

TEHNIČKO REŠENJE

(M84)

PRIMENA NANOČESTICA SEPIOLITA ZA DOBIJANJE PAPIRA POBOLJŠANIH MEHANIČKIH SVOJSTAVA

Autori tehničkog rešenja

Ivona Janković-Častvan

Slavica Lazarević

Željko Radovanović

Veljko Đokić

Daniela Popović

Anđelika Bjelajac

Predrag Živković

Rada Petrović

Đorđe Janačković

1. Autori tehničkog rešenja

Ivona Janković-Častvan, Slavica Lazarević, Željko Radovanović, Veljko Đokić, Daniela Popović, Anđelika Bjelajac, Predrag Živković, Rada Petrović, Đorđe Janačković

2. Naziv tehničkog rešenja

Primena nanočestica sepiolita za dobijanje papira poboljšanih mehaničkih svojstava

3. Ključne reči

industrija kartona, skrob, sepiolit, mehanička svojstva

4. Za koga je rešenje rađeno

Tehničko rešenje proizašlo je kao rezultat projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, projekat III 45019: Sinteza, razvoj tehnologija dobijanja i primena nanostrukturnih, multifunkcionalnih materijala definisanih svojstava, rukovodilac projekta prof. dr. Đorđe Janačković, red. prof. Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. Tehničko rešenje je rađeno za Fabriku Hartije Beograd.

5. Godina kada je tehničko rešenje kompletirano i od kada se primenjuje

2014. godina

6. Korisnik tehničkog rešenja

Fabrika Hartije Beograd

7. Oblast i naučna disciplina na koju se tehničko rešenje odnosi

Materijali i hemijske tehnologije

Problem koji se rešava tehničkim rešenjem

Savremeni ubrzani razvoj papirne i kartonske industrije nameće zahteve za što efikasnijim sredstvima za nanošenje na površinu papira u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava. Osnovna svojstva papira zavise od vrste i sastava celuloznih vlakana, ali se i kontrolisanom primenom kako punioca tako i aditiva može dobiti finalni proizvod željenih svojstava.

Poboljšanje mehaničkih svojstava papira može se postići odgovarajućim izborom vlakana, dodatnim mlevenjem ili upotrebom pomoćnih sredstava koja mogu da se dodaju u masu papira ili nanose na njegovu površinu. Od prirodnih polimera najveću primenu u proizvodnji papira i kartona ima skrob koji se dodaje u masu zajedno sa celuloznim vlaknima, nanosi na površinu papira ili kartona, a koristi se i za naprskavanje i lepljenje slojeva papira i za premaze¹. Skrob je polisaharid koji se sastoji od linearnih molekula amiloze (20-25%) i razgranatih molekula amilopektina (75-80%). Slobodne hidroksilne grupe u ovim makromolekulima su sposobne da formiraju vodonične veze sa celuloznim vlaknima i na taj način poboljšaju mehaničke osobine papira. U slučaju dodavanja skroba u masu papira, do povećanja čvrstoće papira dolazi pri njegovom sušenju, kada se uklanjaju molekuli vode sa površine vlakana i supstituišu vodonične veze celuloza-voda vezama celuloza-skrob.

Nanošenjem rastvora razgrađenog skroba na površinu jedne ili obe strane papira pomoću lajm ili film prese dolazi do formiranja tankog sloja na papiru i njegovog dobrog vezivanja za vlakna papira.

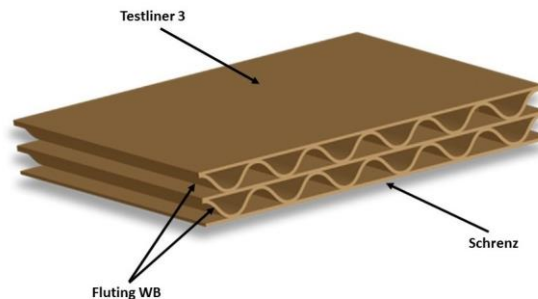
Primena nanočestica u sastavu papira je opravdana kako sa tehnoekonomske tako i sa ekološke strane. Najefikasniji način za primenu nanočestičnih materijala je modifikacija punioca ili aditiva u cilju kontrolisanog poboljšanja mehaničkih svojstava papira kao što su zatezna čvrstoća, otpornost na pucanje, otpornost na pritisak itd.

