

Nyugat-Magyarországi Egyetem - Faipari Mérnöki Kar
Cziráki József Faanyagtudományok- és Technológiák
Doktori Iskola

Papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének
vizsgálata

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS

Írta:

Koltai László

Témavezető:

Dr. Németh Károly DSc.
egyetemi tanár

2009.

Papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata

Értekezés doktori (Ph.D.) fokozat elnyerése érdekében
Nyugat-Magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudományok- és Technológiák Doktori
Iskolája
Rosttechnikai Tudományok Programja

Írta:
Koltai László

Készült a Nyugat-Magyarországi Egyetem Cziráki József Faanyagtudományok- és Technológiák
Doktori Iskola

Rosttechnikai Tudományok programja keretében

Témavezető: **Dr. Németh Károly DSc, egyetemi tanár**
Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
(aláírás)

A jelölt a doktori szigorlaton 92 % -ot ért el,

Sopron, 2008. április 15.

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom (igen /nem)

Első bíráló: (Dr.....) igen /nem
(aláírás)

Második bíráló: (Dr.....) igen /nem
(aláírás)

(Esetleg harmadik bíráló (Dr.....) igen /nem
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el
Sopron, 2009.

.....
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (Ph.D.) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

K I V O N A T

Koltai László:

„Papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata”

c. doktori (Ph.D.) dolgozatából

A cellulóz- és papírgyártás technológiai folyamatai a cellulózrostok felületének eltérő nagyságrendű változását okozzák. A papíripari rostok kolloid szerkezetének és felületi jellegének meghatározása mind technológia, mind környezetvédelmi szempontok alapján is indokolt, hiszen az enyvezés, a töltés és a színezés a rostok felületén valósul meg.

A rostfelület jellegének meghatározására vízközegű, részecske-adszorpciós eljárást, az ún. „hármás módszert” használtam. A vizsgálatok során különböző nagyságú molekulák adszorpcióját, illetve részecskék adhézióját alkalmaztam az eltérő származású és őrlésfokú pamut, búzaszalma és lucfenyő cellulózrostokon. Adszorptívumként metilénkék molekulákat, vas-hidroxid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ szolrészecskéket, és titán-dioxid (TiO_2) részecskéket alkalmaztam. A monorészecskés borítottság kialakításához elvégeztem a vizsgálati paramétereket, mint a pH, adszorpciós idő, és adszorpciós koncentráció optimalizálását, mely eredményeket a Langmuir típusú telítési izotermákkal igazoltam.

A rostfelület jellemzésére, a korábbi kutatásaink során használt fogalomrendszert indokoltnak láttam pontosítani. Az adszorptívumok mérete alapján a molekuláris méretű, metilénkéssel mért felületet neveztem molekuláris nagyságrendű felületnek, a kolloid nagyságú vas-hidroxiddal mért felületet kolloid felületnek, az 500 nm feletti átlagos részecske-átmérőjű titán-dioxiddal mért felület pedig durva felületnek.

A fentiekől megkülönböztettem a rostfelület rendűségének jellemzésére az elsőrendű, másodrendű és harmadrendű felület fogalmakat. Az elsőrendű felület nagysága megegyezik a durva felület nagyságával, a másodrendű felület a kolloid felület és a durva felület különbsége, a harmadrendű felület pedig a molekuláris és kolloid felület különbsége.

Munkám során összefüggést állapítottam meg az azonos származású, de eltérő feltárású cellulózrostok őrlhetősége és fajlagos felületváltozása között, valamint vizsgáltam a rost származásának és feltárási módjának a különböző rendű fajlagos felületértékekre gyakorolt hatását. A hármás módszerrel mért felületi értékekből számított első-, másod-, és harmadrendű felületek és az őrlésfok változás kapcsolatára vonatkozóan megállapítottam, hogy az elsőrendű

felület jellemzően nő az őrlésfokkal, értéke $0,3-4 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, a másodrendű felület jellemzően nő az őrlésfokkal, értéke $2,1-35 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, viszont a harmadrendű felület jellemzően csökken az őrlésfok előrehaladtával, értéke $17-8 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, melynek feltételezhető oka, hogy a molekuláris nagyságrendű rostfelület az őrlés előrehaladtával a kolloid mérettartományban nyílik meg.

A rostanyagokból képzett lapok mechanikai paramétereinek és a rostanyag felületi jellegének változása között megállapítottam, hogy a legszorosabb kapcsolat a titándioxiddal mért, elsőrendű felület, valamint a másodrendű, kolloid nagyságrendű felület és a szakítási mutató között van. A repesztési mutató az első-, és másodrendű felülettel szoros kapcsolatot, a tépési mutató átlagosan alacsony korrelációs értékeket mutat, így csak gyengébb kapcsolatot határozható meg az első és másodrendű felületekkel.

ABSTRACT OF Ph.D. DISSERTATION

LÁSZLÓ KOLTAI:

DETERMINATION OF THE COLLOIDAL STRUCTURE OF PULP FIBRES

The technological processes of the pulp and paper making cause the change of the surface of the cellulose fibres with a different order of magnitude. The determination of the colloidal structure and surface character of pulp fibres is important in papermaking technology and environmental protection as well because the sizing, the filling, and the coloration are influenced by the specific surface of the pulp fibres.

In the experimental part of the thesis it was studied how the sizes of molecular, colloidal and coarse surface areas are dependent on the beating degree of cellulose fibres from different types of and differently cured pulps. For this purpose the adsorbed quantities of particles with different size were measured with molecular size methylene-blue, colloidal size iron-hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) and micronized titanium-hydroxide (TiO_2) which formed saturated monolayers. The specific surface areas of pulp fibres were found to be increased with increasing beating degree, on a typical manner of the different pulp. From the measured surface parameters mentioned above three new different surface types were calculated and nominated as primary-, secondary-, and tertiary surfaces.

