#### 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**

starch, dry-strength, hydrogen bond, tear strength

بسپارش فصلنامه علمی - ترویجی سال پنجم، شماره ۳، صفحه ۲۰۱۱، ۱۳۹۴ ISSN: 2252-0449

# کاربرد نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذسازی

رحیم ابراهیمی بریسا<sup>\*</sup>، 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 متداول ترین افزودنیهای مقاومت خشک کاغذ بهشمار می آیند که امروزه در صنعت کاغذسازی به کار می روند. با استفاده از نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک در کاغذ، پیوندهای هیدروژنی بین الیاف افزایش یافته، درنتیجه مقاومت و کیفیت کاغذ حاصل نیز بهبود می یابد. 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 می شود. همچنین، نشاسته کاتیونی مزیتهایی مانند قابلیت توزیع خوب، نفوذ و جذب سطحی زیاد روی الیاف را دارد.

# څکیده



حيم ابراهيمي بريسا



حميدر ضاتو كلي

# واژگان کلیدی

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

<sup>\*</sup> مسئول مكاتبات، پيامنگار: ebrahimirahim56@gmail.com

#### مقدمه

مقاومت خشک از ویژگی های 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 هزینه ها، با کاهش سایر هزینه ها جبران می شود. تجربه نشان می دهد، کاغذسازان استفاده از افزودنی های مقاومت خشک را براى افزايش مقاومت نسبت به پالايش، بيشتر ترجيح مىدهند [۱]. همچنین، استفاده از افزودنیهای مقاومت خشک در صنعت ا بازیافت کاغذ از دو جنبه حائز اهمیت است:

۱- بهدلیل قیمت نسبتا 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 افزودنی ها تعلق می گیرد، ۲- بازیافت کاغذ با وجود مزیتهای آن با کاهش ویژگیهای كيفي كاغذ بازيافتي همراه است. با تكرار دفعات بازيافت، مقدار افت ویژگیهای کیفی در کاغذ بیشتر می شود. بنابراین برای جبران افت كيفيت، استفاده از افزودني هاي مقاومت خشك اجتناب نايذير است [۱].

از مهمترین و معمولترین افزودنیهای مقاومت خشک کاغذ مى توان نشاسته، صمغ، كربوكسى متيل سلولوز و پلى آكريل آميد را نام برد. این افزودنی ها می توانند به شکل کاتیونی، آنیونی و آمفوتری تهیه و در صنعت کاغذسازی به عنوان افزودنی های مقاومت خشک استفاده شوند. با استفاده از مواد بهبود دهنده مقاومت خشک

مانند نشاسته می توان پیوندهای هیدروژنی بین الیاف را به تعداد بی شماری افزایش داد. نشاسته به دلیل قیمت کمی که دارد، هنوز هم رایجترین ماده افزودنی مقاومت خشک کاغذ بهشمار می آید. به عنوان مثال، مصرف نشاسته برای استفاده به عنوان عامل مقاومت خشک در کاغذ تقریبا بیست برابر بیشتر از پلی آکریل آمید است [۲]. به علت 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 می شود. از لحاظ زیست شیمی، 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 مىدهد. اختلاف اساسى بين آميلوز و سلولوز طبیعی، به نوع پیوند گلوکوزیدی واحدهای گلوکوز مربوط می شود. در ساختار سلولوز، کربن شماره ۱ با اکسیژن حلقه گلوکوز

مولكولهاي: (الف) آميلوز و (ب) آميلويكتين.

جدول ۱- مقدار آمیلوز در چند منبع معمول نشاسته.

درصد آمیلوز	منبع نشاسته
1٧	تاپيوكا
۲.	سیب زمینی
70	گندم
74	ذرت ٔ
1	ذرت مومی

در یک صفحه جهتگیری می کند (پیوند  $\beta$ )، 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 می شود (پیوند  $\alpha$ )، در نتیجه پلیمر شکل چندحلقهای شبیه مارپیچ به خود می گیرد. 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 شاخه دار نشاسته آمیلوپکتین نامیده می شود. آمیلوپکتین شامل زنجیر خطی با پیوند  $\alpha-1$  به ۶ و اغلب با پیوند  $\alpha-1$  به ۶ و به ندرت از راه کربن شماره ۳ به شاخه های جانبی متصل می شود. به طور متوسط در هر  $\alpha-1$  مولکول آمیلوپکتین یک شاخه جانبی وجود دارد. در صد 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 می شود. به همین دلیل، نشاستهای که دارای آمیلوپکتین است، بیشتر به عنوان ماده افزودنی در شیمی پایانه تر کاغذسازی استفاده می شود [۱].

