاغذسازی، واکنش استری کردن بیشتر به شکل تجاری انجام می‌شود.

نکات لازم برای استفاده از نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک

به منظور استفاده موثرتر از نشاسته، کاغذسازان باید شرایط جذب سریع و کامل نشاسته روی الیاف (بیشتر از نرمه‌ها و پرکننده‌ها) و کاهش آثار نامطلوب واکنش با سایر افزودنی‌ها و مواد مزاحم را فراهم سازند. برای رسیدن به این هدف، باید تعادلی بین مقدار جذب نشاسته و چگالی بار و مقدار مصرف نشاسته ایجاد شود. اگر



شکل ۹- اثر پالایش و نشاسته کاتیونی بر شاخص مقاومت کششی کاغذ بازیافتی از کارتن‌های کنگره‌دار کهنه (OCC) [۱۹].

اثر خروج از کاغذ، حالت آبله در کاغذ ایجاد می‌کند.

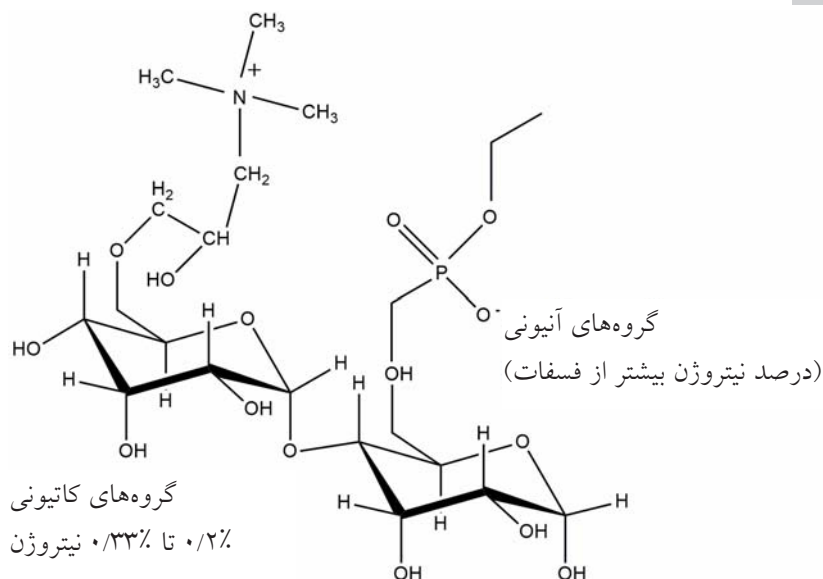
۵- نشاسته کاتیونی سبب بهبود ماتی، روشنی، شفافیت، سفتی، مقاومت در برابر کنده شدن و افزایش چگالی مرکب در سطح کاغذ می‌شود. در نتیجه، نشاسته کاتیونی سبب بهبود کیفیت چاپ خواهد شد.

۶- ناکارآمدی پیوندیابی بین لیفی کاغذ به شکل کرک‌زایی ظاهر می‌شود. افزایش در مصرف نشاسته می‌تواند اساساً این مشکل را برطرف کند. زیرا نشاسته با اتصال به الیاف و نرمه‌ها، آن‌ها را محکم به کاغذ می‌چسباند. نشاسته بین الیاف پیوند شیمیایی ایجاد می‌کند، بنابراین قابلیت الیاف را در جا به جا شدن نسبت به یکدیگر محدود می‌کند. این موضوع در نهایت منجر به افزایش استحکام و صلیبیت کاغذ می‌شود.

۷- نسبت جذب سطحی نشاسته کاتیونی در کاغذ از نشاسته اکسید شده بیشتر است. در نتیجه بار خواست اکسیژن زیست‌شیمیایی (chemical oxygen demand, COD) را کاهش می‌دهد [۷].

از معایب نشاسته کاتیونی نیز می‌توان به بازیافت مشکل کاغذ و مقوای دارای نشاسته کاتیونی اشاره کرد. نشاسته کاتیونی به دلیل پیوند محکمی که با الیاف ایجاد می‌کند، در زمان بازیافت به سختی از کاغذ جدا می‌شود.