The use of the new concept system provides an opportunity to optimise the processes which modify the fibre surface and to optimise the properties of different paper products.

The research of the thesis also includes the study of the connection between the variation of the surface character of the fibres and the mechanical properties of the papers made from the different fibrous materials.

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés.....	9
1.1 A kutatómunka jelentősége	9
1.2 A papírgyártás nemzetközi és hazai helyzete	10
1.3 A kutatómunka tudományos előzményei	11
2. A kutatómunka célja.....	14
3. A kutatómunkához kapcsolódó szakirodalom áttekintése	16
3.1 Papíripari rostanyagok jellemzői	16
3.1.1 A rost szerkezeti felépítése.....	18
3.1.2 A cellulózzrost kolloidkémiai szerkezete	19
3.1.3 A cellulózzrost kémiai és felületi szerkezete.....	21
3.1.4 Főbb jellemzők, fizikai tulajdonságok	23
3.1.5 A cellulózzrost üregrendszere.....	24
3.1.6 A rostok kötési energiája.....	25
3.2 A cellulózzrost felületének értelmezése	26
3.2.1 A felület fogalma	26
3.2.2 Fajlagos felület	27
3.2.3 A cellulózzrost felülete	28
3.2.4 A rostfelület további jellemzői	29
3.3 A felületvizsgálat hagyományos módszerei	30
3.3.1 Mikroszkópos módszerek	31
3.3.2 Optikai módszerek	31
3.3.3 Levegőszűrési és vízgőz adszorpciós módszerek	31
3.3.4 Gázadszorpciós módszerek	32
3.3.5 Folyadék permeabilitási módszer	35
3.3.6 Zsírsvav adszorpció.....	36
3.3.7 Részecske adszorpciós módszerek.....	37
3.4 Vízközegű cellulózzrostok jellemzői.....	39
3.4.1 A víz hatása a cellulózzrostokra	40
3.4.2 A cellulóz és természetes kísérő vegyületeinek hidrofilítasa	41
3.4.3 A cellulózzrost vízszorpciója és duzzadása	42
3.4.5 A rost fajlagos felületének jelentősége a papír szempontjából	44
3.5 A papíripari cellulózzrostok felületét módosító technológiai eljárások	44

3.5.1	Papíripari féltermékek előállításá.....	44
3.5.2	A papíripari rostanyagok őrlése.....	45
3.5.3.	A rostok szárítása a papírgyártás során	47
3.6	A fajlagos felület és a szilárdsági tulajdonságok kapcsolata	48
4.	A vizsgálatok gyakorlati megvalósítása.....	50
4.1.	A kísérlet során alkalmazott eszközök és módszerek	51
4.2	A kísérleti anyagok és előkészítésük.....	56
4.3	A rostanyagok kémiai összetételének vizsgálatai	59
4.4	A különböző rostanyagok őrlése	62
4.4.1	A pamutcellulóz minták őrlésének sajátosságai	64
4.4.2	A búzaszalma cellulózrost minták őrlésének sajátosságai.....	68
4.4.3	A lucfenyő rostcellulóz minta őrlésének sajátosságai.....	71
4.5	A rostanyagokból képzett lapok mechanikai vizsgálatai.....	72
4.5.1	A rostanyagokból képzett lapok mechanikai vizsgálatainak eredményei	73
4.6	A rostanyagok fajlagos felületének meghatározása részecske-adszorpcióval.....	76
4.6.1	A hármas módszer lényege	77
4.6.2	A titán-dioxid adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása.....	80
4.6.4	A vashidroxid adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása.....	82
4.6.5	A metilénkék adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása	83
4.7.	A különböző rendű felületek meghatározása.....	85
5.	A vizsgálatok eredményei és értékelésük.....	87
5.1.	Lúgosan kezelt pamutrost különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében.....	87
5.2	Fehéritett pamutrost különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében	90
5.3	Pamut linter rostanyag különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében.....	92
5.4	Fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében.....	95
5.5	Fehéritett búzaszalma rostanyag különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében.....	97
5.6	Lucfenyő rostcellulóz különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében	99
6.	A vizsgálatok eredményeinek összefoglalása	102

7. A kutatómunka tézisei.....	110
8. A kutatómunkával kapcsolatos fontosabb publikációk.....	112
9. Irodalomjegyzék.....	115
10. Ábrajegyzék.....	120
11. Mellékletek.....	125

1. Bevezetés

A papír elsődleges nyersanyaga a talajt, szén-dioxidot és a napenergiát hasznosító fitomassza, - azaz a növény megfelelő rugalmasságú és szilárdságú anizodimenziós sejtjei, azaz rostjai, - és a másodlagos nyersanyagként tekintett hulladékpapír, - amelynek mennyiségét a papírgyártás során keletkezett, úgynevezett saját selejt,- és a zömében nyomtatott, eltérő választékú lakossági papírhulladék adja. A cellulózgyártás során a növényi szövetekből kémiai és mechanikai eljárásokkal különféle típusú primer, a papírhulladékból pedig különféle rendeltetésű szekunder rostos anyagot állítanak elő. A primer rostos alapanyag előállítás után, - a növényi sejtek eredeti morfológiáját megőrizve, - 0,2-1%-os szárazanyag-tartalmú vizes szuszpenzióban kerül a papírgépre, vagy az alapanyagok nagyobb szállítási igényeinek megfelelően 80-90%-os szárazanyag-tartalomra kiszárított, szabályos 0,5-1 m² nagyságú, 200-2000 g/m² tömegű lapokban, vagy 200-600 kg-os tömbökbe préselve kerül a papírgyárakba (*Lengyel, 1980*).