Iako upotreba skroba u papirnoj industriji daje zadovoljavajuće rezultate, poslednjih godina istraživanja u ovoj oblasti su fokusirana i na modifikaciju skroba koja vodi ekonomičnijoj i efikasnijoj primeni u proizvodnji papira. U tom cilju, naučna istraživanja se sve više usmeravaju ka proučavanju kompozita skrob-glineni minerali^{2,3}. Jedan od takvih minerala je i sepiolit.

Sepiolit je prirodna mineralna sirovina, hidratizani magnezijum-silikat ($Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(H_2O)_4 \cdot nH_2O$, gde je $n = 6-8$)⁴ koji se odlikuje velikom specifičnom

površinom kao i velikim brojem aktivnih centara na površini što omogućava široku primenu ovog minerala u raznim oblastima nauke i tehnologije. Zbog vlaknaste strukture i silanolnih grupa na površini čestica, vodene disperzije sepiolita pokazuju tiksotropno i pseudoplastično ponašanje, te se sepiolit iz tog razloga dodaje premaznim sredstvima. Dodatak sepiolita u manjim količinama može uticati na poboljšanje mehaničkih osobina papira.

Fabrika Hartije Beograd je najstarija fabrika papira u Srbiji, osnovana 1921. godine. Ova fabrika proizvodi tri vrste ambalažnog papira: schrenz, fluting WB i testliner TL3. Sve tri vrste se proizvode isključivo od reciklirane stare hartije i u potpunosti zadovoljavaju domaće potrebe za ambalažnim papirima.



Slika 1.. Struktura ambalažnog papira

Testliner ili jednostavno liner predstavlja vrstu ambalažnog papira koja se koristi u izradi spoljašnjih slojeva kutije. Zbog tenhičkih karakteristika i vizuelnog izgleda ovaj papir je pogodan za štampu. Testliner se koristi i u izradi spoljašnjih slojeva papirne hilzne i papirnatih kesa. Najčešće gramature u kojima se proizvodi Testliner su 100 g/m², 110 g/m², 125 g/m², 140 g/m² i 175 g/m².

Fluting ili Medium, predstavlja papir koji se koristi za izradu valovitog dela u kartonskoj ploči. Ova vrsta papira, ključna je u izradi jake ploče, jer svojim karakteristikama, utiče na čvrstoću kutije. Glavni pokazatelji kvaliteta flutinga su CMT i SCT vrednosti. Najčešće gramature flutinga su: 90 gr/m², 100 gr/m², 120 gr/m², 127 gr/m², 140 gr/m² i 175 gr/m²

Schrenz predstavlja još jednu vrstu linera, koji se koristi uglavnom za unutrašnji ravni sloj troslojne kutije ili kod petoslojne kutije za izradu srednjeg i unutrašnjeg ravnog sloja. Ovaj papir se izrađuje bez dodavanja skroba, boje i tutkala pa ima slabije tehničke karakteristike.

Osim u proizvodnji kutija, primenu nalazi i u izradi papirnih hilzni male nosivosti, pre svega u proizvodnji higijenskih papira. Najčešće gramature su 80 gr/m², 90 gr/m², 100 gr/m², 110 gr/m² i 180 gr/m².

Cilj ovog tehničkog rešenja je da se primenom nanočestica sepiolita, i to modifikacijom skroba koji se koristi za premazivanje schrenza , dobije papir poboljšanih mehaničkih svojstava. Na ovaj način bi se od papira slabijeg kvaliteta, čija je i proizvodnja jeftinija, dobio proizvod sa tehničkim karakteristikama kvalitetnijeg papira što bi dovelo do njegove šire primene.

Stanje rešenosti problema u svetu

Tržište papira i kartona, kao i njihovih proizvoda je u stalnom porastu. Od štamparskih papira, preko ambalažnog papira do papira za higijenske namene, bez obzira na namenu, svaki ima svoje zahteve u pogledu specifičnih svojstava. Pored toga, proizvodnja bilo koje vrste papira mora da odgovori osnovnim načelima održivog razvoja, smanjenju potrošnje sirovina i energije posebno vodeći računa o zaštiti životne sredine.