#### راههای افزایش مقاومت کاغذ

افزایش مقاومت در کاغذسازی به طور عمده با روشهای زیر انجام میشود:

- پالایش،
- پرس تر،
- استفاده ازمواد افزودنی،
  - عمل آوري شيميايي،
- استفاده از الياف بكر و
- جزء جزءسازي الياف.

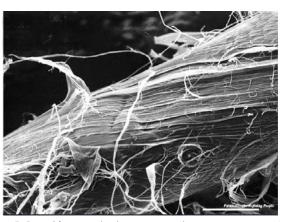
از میان روشهای افزایش مقاومت کاغذ، پالایش، استفاده از مواد

افزودنی و پرس تر بیشتر مورد توجه تولیدکنندگان قرار گرفته است. پالایش معمولا باعث افزایش مقاومتهای کاغذ می شود. اما در بیشتر موارد، به دلیل کوتاه شدن طول الیاف با پالایش مقاومت به پارگی کاهش می یابد [۶-۴]. پالایش الیاف خمیر کاغذ، فرایندی مکانیکی برای دست یابی به کاغذ و مقوا با ویژگی های 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 شکل گیری بهتر ورقه یا توسعه سایر ویژگی های خمیر کاغذ نظیر قابلیت جذب، تخلخل و ویژگی های نوری کاغذ نیز به کار می رود [۷].

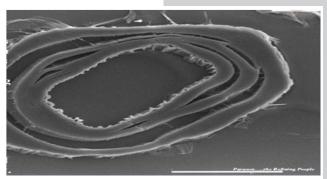
از مهمترین آثار پالایش، افزایش سطح الیاف است. سطح الیاف سلولوزی در حالت خشک حدود m²/g ۳ – ۰/۵ است، درحالی که این مقدار برای الیاف واکشیده خیلی بیشتر است. پالایش، سبب افزایش جذب آب و نفوذپذیری الیاف می شود. آب قابلیت نفوذ به نواحی بلوری سلولوز را ندارد و عملیات پالایش تنها سبب نفوذ آب به نواحی بی شکل بین نواحی بلوری (واکشیدگی بین بلوری) می شود. از طرف دیگر، پالایش سبب جدا شدن ریزلیفچهها از سطح الیاف شده که در نهایت منجر به افزایش سطح ویژه و در نتیجه پیوندها می شود (شکل ۲).

در اثر پالایش دو تغییر اصلی در ساختار الیاف ایجاد می شود:
- حذف دیواره اولیه، اگر دیواره اولیه حذف نشود، الیاف نمی توانند
به مقدار زیادی آب جذب کنند. در نتیجه، واکشیدگی الیاف به مقدار
زیادی اتفاق نمی افتد.

- دیواره الیاف از لایههای مختلف تشکیل شده است و این لایهها بههم متصل اند. در اثر پالایش، لایههای دیواره الیاف از هم جدا می شوند. در نتیجه پالایش، سبب افزایش جذب آب و همچنین واکشیدگی الیاف نیز می شود، شکل ۳ [۸-۵].



شكل ٢- جدا شدن ريزليفچهها از سطح ليف با پالايش [٧].



شكل ٣- جدايي لايههاي ديواره ليف از راه پالايش الياف [٧].