A papír gyártását a szárított alapanyag és a változó mennyiségű másodlagos nyersanyag dezintegrálásával, vagyis a különféle rostanyagok vízközegű szuszpendálásával kezdik, majd a rostok őrlése után a vizes szuszpenzióból a rostok felületi, és kolloidális tulajdonságait kihasználva, azok nemezelődésével és szárításával alakítják ki a lapszerkezetet. Az így kapott termék fizikai és mechanikai jellemzőit nagyrészt az azt alkotó rostok vegyületeinek molekuláris és kolloidális tulajdonságai határozzák meg (*Kabainé, 1986*).

A papírgyártás számára elsődleges fontosságú a rostok nagy fajlagos felülete, mivel a rostok közötti kötőerők számának növekedésével egyenes arányban áll a papír szilárdsága. A nagy fajlagos felület több rost-rost-kapcsolat és H-kötés kialakulását teszi lehetővé.

1.1 A kutatómunka jelentősége

A különböző célú papíripari termékek megfelelő minősége és tovább-feldolgozhatósága érdekében kiemelt fontosságú a rostanyagok felületi szerkezetének átalakítása, mivel a papír tulajdonságait döntő mértékben a gyártáshoz felhasznált rost- és segédanyagok felületének jellege és tulajdonságai határozzák meg (*Robrsetzer, 1999*). A papírok szilárdságát, rugalmasságát és permeabilitását - az alkalmazott gyártástechnológia mellett - a rostanyag összetétele, és az egyes növényi nyersanyagok feltárási módjai befolyásolják (*Raab, 1993*).

A hagyományos eljárásokkal előállított író-nyomó papíroknál jelentős cél a papír lapszerkezet töltőanyag-tartalmának növelése a felületi és szerkezeti tulajdonságok romlása nélkül. A nagy hamutartalmat eredményező, új töltési és enyvezési eljárások csak a felületi jelenségek jobb megismerése révén érhetők el. A papíripari körvízrendszerben található rostos anyagok,

töltőanyagok és segédanyagok jobb hatásfokú kinyerése szempontjából is fontos a felületi jelenségek ismerete, mivel ezen anyagok jelentős része vizes közegben negatív zéta-potenciállal rendelkezik, így a papírgyárak környezetterhelése csökkenthető. *(Erdélyi, 1988).*

A cellulózgyártás során a feltárási folyamat, a vegyszerpenetráció, a feltárási kémiai reakcióknak lefolyása, a cellulózrost mellől kioldható kísérőanyagok eltávolítása mind felületi változásokat eredményeznek, és ezeknek a kémiai és fizikai folyamatoknak a jellemzői is a rostok heteroporózus felületi jellegétől függenek *(Erdélyi, 1993)*. A papírgyártás során a heterogén összetételű, vízközegű rendszerben ezek a komponensek döntő mértékben hatnak a kialakuló lapszerkezet minőségi jellemzőire. A papíripar számára nagyon fontos ismerni a cellulózrostok felületi kölcsönhatásainak mechanizmusát, a rost és a töltőanyag rendszerek vizes elektrolit közegű adszorpció és adhéziós jelenségeit. A papírgyártás során lejátszódó folyamatok jobb megismeréséhez és optimalizálásához is szükség van a szuszpendálás, illetve az őrlés során bekövetkező változások - a roströvidülés és a fibrilláció mértékének - egzakt fizikai-kémiai módszerekkel történő vizsgálatára. A mechanizmusok pontos megismerését nehezíti, hogy a szuszpenzió heterogén, heterofázisú vizes rendszere mellett jelen vannak a papírgyártás során alkalmazott különböző szerves elektrolitok és szerves polielektrolitok, valamint a cellulóz vízoldható kísérőanyagai.

1.2 A papírgyártás nemzetközi és hazai helyzete

A kutatási téma választását indokolja a papíripar növekvő alapanyagigénye is. A világ papíriparának termelése a XX. század eleji évi 40 millió tonnáról a XXI. század első éveire 300 millió tonna fölé emelkedett. Az összes papír- és kartontermelés mértéke 2006-ban tovább nőtt, 382 milliárd tonnát érve el, ami a 2005. évi kibocsátáshoz viszonyítva 4,3%-os növekedést jelent. A papírtermelés ilyen ütemű növekedését feltételezhetjük a jövőben is, amit számos hazai és nemzetközi beruházás, újabb technológiai és gépészeti megoldások is elősegítenek. *(Koltai, 2008)*

Az iparág jelentőségét tükrözi, hogy 1996-ban mintegy 3,2 millió főt foglalkoztattak a papíriparban. Ennek közel fele a papírgyártás őshazájában, Kínában dolgozott, további egynegyede pedig a két legfejlettebb papírgyártó régióban, Európában (17,2%) és Észak-Amerikában (9,2%). Az Európai Unió iparában a papírgyártás jelentősebb a világgazdaság átlagánál, mert a GDP mintegy 1%-át adja és termelése megközelíti a világtermelés egynegyedét. A cellulóz- és papíripar abban is különleges, hogy szemben más könnyűipari ágazatokkal, a termelői és a gyártási részlegek általában megmaradtak a fejlett országokban. Mind Észak-Amerika, mind az Európai Unió nettó papír-exportőrök, és az előállításához szükséges fát is maguk termesztik *(Fülöp, 1998)*.

A magyarországi papír- és papírtermék gyártás termelésének értéke 2005-ben 222,4 milliárd Ft volt, ami 1,8%-os növekedést jelent az előző évhez képest. A papíripar termelését 2003-ban 3,2%-os növekedés, 2004-ben 3,1%-os csökkenés, 2005-ben 1,8%-os növekedés jellemezte. Összességében a papíripari termelés volumene 2005-ben közel 10%-kal, pontosabban 9,6%-kal haladta meg a 2000. évi szintet, ez harmada az ipar növekedési ütemének (31,6%). A hazai papírgyártás az ipar bruttó hozzáadott értékéhez 2005-ben 1,2%-al járult hozzá. A papíriparban foglalkoztatottak létszámaránya 3,1% volt 2006-ban, mely arány számottevően emelkedett a 2000. évihez képest (*Szentgyörgyvölgyi, 2007*).