Istraživanja vezana za poboljšanje mehaničkih svojstava papira su bazirana na modifikaciji punioca ili aditiva. Skrob i njegovi derivati su najčešće korišćeni za ove modifikacije zahvaljujući svojoj dostupnosti i relativno niskoj ceni. Različiti su mehanizmi modifikacije punioca skrobom. Skrob može da se adsorbuje na površinu čestica punioca ili da enkapsulira punioc i na taj način obezbedi bolju vezu sa celuloznim vlaknima, a sve u cilju poboljšanja mehaničkih svojstava papira^{2, 5-11}.

Zhao i saradnici⁷ su modifikovali kalcijum-karbonat koji se koristi u proizvodnji papira različitim vrstama skroba kombinujući u više koraka mešanje, mlevenje, dehidraciju i razbijanje agregata. Suspenzija skroba i punioca je kuvana na 90 °C tokom 3 sata i uočeno je da skrob formira parcijalno umrežen gel koji oblaže površinu kalcijum-karbonata i na taj način povezuje čestice punioca. Mehanička svojstva papira su na ovaj način znatno poboljšana dok je rastvaranje skroba sa površine punioca tokom dalje proizvodnje papira neznatna.

Yoon i Deng² su modifikovali kaolinsku glinu precipitacijom skroba koristeći amonijum-sulfat kao precipitaciono sredstvo. Tokom ove modifikacije došlo je do formiranja kompozita

skrob-kaolin koji se nataložio na površinu punioca. Formirani agregati uticali su na povećanje jačine papira.

Modifikacija kalcijum-karbonata kompleksom skrob-sapun je patentirana još 1996. god⁵. Rastvor skroba i kalijumovih ili natrijumovih soli viših masnih kiselina su pod kontrolisanim uslovima uvođeni u suspenziju punioca što je indukovalo taloženje kompleksa na puniocu. Osim ojačanja papira, ovaj postupak omogućava i dodavanje veće količine punioca u masu papira.

Još jedan metod modifikacije punioca u proizvodnji papira je patentiran 2005. godine¹². Po ovoj metodi, prvo se u šaržnom kuvaču formira kompozit skrob-lateks na određenoj temperaturi i pH vrednosti. Nakon toga, vrši se brzo umešavanje ovog kompozita u suspenziju punioca i dodaje u masu papira. Upotreba ovog postupka omogućila je proizvođačima papira da povećaju količinu punioca koji se dodaje u papir bez opasnosti da će to uticati na mehanička svojstva papira. Na taj način smanjuju se i troškovi proizvodnje papira.

Na osnovu pregleda literature može se zaključiti da je primena kompozita na bazi skroba poslednjih godina prisutna u proizvodnji papira, ali uglavnom za modifikaciju punioca. Primena u premazima, posebno kompozita skrob-glineni mineral, je delimično ograničena i zbog blagog obojenja koje disperzija može imati. S obzirom da Fabrika Hartije Beograd proizvodi ambalažni papir smeđe boje, svetlo siva boja disperzije skroba i nanočestičnog sepiolita nije ograničavajući faktor za primenu.

Detaljan opis tehničkog rešenja

Istraživanja vezana za poboljšanje mehaničkih svojstava papira su se odvijala u dve faze. U prvoj fazi nakon dispergovanja sepiolita, pristupilo se ispitivanjima u laboratorijskim uslovima a drugoj fazi dispergovani sepiolit je dopremljen u Fabriku Hartije Beograd gde je izvršena proba na lajm-presi.

Sepiolit (Tolića kosa, Srbija) je ultrazvučno dispergovan u vodi (8 %-tna disperzija) korišćenjem ultrazvučnog procesora SONICS (750 W, 20 kHz) u protočnoj ćeliji sa brzinom protoka od 50 l/h i Ti-6Al-4V sondom (slike 2 i 3.).



Slika 2. Ultrazvučni procesor i sonda sa protočnom ćelijom

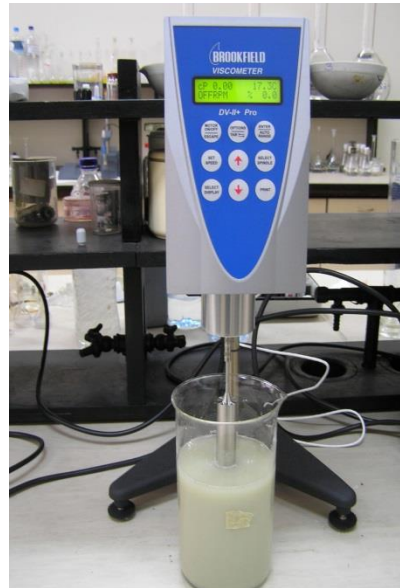


Slika 3. Rezervoar sa disperzijom sepiolita povezan sa ultrazvučnom protočnom ćelijom