#### اهمیت و کاربرد افزودنیهای مقاومت خشک کاغذ

پالایش برای بهبود مقاومتهای کاغذ روی الیاف انجام می شود، اما انرژی مصرفی آن زیاد است. با مصرف افزودنی های مقاومت خشک می توان به مقاومت مد نظر دست یافت و عمل پالایش را کاهش داد. پالایش کمتر باعث کاهش مصرف انرژی می شود. مقاومت خشک، از ویژگی های ساختاری کاغذ است که عمدتا از شکل گیری پیوند الیاف و خشک شدن ناشی می شود. مقاومت خشک کاغذ به عوامل زیر بستگی دارد:

- مقاومت پيوند بين الياف،
  - تعداد پيوندها،
  - مقاومت ذاتى الياف،
- توزیع و گسترش پیوندها و
- نحوه توزيع الياف (كه همان شكل گيري است).

مقاومت شبكه الياف را مي توان به طور مكانيكي با كوبيدن و پالايش افزایش داد. با عمل پالایش سطح اتصال الیاف افزایش می یابد و شکل گیری پیوندهای بین الیاف تقویت می شود. نیروهای مختلفی در شکل گیری پیوندهای بین لیفی دخالت دارند که مهم ترین آنها پیوند هیدروژنی است. با این که نیروهای ناشی از پیوندهای هیدروژنی، بهویژه در محیط آبی، ضعیف هستند، ولی بهدلیل مقدار زیاد این نیروها، مقاومت خشک کاغذ به طور بارزی افزایش می یابد [۱۰-۸]. اگرچه سایر نیروها از قبیل پیوند کووالانسی، یونی و واندروالسی نیز وجود دارند. دلیل افزایش مقاومت تر را پیوندهای کووالانسی مىدانند كه با اضافه كردن انواع مواد افزودنى از قبيل پلى آميد يا پلى آمين اپي كلروهيدرين، اوره فرمالدهيد، ملامين فرمالدهيد و غيره ایجاد می شود. پیوندهای یونی می توانند به عنوان اصلی ترین منشا مقاومت پیوندهای بین لیفی کاغذ قلمداد شوند که بهطور کامل با آب تخریب شدهاند. به علاوه، گروههای کربوکسیل موجود روی سطوح الياف خميركاغذ مى توانند بهمقدار قابل توجهى پيوندهاى يوني بين ليفي را افزايش دهند، مشروط بر اين كه سطوح الياف

دارای تعداد زیادی گروه کربوکسیل باشند [۱۰].

مقاومت خشک کاغذ را می توان با روش هایی نظیر تغییر و بهبود تعلیق خمیرکاغذ، افزایش نسبت الیاف بلند خمیر، کاهش مقدار پرکننده های به کار رفته و اضافه کردن مواد افزودنی مقاومت خشک، تقویت یا افزایش داد. تغییرات فرایندی نیز می تواند باعث افزایش مقاومت کاغذ شود. به عنوان مثال بهبود شکل گیری، افزایش H مقاومت کاغذ شود. به عنوان مثال بهبود شکل گیری، افزایش یا بهبود و افزایش شرایط پرس تر از جمله این عوامل فرایندی هستند. با این حال پالایش الیاف، احتمالا رایج ترین روش افزایش مقاومت های کاغذ است. در پالایش علاوه بر انرژی مصرفی زیاد تر، ویژگی های کاغذ نیز تحت تأثیر قرار می گیرد. پالایش موجب افزایش چگالی و کاهش ویژگی های تخلخل، سفتی، مقاومت به پاره گی و ماتی کاغذ می شود. در حالتی که آثار منفی پالایش در محصول نهایی تحمل ناپذیر باشد، افزودنی های مقاومت خشک تنها گزینه ای هستند که بدون تاثیر بر سایر ویژگی ها، مقاومت کاغذ را گزینه ای هستند که بدون تاثیر بر سایر ویژگی ها، مقاومت کاغذ را

#### افزودنيهاي رايج مقاومت خشك كاغذ

بیشتر پلیمرهای محلول در آب که قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی دارند، می توانند به عنوان افزودنی های مقاومت خشک استفاده شوند. در حقیقت الیاف چوب دارای افزودنی های مقاومت خشک طبیعی یعنی همی سلولوزها هستند. بسیار واضح است حذف همی سلولوزها از الیاف چوب موجب بروز مشکلات زیادی در ویژگی های پیوندی الیاف می شود. برای مثال، ایجاد پیوندهای بین الیاف در پنبه که فاقد همی سلولوز است، بسیار مشکل است. رایج ترین افزودنی های مقاومت خشک تجاری برای کاغذ و مقوا که امروزه استفاده می شوند، همراه با اطلاعات مربوط به مقدار مصرف آن ها در زیر درج شده است [۱]:

- مشتقات نشاسته (۹۵ درصد)،
- صمغ (مانو گالاکتونها ۲ درصد)،
- مواد سنتزی افزاینده مقاومت خشک (۲ درصد) و
- سایر مواد، مانند نشاسته آنیونی یا نشاسته تغییر نیافته، مشتقات انحلال پذیر سلولوز، رزینهای مقاومت تر، پلی وینیل الکل و لاتکس (۱ درصد). این مواد بیشتر برای کاغذهای ویژه به کار می روند.

#### سازوكار بهبود مقاومت خشك كاغذ با نشاسته

به نظر می رسد، افزودنی های مقاومت خشک، مثل نشاسته با چند سازو کار موجب افزایش مقاومت خشک ورق کاغذ می شوند. اولین سازوکار، ازدیاد پیوند بین الیاف است. زیرا یون هیدروکسیل آزاد

#### والآث والري

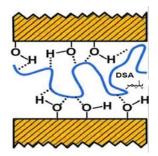
تغییر دادن نشاسته موجب افزایش قابلیتهای بالقوه آن برای محصول معین بهعنوان افزودنی پایانه تر در کاغذسازی می شود. پژوهشهای بسیاری درباره نشاسته انجام شده که نتیجه آنها توسعه و ایجاد کاربردهای جدید آن در کاغذسازی بوده است. تغییرات فیزیکی، شیمیایی، ژنتیکی و ترکیبی از آنها بسیاری از ویژگیهای مفید نشاسته را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

- تغييرات فيزيكي،
- جداسازی آمیلوز از آمیلویکتین،
  - تبدیل ترمودینامیکی،
    - آبكافت اسيدى،
    - اصلاح شیمیایی،
      - اكسايش،
  - استخلاف در نشاسته و
    - تبديل آنزيمي.

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

نشاسته اکسید شده، نشاسته اصلاح شدهای است که بهعنوان آهار سطحی کاغذ در پرس آهاردهی استفاده میشود. این نشاسته ویژگیهای کاغذ، به خصوص مقاومت به ترکیدن را افزایش می دهد. بههمین دلیل، مقاومت کششی نیز همراه با افزایش مقاومت به تركيدن، بهبود مي يابد. اين نوع نشاسته با روش هاي مختلف ساخته می شود. در بسیاری از این روشها، فرایند به گونهای است که گرانروی محصول نهایی در محدوده خاصی تعریف میشود. از این رو، تغییر مقدار گرانروی 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 گرانروی نشاسته باید محلول ۱۰ درصد آن را تا دمای ۹۵°C گرما داد و پس از ۲۰ min با کاهش دما تا ۵۰°C گرانروی محصول را اندازه گیری 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 می شو د [۳].

در تولید کاغذهای اندود شده، پوششی بر پایه نشاسته برای اندود کردن سطح کاغذ استفاده می شود. 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 به طور معمول تعداد این پیوندها را در سطح الیاف افزایش می دهد. دومین سازوکار، افزایش مقاومت بهبود شکل گیری ورق کاغذ است. با استفاده از نشاسته، ورقه کاغذ منظمتر و پیوندهای بین الیاف یکنواخت تر و محکمتر شکل می گیرند. 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 افزودنی های مقاومت باید به اندازه شود، این مواد فضای خالی بین الیاف را پر می کنند. در نتیجه، الیاف بدون اینکه به هم نزدیک شوند می توانند اتصال در نتیجه، الیاف بدون اینکه به هم نزدیک شوند می توانند اتصال ایجاد کنند، شکل ۲ [۱۱–۵]،

مشتقات نشاسته از متداول ترین افزودنی های مقاومت خشک کاغذ به شمار می آیند که امروزه در صنعت کاغذسازی به کار می روند. در انتشارات اخیر Technical Association of the Pulp TAPPI او انتشارات اخیر and Paper Industry با عنوان «مواد شیمیایی قابل دسترس برای کارخانه های کاغذ و مقواسازی» نام بیست و هفت نوع نشاسته قابل مصرف برای مقاومت خشک کاغذ درج شده است [۴]. تجربه نشان می دهد، الحاق گروه های 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 کاتیونی افزون بر عامل مقاومت خشک و کمک نگه دارنده، به عنوان در کسیونی سامانه های ماندگاری چندماده ای نیز مصرف می شود [۱].