A Magyarországon gyártott összes papírmennyiség legnagyobb hányada, közel 43%-a hullámalappapír. Hazánkban több üzemben gyártanak hullámpapírlemezt, ahol dobozokat is nagy mennyiségben állítanak elő, ezen kívül több tucat feldolgozó üzem készít hullámtermékeket vásárolt hullámpapírlemezről. A hullámtermékek termelésének éves mennyisége nemcsak Magyarországon, hanem az Európai Unióban is növekszik. Ennek mértéke országonként igen eltérő. A korábbi évek átlagadatai alapján a magyar termelés 7,5%-os éves növekedése jóval megelőzte az 1,8 %-os uniós átlagot. Fontos tényező az is, hogy a hullámtermék felhasználók között az élelmiszeripar egy-két év alatt 30%-os mértékben megnövekedett igényét jó minőségű és fiziológiailag közömbös papírok elégsék ki.

A magyar papíripar javuló helyzetét a hazai gyártás korszerűsítése és az ország elosztó szerepe indokolja. A fejlődést mutatják az utóbbi idők nagy beruházásai is, melyek közül kiemelkedő a Hamburger Csoportba tartozó Dunapack Zrt. beruházása.

2007. november 9-én tették le az alapkövét Dunaújvárosban annak a korszerű hullámalappapírt gyártó üzemnek, ahol Közép-Európa legnagyobb papírgépe lesz. A beruházás értékét és fontosságát mutatják az 50 milliárd forintos beruházási költségű gép jellemzői: a gép szélessége 7,8 m, a sebessége 1500 m/perc, várható éves termelése pedig 350 ezer tonna. Fontos megemlíteni, hogy a termelés nyersanyaga kizárólag papírhulladék lesz. (*Polyánszky, Szőke, 2008.*)

1.3 A kutatómunka tudományos előzményei

A cellulózrostok kolloid szerkezetének vizsgálata, fajlagos felület értékeik meghatározása régóta foglalkoztatja a nemzetközi és hazai papíripari szakembereket. Rohrsetzer és munkatársainak kezdeti kutatásai alapján (*Rohrsetzer, 1985*) kiderült, hogy a vizsgálatokat célszerű víz közegben végezni, mert szárítás hatására a rost szerkezete, felülete irreverzibilisen megváltozik. A felület irreverzibilis degradációját *Obataya és munkatársai (2002)* is kimutatták különböző faanyagok esetében. A papíripari cellulózrostok felületi tulajdonságainak, fajlagos felületének meghatározását és ezen paraméterek változását tárgyaló publikációk a negyvenes-

ötvenes évektől szerepelnek nagyobb súllyal a nemzetközi és hazai szakirodalomban. *Assaf* és munkatársai (1944) vízgőz-adszorpciós és nitrogén-adszorpciós rostvizsgálatait követően jelent meg *Manson* 1950-ben publikált összefoglaló cikke, amely a rostok fajlagos felületének mérésével és azok alkalmazásával foglalkozik (*Manson, 1950*). Ugyanazon évben jelent meg *Thode* munkája, amely a rostok felületi tulajdonságainak papírgyártásra gyakorolt hatásait elemzi (*Thode, 1950*). *R.W. Emerton* 1955-ös átfogó cikke után *Merchant* (1957) nedves állapotú cellulózok felületvizsgálatait közli. *Vineckaja* 1958-as kutatásai kimutatták, hogy a rostok felülete és az őrlés között mérhető kapcsolat van. *Foix és Nelson* (1975) a rost és a víz kapcsolatát vizsgálta tovább mágneses rezonanciás módszerrel. 1960-ban Magyarországon megjelent *Annus* munkája a rostok fajlagos felületének vizsgálatáról és az újabb megközelítési módokról (*Annus, 1960*).

A Magyar Tudományos Akadémia Szál- és Rosttechnológiai Bizottságának megbízásából a Kémiai Albizottság 1974-ben a szál- és rostrendszerek aktív felületének mérését határozta el, és e felület különböző technológiai folyamatokban betöltött szerepét vizsgálta. Ezt követően számos kutatás kezdődött a papíripari rostanyagok felületi tulajdonságainak vizsgálatára. A kutatások meghatározó iránya kezdetben a rost felületének módosítása ojtásos kopolimerizációval (*Borbélyné, 2004*), valamint a felület módosítása az elektrokinetikai potenciál (zéta-potenciál) változásával volt (*Erdélyi, 1997*). A fajlagos felületet meghatározó módszerek az előbbi két téma során alkalmazott kiegészítő vizsgálatok között szerepeltek.

A magyarországi gyakorlati kutatások területén Erdélyi József, Rohrsetzer Sándor és Annus Sándor kutatásai és publikációi váltak irányadóvá.

A metilénkék adszorpciós vizsgálatok alkalmazhatóságát elemző, számos nemzetközi és hazai publikáció közül *Keanprasit* és munkatársai 1998-ban közölt cikkét említhetjük, aki különböző fajta pamutcellulózok fajlagos felületét vizsgálta, mivel korábbi pamutcellulóz vizsgálataink során mi is hasonló megállapításokra jutottunk az öröletlen rost metilénkék vizsgálatánál (*Koltai, 1997*).

A Budapesti Műszaki Főiskolán folyó többéves kutatásunk – e kutatást érintő – eredményeit és megállapításait a hazai lektorált folyóiratok közül a Papíripar, a Magyar Kémiai Folyóirat, valamint az Anyagvizsgálók Lapja oldalain közöltük.