نشاسته به علت خاصیت چسبندگی که دارد، در فرایند بازیافت موجب ایجاد مواد چسبناک می‌شود. چسبندگی نشاسته هنگام بازیافت به رسوب آن روی ماشین کاغذ، رول‌ها، سیلندرها و خشک‌کن‌ها منجر می‌شود. در نتیجه، رسوب نشاسته کاتیونی موجب کیفیت کم محصول نهایی و ایجاد مشکلات فرایندی از جمله توقف ناگهانی ماشین کاغذ و پاره شدن رول کاغذ در هنگام تولید می‌شود. همچنین، وجود آشغال‌های آنیونی به‌ویژه در سامانه‌هایی که به سمت بستن آب کارخانه حرکت می‌کنند، مقدار مصرف نشاسته کاتیونی را افزایش می‌دهد. بنابراین تا زمانی که نیاز



شکل ۱۱- ساختار نشاسته آمفوتریل [۱].

الیاف شود، بسیار مهم است.

نتیجه‌گیری

نشاسته از مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین افزودنی مقاومت خشک مصرفی در کاغذسازی است که به دو شکل پلیمری وجود دارد. نشاسته‌هایی که درصد بیشتری آمیلوپکتین نسبت به آمیلوز دارند، به‌عنوان عامل مقاومت خشک در پایانه تر ترجیح داده می‌شوند. زیرا آمیلوپکتین بسیار شاخه‌دار بوده و موجب فشردگی بیشتر ترکیب در محلول می‌شود. آمیلوپکتین باعث کاهش تمایل به دلمه شدن الیاف می‌شود و در نهایت شکل‌پذیری کاغذ را بهبود می‌بخشد. کاغذی که شکل‌پذیری نامطلوبی داشته باشد، دارای ماتی و مقاومت کم است. از نظر کاغذسازان عامل اصلی کیفیت کاغذ، شکل‌گیری آن است. هنگامی که نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذ اضافه می‌شود، نمی‌تواند به طور مساوی بین اجزای خمیر تقسیم شود. به‌طور کلی نشاسته تمایل دارد، بیشتر روی موادی با سطح ویژه بیشتر جذب شود. بنابراین، نرمه‌ها و پرکننده‌ها بیشتر از الیاف، نشاسته جذب می‌کنند. در نتیجه زیاد بودن نرمه‌ها و پرکننده‌ها، نشاسته کمتری برای افزایش پیوندهای بین الیاف در دسترس می‌ماند. نتایج نشان می‌دهند، فقط حدود ۳۳ درصد نشاسته افزوده شده روی الیاف بلند و بقیه روی نرمه‌ها، که ۷۰ درصد دوغاب خمیر کاغذ را تشکیل می‌دهند، رسوب می‌کند. رسوب نشاسته روی نرمه‌ها

نشاسته به مقدار زیاد مصرف شود، ممکن است زیاد جذب شود و مقاومت‌ها به خوبی افزایش یابند. ولی به همان نسبت، مقدار زیادی نشاسته جذب نشده و محلول در سامانه آب سفید کاغذسازی افزایش می‌یابد که موجب بروز مشکلات زیست‌محیطی و سایر مشکلات می‌شود. قواعد عمومی افزودن نشاسته به خمیر آماده کاغذسازی شامل موارد زیر است:

- افزودن باید در محلی انجام شود که هم‌زدن خوبی وجود داشته باشد.

- عدم افزودن نشاسته در نقاط نزدیک به محل افزودن سایر افزودنی‌ها. نشاسته باید طوری اضافه شود که سایر مواد افزودنی زمان کافی برای پخش یکنواخت پیش از افزودن نشاسته داشته باشند.

- عدم افزودن نشاسته در محلی نزدیک به محل افزودن سایر مواد که دارای بار مخالف‌اند.

- نشاسته باید پس از پالایش به خمیر اضافه شود.

- زمان ماند مناسبی برای جذب نشاسته پیش از تشکیل ورق کاغذ داشته باشد.

- عدم کاربرد نشاسته به مقدار زیاد. مقدار بیش از ۲/۵-۲ درصد کارایی ندارد.

از آنجا که نشاسته در مقادیر متفاوتی روی مواد مختلف موجود در خمیر به طور بازگشت‌ناپذیر جذب می‌شود و نیز نشاسته جذب شده روی الیاف موجب بهبود مقاومت می‌شود، بنابراین انتخاب مناسب محل افزودن نشاسته که موجب حداکثر جذب آن روی

است که نشاسته را به الیاف بلند خمیرکاغذ اضافه کرده و سپس الیاف بلند به نرمه‌ها افزوده شوند. در این حالت، بهترین مقاومت برای کاغذ حاصل می‌شود و ماندگاری نشاسته نیز افزایش می‌یابد.