#### تغییرات نشاسته در کاغذسازی

نشاسته های 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



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

شكل ۵- تورم گرانولهای نشاسته [۵].

بهبود براقیت، صافی و خواص چاپپذیری می شود. برای این کار از نشاسته اصلاح شده شیمیایی با گرانروی کم استفاده می شود. از آنزیم آمیلاز به عنوان جایگزین مقرون به صرفه با همان کاهش گرانروی حاصل از نشاسته اصلاح شده با ترکیب عامل اکسنده می توان استفاده کرد [۱۲،۱۳]. افشانش نشاسته از دیگر روشهای استفاده از آن در صنایع کاغذسازی است. در این روش، از نشاسته خام استفاده می شود. اما نشاسته خام، به دلیل ساختار فیزیکی ویژه قابلیت استفاده موثر را ندارد. در روش افشانش، نشاسته را با ویژه قابلیت استفاده موثر را ندارد. در روش افشانش، نشاسته را با می افشانش نشاسته را با ستفاده از افزودنی هایی مانند پتاسیم کلرید و فرمالدهید در دمای با شد و مقدار بیشتری جذب کاغذ شود. معمولا 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 می کنند. این مقدار محدود بوده و تا دمای 9.90 فقط افزایش حجم اندکی در گرانولها انجام می گیرد. اما اگر تورم زیاد باشد، گرانولها امکان برگشت به وضعیت اول خود را از دست می دهند. به چنین تغییری ژلاتینی شدن گفته می شود (شکل ۵). ژلهای شدن نشاسته به جرم مولکولی آمیلوز بستگی دارد. مقدار حداکثر آن زمانی است که آمیلوز حاوی امیلوز بستگی دارد. مقدار حداکثر آن زمانی است که آمیلوز حاوی و کمتر از این مقدار، موجب کاهش تمایل به ژلهای شدن می شود و کمتر از این مقدار، موجب کاهش تمایل به ژلهای شدن می شود

#### 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 به وجود آید. عمده ترین دلایل عدم استفاده از نشاسته خام در صنعت کاغذ و مقوا به قرار زیر است:

- در طول مسیر تولید کاغذ هر جا خلأ و مکشی باشد، گرانولهای نشاسته از محیط خارج می شوند. 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 می کنند. دراین حالت، می توان 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 بازشدن 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 می شود. در این حالت، نشاسته مقاومت را به طور مطلوب بهبود نمی دهد. از این رو، با اعمال تغییرات شیمیایی روی نشاسته گرماپذیری آن افزایش می یابد تا از بروز این مشکلات در هنگام استفاده از نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک، جلوگیری شود و امکان جذب نشاسته در سطح کاغذ نیز افزایش باید [۸].

## استفاده از نشاسته کاتیونی به عنوان 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 به کار می رود، چون روی مقاومت، ماندگاری و آبگیری اثر می گذارد. نشاسته کاتیونی مزیتهایی چون قابلیت پراکنش زیاد و ماندگاری روی الیاف را دارد. نشاسته با آمینهای نوع چهارم یا نوع سوم کاتیونی می شود. رایج ترین گروههای آمینی نوع سوم برای کاتیونی کردن نشاسته، دی اتیل آمین، اتیل کلرید و هیدروکلرید و رایج ترین نوع گروههای آمینی نوع سوم به وجود رایج ترین نوع گروههای آمینی نوع سوم به وجود آورنده نشاسته کاتیونی به مقدار H بستگی دارد. در H بیشتر از ۷ بار کاتیونی کاهش می یابد. گروههای آمینی نوع چهارم حالت بار کاتیونی خود را در کل دامنه PH حفظ می کنند و بار آنها با تغییر نمی کند [۱۵].