Za potrebe laboratorijskog ispitivanja ultrazvučno tretirana disperzija je razblažena na 4 %-tnu i 2 %-tnu. Pored toga, napravljena je i 2 %-tna disperzija mehaničkim umešavanjem sepiolita u vodi. U svakoj od ovih disperzija skuvan je skrob (Domapret MO-20, Helios,

Domžale) na temperaturi od 95 °C uz konstantno mešanje u toku 15 min, u odnosu 20 g skroba/100 g disperzije. Pod istim uslovima je skuvana i disperzija skroba u vodi bez dodavanja sepiolita. Nakon kuvanja disperzije su razblaživane vodom da bi konačan sadržaja skroba bio 8 % a temperatura disperzije 55 °C, a zatim nanošene na papir korišćenjem mašine za hladno plastificiranje papira. Ispitivani papir je proizveden u u Fabrici Hartije Beograd, tipa schrenz gramature $110 \pm 1 \text{ g/m}^2$.

Nakon sušenja i uzorkovanja određene su mehaničke karakteristike papira i gramatura.



Slika 4. Određivanje viskoznosti disperzija skroba i sepiolita viskozimetrom Brookfield DV-II+Pro



Slika 5. Uzorci papira nakon nanošenja disperzija sa različitim procentom sepiolita