A doktori témaválasztásom szempontjából meghatározó volt az a kutatássorozat, amelyet korábban e témában végeztünk. „A víztartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával, illetve adhéziójával” címen Erdélyi József vezetésével 1995-től folyt kutatás a Könnyűipari Műszaki Főiskola Papíripari Tanszékének, az ELTE Kolloidkémiai és Kolloidtechnológiai tanszékének, valamint a BME Kémiai Fizika Tanszékének együttműködésével. A kutatás OTKA : T 026012

számon szerepelt. Kutatómunkámat elsősorban a metilénkék adszorpciós vizsgálatok, a lapképzés és a mechanikai vizsgálatok, valamint a titándioxidos és vashidroxidos adszorpció előkészítő vizsgálatain terén végeztem.

A PhD-témához kapcsolódó korábbi felületvizsgálataimból készítettem a főiskolai szakdolgozatomat is, amely pamutcellulózok metilénkék fajlagos felületének méréséről szólt, majd az egyetemi diplomamunkámban lucfenyő cellulózok felületi és mechanikai paramétereinek összehasonlító vizsgálatát ismertettem.

Végezetül szeretném megköszönni Dr. Németh Károly professzor úrnak, Dr. Endrédi Ildikó professzor asszonynak és Borbély Endréné Dr. professzor asszonynak a dolgozat elkészítéséhez nyújtott segítségüket és támogatásukat.

Köszönettel tartzom Majsai Károly adjunktus úrnak, Baksay Miklósné docens asszonynak, és Dr. Borbély Ákos docens úrnak szakmai segítségükért, valamint édesanyámnak, Koltai Lászlónénak és Tiefbrunner Anna adjunktus asszonynak, akik fáradhatatlanul javították a dolgozat kéziratának hibáit.

Hálával gondolok tanáraimra, Dr. Erdélyi József professzor úrra és Dr. Rohrsetzer Sándor professzor úrra, akik doktori témám megválasztásánál és elindításánál közreműködtek.

2. A kutatómunka célja

A kutatási munka célja az elméleti kolloidkémiai megfontolások alapján korábban kidolgozott, úgynevezett „három módszer” kísérleti eljárás továbbfejlesztése, a vizsgálati paraméterek optimalizálása, eredményeinek összehasonlítása és ipari alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata.

A doktori munkához különböző eredetű és eltérő feltárási módszerrel előállított, eltérő őrlésfokú papíripari rostanyagok különböző rendű adszorpciós és adhézios fajlagos felületét határozzuk meg metilénkék színezék, vas/III/-hidroxid, és titán-dioxid alkalmazásával.

A kutatás további célja annak megállapítása, hogy a rostok általunk mért felületi tulajdonságai hogyan változnak őrlés hatására. Továbbá kérdés, hogy kimutatható-e a fajlagos felület és a szilárdsági tulajdonságok szignifikáns kapcsolata. Meghatározható-e egzakt függvénykapcsolat az őrlésfok és az őrlésidő között, az őrlésfok és a lapok szilárdsági paramétere között, valamint az őrlésfok és a fajlagos felület között. Vizsgálom továbbá a videomikroszkóp alkalmazhatóságát az őrlési folyamatok jellemzésére.

A kutatási célok megvalósítása érdekében a következő konkrét kutatási feladatokat határoztuk meg.

1. A három módszer alkalmazhatóságának vizsgálata különböző származású búzaszalma, pamut és lucfenyő rostanyagokon.
2. Annak megállapítása, hogy van-e a rostok származásának és előállításának, továbbá fehéritésének a három módszerrel kimutatható hatása a különböző felületi értékekre?
3. Milyen mértékben hat az őrlés a rostok különböző rendű felületeire, kimutatható-e valamilyen kapcsolat az őrlésfok növekedése és valamelyik felületérték növekedése között?
4. Van-e különbség az egyes cellulózzrost mintáknál a különböző rendű felületek aránya között?
5. A különböző rendű felületértékek és a mechanikai paraméterek kapcsolatának vizsgálata.

A kutatási célok alapján - a vizsgálatok tervezésekor - az alábbi hipotéziseket állítottam fel.

1. A növényi nyersanyagok erőteljesebb feltárása és fehéritése a felület növekedését eredményezi a molekuláris, a kolloid és a durva rendű felületek esetében.

2. Az eltérő származású és feltárású rostanyagok különböző rendű felületei között különbséget lehet kimutatni.
3. Az őrlés a különböző rendű felületek növekedését eredményezi, vagyis az őrlésfok és a felületértékek között kapcsolat mutatható ki.
4. Az eltérő származású és őrlésfokú rostanyagok különböző rendű felületei között különbséget lehet kimutatni.
5. Az őrlés hatására bekövetkező felületnövekedés és a kezdeti felületérték között összefüggést lehet kimutatni.
6. A különböző rendű felületek változása és az összfelület változása között kapcsolat határozható meg.
7. A rost különböző rendű felületei és a rostanyagokból képzett lapok mechanikai paramétereit között kapcsolatot lehet kimutatni.
8. Feltételezhető, hogy a mechanikai paraméterekkel jellemezhető rost-rost kapcsolat a molekuláris rendű felület változásával korrelál.

Doktori értekezésem kísérleti részében elsősorban a fenti hipotézisek helytállóságát vizsgálom.

3. A kutatómunkához kapcsolódó szakirodalom áttekintése

A kutatást érintő legfontosabb elméleti megfontolások elsősorban a papíripari rostanyagok előállítására és jellemző kolloidkémiai- és felületi tulajdonságaira vonatkoznak. A papírgyártás folyamatának rövid ismertetése - különösen a rostanyagok őrlését és a lapok szárítását illetően - elengedhetetlen a vizsgálatok megértése szempontjából. A cellulózzrostok felületének jellemzése és a belőlük készített lapok mechanikai paramétereinek meghatározására vonatkozó legfontosabb módszereket szintén ismertetem a fejezetben.