نوع تجاری نشاسته کاتیونی مصرفی در پایانه تر دارای درجه استخلاف (DS) گروههای کاتیونی از ۱ تا ۵ درصد است. به عبارت دیگر، نشاسته ای 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.

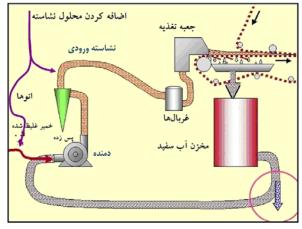
جدول ۲- خواص فيزيكي و شيميايي نشاسته كاتيوني [؟؟].

حالت	مشخصه
جامد پودری	حالت فيزيكي
۵–V	pH محلول ٪۲
حداكثر ۴	رطوبت (٪)
_ ≥۲	خاكستر (٪)
•/•10 - •/•40	درجه جانشینی (٪)
·/A — 1/A	پروتئين (٪)
حلشدن کامل در ۹۵°C	مقدار انحلالپذیری در آب
9. ± 7. cP	گرانروی پس از پخت
	(غلظت ٪۲، ۵۰°C)
≥ ∧•	سفیدی (٪)
≤•/٣	مقدار نیتروژن (٪)

کاتیونی شدن موجب افزایش قابلیت پراکنش و انحلالپذیری نشاسته میشود و نیروی چسبندگی داخلی گرانول کاهش می یابد. همچنین، کاتیونی شدن موجب می شود، 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 می آید. 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 ۱۶۶–۱۹.

این نشاسته معمولا 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 می کند. هر قدر محل تزریق به جعبه تغذیه نزدیک تر باشد، ماندگاری خمیر را افزایش می دهد، شکل ۶ تغذیه نزدیک تر باشد، ماندگاری خمیر را افزایش می دهد، شکل ۶ احدا.

نشاسته کاتیونی، نشاسته ای است که در طول زنجیرهای پلیمری آن ترکیبات آمونیوم چهارتایی جایگزین هیدروکسیل ها شده اند و روی نیتروژن استخلافی حاوی بار مثبت هستند. قرار گرفتن ترکیب آمونیوم چهارتایی حاوی بار مثبت موجب می شود تا نشاسته حاصل، قابلیت واکنش با ترکیبات حاوی بار منفی را پیدا کند. نشاسته کاتیونی با توجه به نوع کاربرد مورد انتظار، می تواند از هدر رفتن



شكل ۶- محل افزودن نشاسته به دوغاب خمير [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 می شود. 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 می رساند. از طرف دیگر، نشاسته کاتیونی مصرف ترکیبات مکمل در پایانه تر را بهمراتب کاهش داده و در نهایت مقاومت خشک کاغذ را افزایش می دهد. 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 خمیرکاغذ است [۷-۱].

برای تولید نشاسته کاتیونی، ابتدا از واکنش بین ترکیبی با نام اپی کلروهیدرین با آمین سه تایی واکنشگری تهیه می شود که به شکل آمین چهارتایی است. در نهایت، از مجاوت این آمین چهارتایی با نشاسته، محصول آمونیوم چهارتایی نشاسته با پیوند اتری حاصل می شود 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 می گیرند، آنیونی می شوند. ثابت شده است، نگه داری 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 می شود (شکل ۸). اجزای آنیونی دیگری که در خمیر کاغذ موجودند، بسیار سریع نشاسته را جذب می کنند.



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 عمل آوری با اسید قوی ممکن است، موجب جدا شدن نشاسته کاتیونی از سطح الیاف شود. هنگامی که نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذسازی اضافه می شود، نمی تواند به طور مساوی بین اجزای خمیر تقسیم شود. به طور کلی نشاسته تمایل دارد، بیشتر روی موادی که دارای سطح ویژه بیشتری نشاسته تمایل دارد، بیشتر روی موادی که دارای سطح ویژه بیشتری کاغذسازی نشاسته جذب می کنند. در حالت زیاد بودن نرمه ها و پرکننده ها، نشاسته کمتری برای افزایش پیوندهای بین الیاف در دسترس خواهد بود [۱۸].