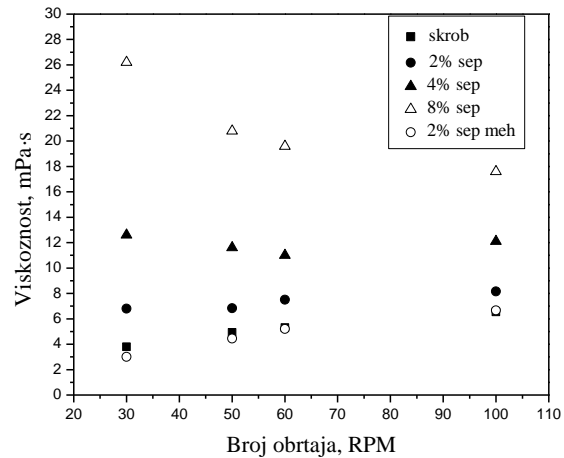
Slika 6. Molenov aparat



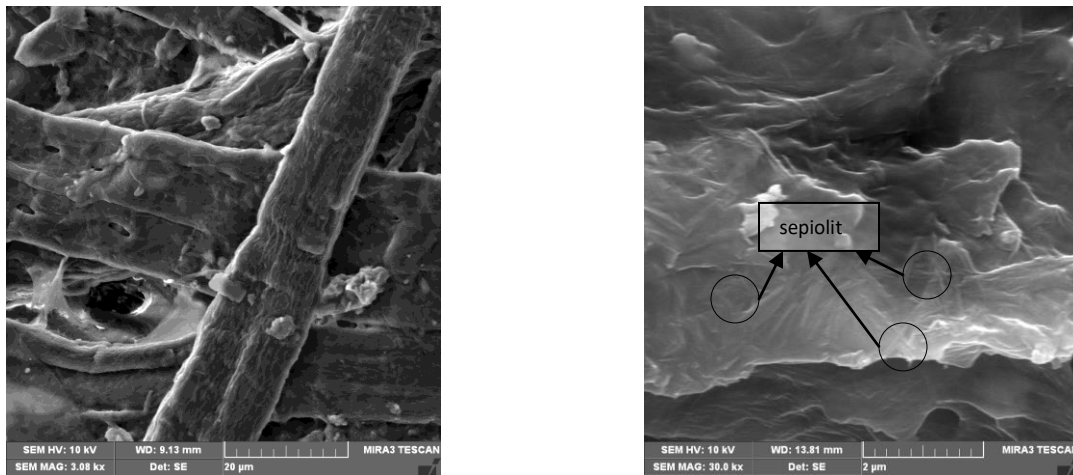
Slika 7. Kidalica

Viskoznosti disperzija čistog skroba i skroba sa različitim sadržajem sepiolita na 55 °C (određene na na viskozimetru Brookfield DV-II+Pro (slika 4.)) su prikazani na slici 8. Disperzija čistog skroba se ponaša kao nenjutnovski dilatantni fluid tj. viskoznost disperzije raste sa porastom brzine smicanja. Slično ponašanje, sa nešto većim vrednostima viskoznosti pokazuju i disperzije sa 2 % sepiolita, i mehanički i ultrazvučno dispergovane. Disperzija sa 4 % sepiolita ima vrednost viskoznosti od 12 mPa·s, koja je konstantna sa promenom brzine smicanja. Najveću viskoznost (26 mPa·s) pokazuje 8 %-tna disperzija, međutim viskoznost ove disperzije opada sa porastom brzine smicanja što je tipično za pseudoplastične fluide u koje se svrstava i disperzija sepiolita. Ovakva promena prirode viskoznosti sa porastom udela sepiolita u disperziji

može imati uticaj na nanošenje disperzije na papir, kao i na očekivana mehanička svojstva papira.



Slika 8. Viskoznost disperzija skroba sa različitim sadržajem sepiolita na 55 °C



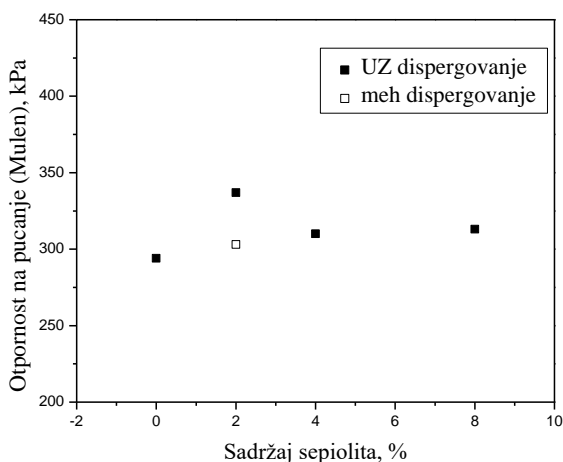
Slika 9. SEM mikrografija schrenza ojačanog skrobom sa 2 % ultrazvučno dispergovanog sepiolita

Na SEM mikrografijama uzorka papira (slika 9) na koji je nanešena disperzija skroba sa 2 % sepiolita (uzorak papira je ispitivan primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (FESEM) na uređaju Tescan MIRA 3 XMU) se uočava da se najviše disperzije zadržava na

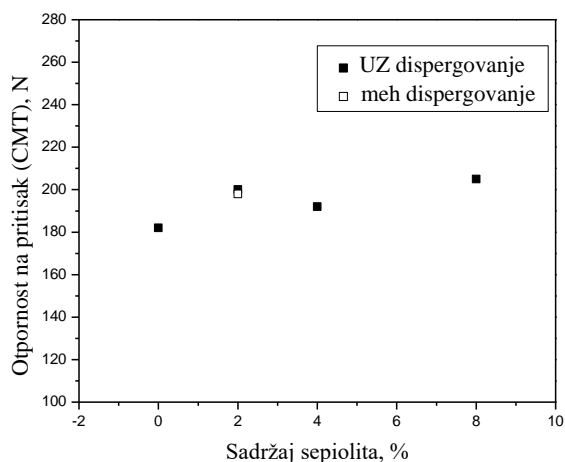
mestu ukrštanja celuloznih vlakana, a pri većim uvećanjima na tim mestima mogu se uočiti deaglomerisana i homogeno raspoređena nanovlakna sepiolita.

Gramatura papira predstavlja masu jedinične površine papira i jedna je od važnijih svojstava papira. Osim što svrstava papir u određenu klasu za adekvatnu namenu, mnoga mehanička svojstva papira kao što su zatezna čvrstoća, otpornost na pucanje, otpornost na pritisak itd., direktno zavise od gramature. Merenjem gramature (merenjem mase uzorka papira poznate površine i preračunavanjem na jediničnu površinu po ISO 536) utvrđeno je da je količina nanete disperzije čistog skroba do 2 g/m^2 , dok je nanos disperzija sa sepiolitom do 4 g/m^2 . Ovaj rezultat je i očekivan, s obzirom da masa skroba nije redukovana dodatkom sepiolita.