مقاومت و کیفیت کاغذ را به‌طور مطلوب افزایش نمی‌دهد. بهترین اثر مقاومت‌بخشی نشاسته زمانی به‌دست می‌آید که نشاسته روی الیاف بلند رسوب کند. برای جلوگیری از جذب پرکننده بر نرمه‌ها، بهترین محل اضافه کردن نشاسته برای افزایش مقاومت خشکی این

مراجع

- Hamzeh Y. and Haftkhani A.R., *Principles of Papermaking Chemistry (Persian)*, University of Tehran, Tehran, 424, 2008.
- Ghaffari M., Ghasemian A., Resalati H., and Asadpour G., Determination of the Optimum Use of Cationic Starch on the Basis of the Mechanical Strengths of Mixed OCC and Virgin NSSC Pulps, *Iran. J. Wood Paper Indust. (Persian)*, **2**, 2012.
- Duker E., Ankerfors M., Lindstrom T., and Nordmark G.G., The Use of CMC as a Dry Strength Agent – The Interplay between CMC Attachment and Drying, *Nordic Pulp Paper Res. J.*, **23**, 5-71, 2008.
- Scott W.E., Abbott J.C., and Trosset S., *Properties of Papers: An Introduction*, Translated by Afra E., Aiej, Tehran, 360, 2004.
- Roberts J.C., *The Chemistry of Paper*, Translated by Mirshokraie A. and Sadeghifar H., Aiej, Tehran, 184, 2001.
- Fatemi H., *Food Chemistry (Persian)*, Enteshar, Tehran, 480, 2008.
- Afshar M., *Dry Strength Additives and Their Effects on Paper Properties*, MSc Thesis, Gorgan University of Agricultural Sciences and Natural Resources, Faculty of Wood and Paper, 2012.
- Ekhtera M.H., Rezayati C.P., Ramezani O., and Azadfallah M., Effects of Poly-Aluminum Chloride, Starch, Alum, and Rosin on the Rosin Sizing, Strength, and Microscopic Appearance of Paper Prepared from old Corrugated Container (OCC) Pulp, *Bio Resources*, **3**, 383-402, 2008.
- Smook G.A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, Translated by Mirshokraie A., Aiej, Tehran, 503, 2002
- Yavari S., *Starch Production Technology*, Kaveh Paper Industries Company, Tehran, 7, 2010.
- Elchinger P. H., Montplaisir D., and Zerrouki R., Starch-cellulose crosslinking-Towards a new material, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1886-1890, 2012.
- Ebrahimi R., Resalati H., Aryaie Monfared M., Ghasemian A., and Shakeri A., Enzymatic Control of Stickies in Recycle paper, *Iran. Chem. Eng. J.*, **14**, 2015.
- Jalali Torshizi H., Jahan- Latibari A., Mirshokraie A., and Faezipour M., Investigation on the Performance of Cationic Starch and CMC Addition on Strength Properties of Fluting Paper Produced from OCC, *Pajouhesh & Sazandegi*, 69-76, 2008.
- Fatehi P., Kititerakun R., Ni Y., and Xiao H., Synergy of CMC and Modified Chitosan on Strength Properties of Cellulosic Fiber Network, *Carbohydr. Polym.*, **80**, 208-214, 2010.
- Gandini A. and Pasquini D., The Impact of Cellulose Fiber Surface Modification on Some Physicochemical Properties of the Ensuing Papers, *Indust. Crops Products*, **35**, 15-21, 2011.
- Jalali T.H., Mirshokraie S.A., Faezipour M., Hamzeh Y., and Resalati H., Application of Galbanum Gum Polysaccharide as a Natural Polymer to Improve Dry Strength Properties of Recycled Papers Obtained from Old Corrugated Cartons, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **23**, 345-353, 2010.
- Marimuthu P., Vetrivelayutham S., and Sundarakumar D., Anionic Acrylamide CoPolymer as Dry Strength Additive for Paper, *J. Indian Pulp Paper Technol. Associat.*, **22**, 131-136, 2010.
- McLean D., Agarwal V., Stack K., Horne J., and Richardson, D., Synthesis of Guar Gum-graft-poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) and Its Application in the Pulp and Paper Industry, *Bio Resources*, **6**, 4168-4180, 2011.
- Rasa M., Resalati H., and Afra E., Comparative Investigation on Different Methods for Improving Strength Properties of OCC Pulp, *J. Wood Forest Sci. Technol.*, **19**, 47-51, 2012.
- Rahmaninya M., *The Use of Nano silica to Improve the Dewatering System Cationic Starch Paste Strength of OCC Recycling*, PhD Theses, University of Tehran, 2008.