نشاسته کاتیونی عمدتا به عنوان عامل نگه دارنده الیاف و پرکننده در کاغذسازی استفاده می شوند. همچنین، استفاده از نشاسته کاتیونی باعث بهبود مقاومت به پارگی و مقاومت به تاخوردن کاغذ می شود. نشاسته کاتیونی به عنوان امولسیون برای افزایش خواص سدگری در برابر مایعات نیز استفاده می شود.

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

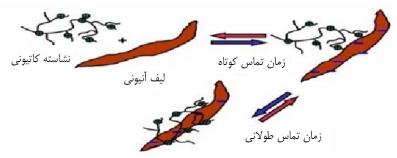
۱- سبب كاهش پالايش و در نتيجه سبب بهبود نرمي كاغذ ميشود.

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

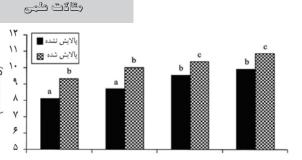
۲- وظیفه اصلی نشاسته کاتیونی بهبود مقاومت کاغذ است، اما بهدلیل کاتیونی بودن بهعنوان کمک نگهدارنده و همچنین برای افزایش ماندگاری کلی سامانه در pH زیاد که از آلوم استفاده نشده یا مقدار آلوم آن کم است، به کار می رود. استفاده از نشاسته کاتیونی موجب بهبود مقاومت کششی، پارگی، ترکیدن و غیره می شود (شکلهای ۹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

۳- با کاهش پالایش، انرژی مصرفی کاهش می یابد. در نتیجه، نرمه کمتری تولید می شود. از طرف دیگر، بهبود ماندگاری در سامانه به وسیله نشاسته کاتیونی سبب افزایش بازده تولید می شود.

4- 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 می شود. از این رو، مصرف آن کمتر می شود و آثار منفی کمتری ایجاد می کند. چون اگر نشاسته در کاغذ نفوذ کند، روی پیوند اثر می گذارد. در نتیجه، سطح تماس نوری افزایش یافته و در پی آن شکست نور کمتر و ماتی کاهش می یابد. اگر قابلیت نفوذ نشاسته در کاغذ زیاد باشد، در مراحل بعدی که لازم است رطوبت نشاسته در کاغذ خارج شود، بخشی از آب به حالت بخار درمی آید که در



شكل ٨- جذب سطحي نشاسته كاتيوني روى الياف.



مقدار درصد نشاسته کاتیونی (٪)

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

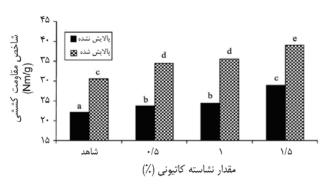
نرمهها و آشغالهای آنیونی به نشاسته کاتیونی برآورده نشود، رسیدن به اهداف مورد نظر مشکل است. از طرف دیگر، استفاده بیش از حد نشاسته کاتیونی باعث معکوس شدن بار الکتریکی در تعلیق و ایجاد مشکلات جدی از نظر ماندگاری و رسوبگذاری خواهد شد [۲۰].

## 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 می شود (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  $^{2+}$ 2 و  $^{2+}$ 4 را دارد. هنگامی که نشاسته آمفوتر ساخته می شود، 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 می شود.

# نکات لازم برای استفاده از نشاسته به عنوان افزودنی مقاومت خشک

بهمنظور 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 كاغذ، حالت آبله در كاغذ ايجاد ميكند.

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

9- ناکارآمدی پیوندیابی بین لیفی کاغذ به شکل کرکزایی ظاهر می شود. افزایش در مصرف نشاسته می تواند اساسا این مشکل را برطرف کند. زیرا نشاسته با اتصال به الیاف و نرمهها، آنها را محکم به کاغذ می چسباند. نشاسته بین الیاف پیوند شیمیایی ایجاد می کند، بنابراین قابلیت الیاف را در جا به جا شدن نسبت به یکدیگر محدود می کند. این موضوع در نهایت منجر به افزایش استحکام و صلبیت کاغذ می شود.