Vrednosti dužine kidanja uzoraka sa disperzijom sepiolita, preračunate na osnovu izmerenih vrednosti sila kidanja (maksimalna sila kidanja je određena na mikrokidalici Shimadzu AG-Xplus na osnovu standarda ISO 1924-1) ne pokazuju značajnu promenu u odnosu na uzorke sa čistim skrobom.



Slika 10. Zavisnost otpornosti na pucanje od sadržaja sepiolita



Slika 11. Zavisnost otpornosti na pritisak od sadržaja sepiolita

Mulen test izražen u kPa, predstavlja mehaničko svojstvo papira koje je mera njegove otpornosti na pucanje. Iz zavisnosti sa slike 10 uočava se značajno povećanje otpornosti na pucanje (određene na uređaju FRANK u Fabrici Hartije Beograd, ISO 2758) sa povećanjem udela sepiolita u disperziji za nanošenje na papir, s tim što je to povećanje najveće kod uzorka sa 2 % ultrazvučno dispergovanog sepiolita. Otpornost papira na pritisak (CMT) predstavlja važno

mehaničko svojstvo papira koji se koristi za talasasti karton. I kod zavisnosti CMT-a ispitivanog papira (slika 11) (određene na uređaju FRANK u Fabrici Hartije Beograd, ISO 7263) uočava se porast sa sadržajem sepiolita u odnosu na papir sa čistim skrobom, ali su vrednosti za uzorke sa 2 % i 8 % sepiolita slične i najveće.

Poboljšanje mehaničkih svojstava papira primenom skroba modifikovanog nanočestičnim sepiolitom je posledica načina i uslova modifikacije. Ultrazvučno dispergovanje sepiolita u vodi dovodi do deaglomeracije vlakana, a samim tim i do povećanja stabilnosti disperzije. Unošenjem skroba u takvu disperziju i njenim zagrevanjem dolazi do solvatacije amiloze i amilopektina i dezintegracije granula skroba¹. Kako je sepiolit homogeno raspoređen u disperziji, između lanaca amiloze i amilopektina smeštaju se sepiolitska vlakna, istovremeno se povezujući svojim silanolnim grupama sa hidrosilnim grupama lanaca vodoničnim vezama³. Nanošenjem ovog kompozita na površinu papira celulozna vlakna bivaju dodatno ojačana nanočesticama sepiolita. S obzirom da se najveći deo disperzije zadržava na mestima ukrštanja vlakana, mehanička svojstva na koja disperzija ima najviše uticaja su otpornost na pucanje i pritisak, a nešto manji na dužinu kidanja. Uticaj ultrazvučnog dispergovanja sepiolita je uočen kod Mulen testa gde je primetna razlika između otpornosti na pucanje uzorka koji je ultrazvučno dispergovan i uzorka koji je mehanički dispergovan. To je verovatno posledica nehomogene raspodele nanovlakana usled mehaničke dispergacije, što dovodi do neravnomerne raspodele po površini papira i manjoj otpornosti na pucanje određenih oblasti papira.

Na mehanička svojstva ispitivanih uzoraka uticaj ima i viskoznost disperzija u trenutku nanošenja na papir. Uočava se da uzorak sa 2 %-ntnom disperzijom ima najbolji i Mulen i CMT, pa je moguće da je to posledica njegove viskoznosti koja je bliska viskoznosti disperzije čistog skroba a koja omogućava dublje prodiranje kroz papir i ojačavanje kroz čitavu zapreminu papira. Međutim, kod otpornosti na pritisak visoku vrednost ima i uzorak sa 8 % -ntnom disperzijom, iako ima veću viskoznost. Moguće je da zbog veće viskoznosti disperzija nije prodrla kroz papir nego se najveći deo zadržao na površini papira što je uslovalo veću vrednost otpornosti na pritisak.

Nakon laboratorijskih ispitivanja i uočenih poboljšanja mehaničkih svojstava papira nanošenjem disperzije skroba sa nanočestičnim sepioilitom, pristupilo se industrijskoj probi u Fabrici Hartije Beograd. Tankovi dispergovanog sepiolita (8 % -ntna disperzija) su dopremljeni u FHB. Sepiolit iz tankova je dodat u reaktor za kuvanje skroba odakle je dobijena disperzija

skroba i sepiolita transportovana do lajm-prese gde je nanešena na papir. Papir koji je izlazio iz proizvodnje bio je Fluting gramature 105 g/m². Količina disperzije sepiolita i skroba je bila dovoljna za 1 h nanošenja na lajm-presi.