3.1 Papíripari rostanyagok jellemzői

A növények életfolyamatában képződő sejtek jelentős része - rost megjelöléssel - számos iparág (papír-, textil-, ffeldolgozó-ipar) tevékenységében nyersanyagként hasznosul (*Víg, 2008*).

Bár az üzemi gyakorlat gyakran helytelenül, szinonimaként használja a két kifejezést, az egyértelműség érdekében fontos megkülönböztetni egymástól a kémiai értelmezésű cellulózt, a növénytani értelemben vett sejtet és az ipari gyakorlatban elfogadott cellulózzrostot, vagyis az anizodimenziós jellegű rostokat és az izodimenziós kísérősejteket, továbbá a rostanyag kifejezéseket. A megkülönböztetést *Annus* összefoglaló tanulmánya (*1990*), valamint *Raab* és munkatársainak átfogó munkája (*1976*) alapján közlöm.

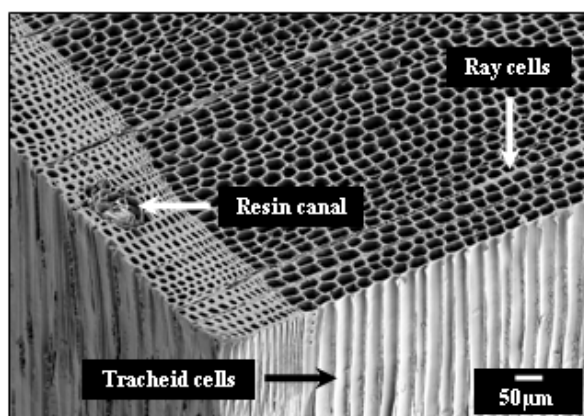
Cellulózzrostnak nevezzük a természetes úton, növényi sejt-ként képződött, közel hengeres alakú anyagi részecskét. Milliméteres nagyságrendű hossza átmérőjéhez viszonyítva nagy, legalább 10:1, előnyösen 100:1. A rostfal réteges szerkezetű. Az egyes rétegeket főleg hosszirányban orientált fibrillák alkotják, amelyek cellulóz láncmolekulák társulásával jönnek létre, nagyobb részben rendezett, kristályos szerkezettel.

A rostanyag az ipari gyártásfolyamatban mechanikai rostosítással, illetve kémiai feltárással, továbbá a kettő együttes alkalmazásával, tehát kemo-mechanikai hatással előállított cellulózzalapú - egyedi rostokat, illetve rostkötegeket, esetleg törmelékrostot, valamint kísérősejteket tartalmazó, lapképzésre alkalmas - anyagrészecskék halmaza, tekintet nélkül kémiai összetételére, lignintartalmára.

Az iparilag hasznosítható sejtek többnyire a fatestben, a növényi szárban, a hánrcsészben található, illetve a növény terméseként jelentkeznek. A növényi sejtek cellulózzból felépült fala a hasznosíthatóság alapja.

A cellulózzrostokról, ipari rostanyagokról meglehetősen terjedelmes ismeretanyag áll rendelkezésre. A fejezet további részében a papíripari szempontok figyelembevételével kerülnek ismertetésre a legfontosabb elméleti alapok.

A papír elsődleges nyersanyaga tehát a növényi eredetű rost. Ezek a növényi sejtek főleg tracheidák, melyek a fákban levő növényi szövet zömét alkotják. A megnyúlt alakú sejtek durván párhuzamos, csőszerű elrendezésben a fa növekedési irányába rendeződve helyezkednek el (1. ábra). A sejtek átlagos térbeli kiterjedése és egyéb fizikai jellemzői igen változóak, puhafák esetén a sejthosszúság 3-tól 4 milliméterig terjed, 30-50 mikrométeres átmérővel, és 2-5 mikrométeres falvastagsággal (2. ábra). A keményfarostok általában sokkal rövidebbek, 1-2 milliméter hosszúak, 10-40 mikrométeres átmérővel és 1-4 mikrométeres falvastagsággal. (Kovács, 1979)