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 می دهد [۷].

از معایب نشاسته کاتیونی نیز می توان به بازیافت مشکل کاغذ و مقوای دارای نشاسته کاتیونی اشاره کرد. نشاسته کاتیونی بهدلیل پیوند محکمی که با الیاف ایجاد می کند، در زمان بازیافت به سختی از کاغذ جدا می شود.

نشاسته به علت خاصیت چسبندگی که دارد، در فرایند بازیافت موجب ایجاد مواد چسبناک می شود. چسبندگی نشاسته هنگام بازیافت به رسوب آن روی ماشین کاغذ، رولها، سیلندرها و خشک کنها منجر می شود. 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 می شود. همچنین، وجود آشغالهای آنیونی بهویژه در سامانههایی که به سمت بستن آب کارخانه حرکت می کنند، مقدار مصوف نشاسته کاتیونی را افزایش می دهد. بنابراین تا زمانی که نیاز



شكل ١١- ساختار نشاسته آمفوتر [١].

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 می یابد که موجب بروز مشکلات زیست محیطی و سایر مشکلات می شود. 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 افزودنی ها. 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 می شود و نیز نشاسته جذب شده روی الیاف موجب بهبود مقاومت می شود، بنابراین انتخاب مناسب محل افزودن نشاسته که موجب حداکثر جذب آن روی

الياف شود، بسيار مهم است.

# نتيجه گيري

نشاسته از مهمترین و پرمصرفترین افزودنی مقاومت خشک مصرفی در کاغذسازی است که به دو شکل پلیمری وجود دارد. نشاسته هایی که درصد بیشتری آمیلویکتین نسبت به آمیلوز دارند، به عنوان عامل مقاومت خشک در پایانه تر ترجیح داده می شوند. زیرا آمیلویکتین بسیار شاخهدار بوده و موجب فشردگی بیشتر ترکیب در محلول مي شود. آميلو يكتين باعث كاهش تمايل به دلمه شدن الياف می شود و در نهایت شکل پذیری کاغذ را بهبود می بخشد. کاغذی که شکل پذیری نامطلوبی داشته باشد، دارای ماتی و مقاومت کم است. از نظر کاغذسازان عامل اصلی کیفیت کاغذ، شکل گیری آن است. هنگامی که نشاسته کاتیونی به خمیر کاغذ اضافه می شود، نمی تواند 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 می کنند. در نتیجه زیاد بودن نرمهها و پرکنندهها، نشاسته کمتری برای افزایش پیوندهای بین الیاف در دسترس می ماند. نتایج نشان می دهند، فقط حدود ۳۳ درصد نشاسته افزوده شده روی الياف بلند و بقيه روى نرمهها، كه ٧٠ درصد دوغاب خمير كاغذ را تشكيل مي دهند، رسوب مي كند. رسوب نشاسته روى نرمهها

#### والآك علي

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 می شود و ماندگاری نشاسته نیز افزایش می یابد. مقاومت و کیفیت کاغذ را بهطور مطلوب افزایش نمی دهد. بهترین اثر مقاومت بخشی نشاسته زمانی به دست می آید که نشاسته روی الیاف بلند رسوب کند. برای جلوگیری از جذب پرکننده بر نرمهها، بهترین محل اضافه کردن نشاسته برای افزایش مقاومت خشک 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.
- 5. 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.
- 8. 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.
- 9. Smook G.A., *Handbook for Pulp and Paper Technologists*, Translated by Mirshokraie A., Aiej, Tehran, 503, 2002
- 10. 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, *Carbohyd. Polym.*, 87, 1886–1890, 2012.

- Ebrahimi R., Resalati H., Aryaie Monfared M., Ghasemiyan A., and Shakeri A., Enzymatic Control of Stickies in Recycle paper, *Iran. Chem. Eng. J.*, 14, 2015.
- 13. Jalali Torshizi H., Jahan- Latibari A., Mirshokraei 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, *Carbohyd. 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.
- 16. 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.