Slika 12. Tankovi ultrazvučno dispergovanog sepiolita



Slika 13. Šaržni reaktor (kuvac) za pripremu skroba



Slika 14. Lajm-presa u Fabrici Hartije Beograd



Slika 15. Skener papira u Fabrici Hartije Beograd

Nakon nanošenja disperzije na papir (tambura 14773) izvršena je kontrola kvaliteta dobijenog papira i rezultati su upoređeni sa prethodno izašlom tamburom koja je premazana čistim skrobom. Parametri koji su praćeni su: gramatura, dužina kidanja, CMT, SCT i Mulen test. U Tabeli 1. je dat uporedni prikaz pokazatelja kvaliteta Fluting-a na koji je nanešen čist skrob i Fluting-a na koji je nanešen skrob sa nanočestičnim sepiolitom.

Tabela 1. Uporedni pokazatelji kvaliteta papira

Tambura	Vrsta papira	Gramatura, g/m ²	Kidanje, m	CMT, N	SCT, kN/m	Mulen, kPa
14772	Fluting 105, skrob	105,7	5200	175	1,95	300
14773	Fluting 105, skrob i sepiolit	109,2	5550	185	2,02	310

Iz prikazanih rezultata uočava se da srednja gramatura papira raste sa dodatkom sepiolita što je i očekivano, s obzirom da masa skroba nije redukovana dodatkom sepiolita. Dužina kidanja papira sa skrobom i sepiolitom je povećana ~ 7 % u odnosu na papir sa skrobom. Sa dodatkom sepiolita u disperziju skroba CMT vrednosti su povećane ~ 6 % dok su SCT vrednosti povećane ~ 3,5 %. Vrednost Mulena tj. otpornosti na pucanje je povećana ~ 3,5 %.

Zaključak

Tehničko rešenje koje se odnosi na primenu nanočestičnog sepiolita za poboljšanje mehaničkih svojstava papira proizvedenog u Fabrici Hartije Beograd je uspešno realizovano kroz laboratorijska ispitivanja i industrijsku probu.

U laboratorijskim uslovima praćenjem promene viskoznosti disperzija skroba sa različitim udelom sepiolita utvrđeno je da dodatak sepiolita menja prirodu disperzije od dilatantnog, preko njutnovskog do pseudoplastičnog fluida. Skenirajuća elektronska mikroskopija je pokazala da su sepiolitska nanovlakna homogeno dispergovana na površini papira. Prisustvo sepiolita je uticalo na povećanje gramature papira. Ispitivanjem mehaničkih svojstava uzoraka papira utvrđeno je da se sa povećanjem sadržaja sepiolita u disperziji skroba povećava vrednosti otpornosti na pucanje i otpornosti na pritisak.

U industrijskim uslovima takođe dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava papira što otvara mogućnost primene nanočestičnog sepiolita u proizvodnji ambalažnog papira u Fabrici Hartije Beograd.

Reference

1. S. Jovanović, M. Krgović, D. Ošap, *Hem. Ind.* 61(4) (2007)171.
2. S. Yoon, Y. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*100(2006)1032
3. F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, L. Averous, *Carbohydr. Polym.*80 (2010) 145.
4. K. Brauner, A. Preisinger, *Tschermaks Miner. Petz. Mitt.*, 6 (1956) 120–140.
5. F.L. Kurrle, U.S. Patent 5, 514 (1996) 212.
6. Z. Yan, Q. Liu, Z. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*97(2005)44-50.
7. Y. Zhao, Z. Hu, A.J. Ragauskas, Y. Deng, *Tappi J.* 4(2) (2005)3-7.
8. S. Yoon, Y. Deng, J., *Tappi J.* 5(2006)3-9.
9. S. Y. Yoon, Y. Deng, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46(2007)4883-4890.
10. Y. Zhao, D. Kim, D. White, Y. Deng, T. Patterson, P. Jones, E. Turner, A.J. Ragauskas, *Tappi J.* 7(3) (2008)3-7.
11. Y. Deng, S. Y. Yoon, A.J. Ragauskas, D. White, U.S. Patent 2, 008,087 (2008) 396 A1.
12. M. Laleg, U.S. Patent 2, 005,252 (2005) 629.