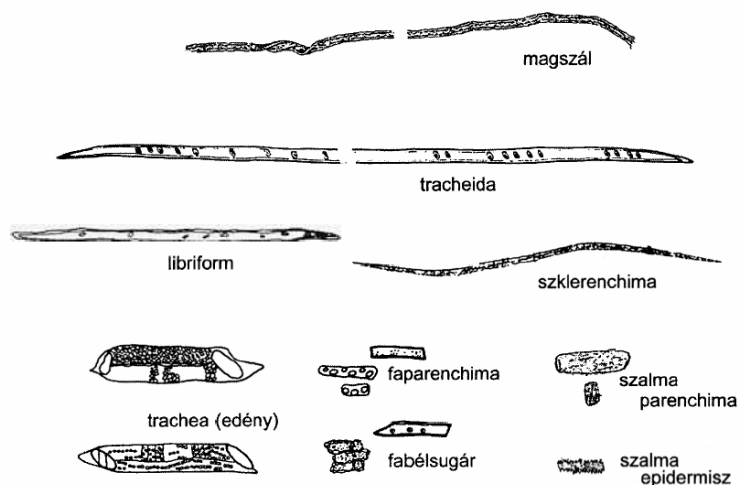


1. ábra A faanyagban lévő tracheidák elektronmikroszkópos felvételén

A rost alakja és hajlékonysága következtében alkalmas kuszálódásra, így vizes szuszpenzióból összefüggő papírlap képezhető. A papír szerkezetét adó összekuszált rostok egyrészt mechanikailag nemezelődéssel kapcsolódnak egymáshoz, másrészt a különböző sejtek között másodlagos kémiai kapcsolatok, úgynevezett hidrogénkötések alakulnak ki. Nemezelődésre hosszú, megnyúlt sejtek (rostok) alkalmasak. A másodlagos kapcsolatokat a sejtfa nagy részét alkotó cellulózok hidroxil-csoportjai teszik lehetővé. Papírgyártási rostanyagként elsősorban olyan növényi részek használhatók fel, amelyek nagyrészt rostsejtekből, kémiai összetételüket tekintve pedig, főleg cellulózból állnak. A papíripar a rost-nyersanyagokon kívül adalékanyagként számos, nem rostszerkezetű segédanyagot is felhasznál. A növényi sejt legfontosabb kémiai összetevője a cellulóz, a $(C_6H_{10}O_5)_n$ tapasztalati képletű szénhidrát. A cellulóz lánc alakú makromolekula, amely több száz, vagy több ezer egyforma alapegységből, úgynevezett cellobióz egységből áll.

A növényi sejtfa másik lényeges alkotója a lignin. A lignin a növények inkrusztáló anyaga, főleg, vagy teljesen fenilpropilén vegyületekből áll, és a metoxi-csoportok legnagyobb részének hordozója. A lignin kedvezőtlenül befolyásolja a rostok mechanikai és fizikai tulajdonságait,

merevvé teszi azokat. Ez az a legfontosabb összetevő, amelyet a feltárás alkalmával - kémiai behatással - el kell távolítani (Vámos, 1980).



2. ábra

Cellulózrostok és kásérősejtek alakjának és arányainak sematikus ábrázolása

3.1.1 A rost szerkezeti felépítése

A növények különböző élettani feladatokat ellátó szövetekből állnak. A több évig élő növények, így a fák is, idősebb korukra másodlagos szöveteket hoznak létre. Ezek olyan rétegek, amelyek a korábban létrejött elsődleges szöveteket pótolják, és főleg ezek adják a papírgyártás számára legfontosabb rostokat. Mint már említettük, a papírgyártás szempontjából a növényi sejt alakja és mérete a meghatározó (1. táblázat). A sejtek alakjuk szerint két nagy csoportra oszthatók: hosszúkás alakú, megnyúlt, hegyes végű, és minden irányban közel azonos méretű sejt típusokra.

A rost származása	Pamutrost	Fenyőfa	Lombos fa	Búzaszalma
Átlagos rosttartalom (V%)	100	95	60	52
Rosthosszúság (µm)	20	3,5	1,1	1,1
Rostszélesség (µm)	25	35	22	15
Rostfal-vastagság (µm)	2	8	3	3

1. táblázat

Cellulózrostok morfológiai jellemzői

A cellulózrost-szerkezet alapvetően rostfalból és rostüregből (lumen) áll. A rostfal réteges szerkezetű. A különböző növényekben a rostok fala 2-8 µm vastagságú. Megkülönböztethető - kívülről befelé haladva - a primerfal, ezt követően a szekunderfal külső, majd középső, végül a belső rétege. Ez utóbbit nevezik még terciérfalnak is. A rostfal rétegei fibrillákból állnak. A

különböző eredetű rostok szerkezeti egységeiben a kémiai összetétel változó. A három fő vegyület, vegyületcsoport, nevezetesen a cellulóz, a poliózok és a lignin elhelyezkedése és aránya eltérő. Az eredetileg is ligninmentes pamutrost, illetve a pamut-linterrost döntően cellulózból áll, csak a primerfal tartalmaz poliózt és pektint. A fás (lignin tartalmú) növények rostjaiban (tracheida-, libriform-, szklerenchíma-rost), a szekunderfalban kb. 70% cellulóz és 15-20% polióz, ill. 10-15% lignin található. A primer fal döntően poliózokat, ill. lignint tartalmaz (Németh, 1997).

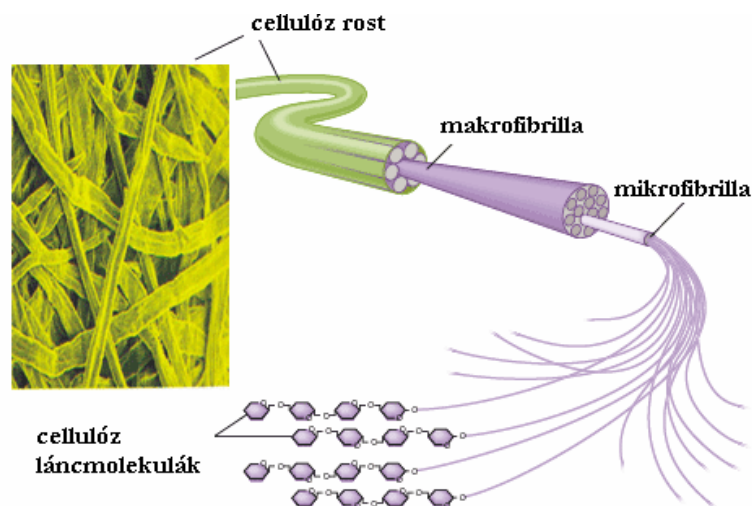
3.1.2 A cellulózrost kolloidkémiai szerkezete

A cellulózrost szerkezetét a kémiai feltárás után az őrlés időtartamával, az őrlőberendezés típusával, esetleges vízelvonással és segédanyagok adagolásával változtathatjuk. A fenti műveletek hatására különböző nagyságú diszkontinuitásokat tartalmazó rendszer keletkezik. Eltekintve a visszamaradt anyagoktól, mint a lignin, pektin és a viaszok, a cellulózrost diszkontinuitásait meghatározzák az eltérő mértékű kristályos és amorf tartományok, valamint a cellulózrost elemei közötti hézagok, kapillárisok alakjai és méreteloszlásuk (Carrasco, Mutje, Pelach, 1996). Tudva, hogy a fenti diszkontinuitások jelentős hányada a kolloid mérettartományba (5-500 nm) esik, joggal beszélhetünk a cellulózrost kolloid szerkezetéről. E szerkezetnek nagy szerepe van a kívánt papírtulajdonságok kialakításában, ezért fontos a rost szerkezetét leíró elméletek ismerete.

A cellulózláncok elrendeződésére vonatkozó első "micella elmélet"-et Nagelli dolgozta ki 1877-ben. A natív cellulóz elemi cellájának, a micellának jellemző adatait röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján Meyer és Misch írta le 1937-ben. A szerkezettel kapcsolatos, az elemi fibrillák elrendeződésére vonatkozó, még nem teljesen bizonyított újabb elgondolást Fengel adta közre 1970-ben.

A cellulózrostok szubmikroszkópos szerkezetét, fibrilláris elrendeződését Molnár összegzése szerint (2000) a következők jellemzik. A sejtfal egyes rétegei fibrillákból épülnek fel. A sejtfal vázát a kristályos szerkezetű cellulóz láncmolekulák, vagy cellulóz makromolekulák adják, melyek párhuzamos elrendeződéssel elemi fibrillákat, un. nanofibrillákat alkotnak (3. ábra).

Az elemi fibrillák kötegei mikrofibrillákat, az utóbbiak kötegei pedig makrofibrillákat építenek fel. Az elemi fibrillát az egymással párhuzamosan futó 40-100 db molekula alkotja. Egy-egy elemi fibrilla hossza mentén a hosszabb kristályos micellák, és a rövidebb amorf részek rendszerint 4-6-szor váltakoznak. A mikrofibrillák az elemi fibrillák kötegelődésével jönnek létre. A mikrofibrillák szerkezetén belül az elemi fibrillák, a micellák között intermicelláris üregek találhatóak.

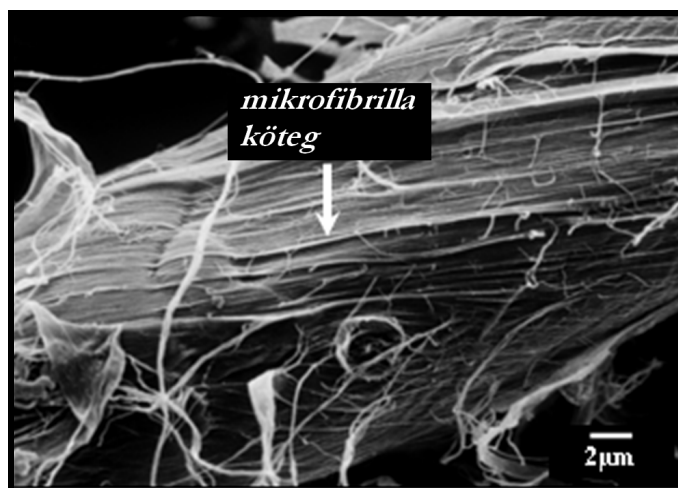


3. ábra

A cellulózrost videomikroszkópos felvétele és ultraszerkezetének sematikus ábrázolása

Az irodalmi adatok alapján (Molnár, 2000) (Németh, 1997) a különböző eredetű cellulóz rostok fibrilla átmérőjének méretei eltérőek, azonosság a legkisebb egységnek tekintett elemi fibrillákra (3,5 nm) vonatkozóan állapítható meg, mely érték a koloid tartomány alsó határára helyezhető. A fibrillaméreték különbözőségéből adódóan a rostfal belső, üreges szerkezete is eltérést mutat. A cellulózrost diszkontinuitásait a különböző mértékben rendezett, kristályos és kevésbé rendezett, amorf tartományok mennyisége és mérete, a mikrofibrillák és makrofibrillák halmozódási módja, a cellulóz-elemek közötti üregek és kapillárisok alakja, valamint méreteloszlásai adják. Az elemi fibrillák közötti 1 nm nagyságrendű hézagok, úgynevezett intermicelláris üregek vannak. A mikrofibrillák között azonban kb. 10 nm szélességű terek alakulnak ki.

A mikrofibrillák szövődéke alkotja a különböző lamellákat, a már említett sejtfalrétegeket. Az elsődleges (primer) sejtfal váza a mikrofibrillák rendezetlen szövődéke, amelyek pektinbe, hemicellulózba és ligninbe ágyazódnak. A másodlagos (szekunder) sejtfal vékony külső és belső, (sejtüreg felőli) rétegében a mikrofibrillák szabálytalanul helyezkednek el. A sejtfal alapvető tömegét alkotó közbenső rétegben a mikrofibrilla kötegek (4. ábra), azaz a fibrillák enyhén spirálisan, egymással párhuzamosan futnak. A vastagabb közbenső réteg is lamellált szerkezetű, és a lamellák között szintén eltérések mutatkoznak a fibrillák lefutási irányában.

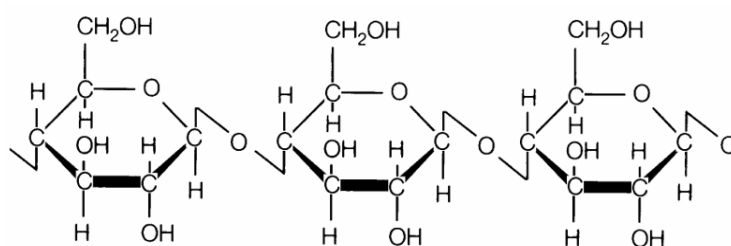


4. ábra

A cellulózrost mikrofibrilláinak elektronmikroszkópos képe

3.1.3 A cellulózrost kémiai és felületi szerkezete

A növényi rost leglényegesebb kémiai összetevői a cellulóz, a hemicellulóz és a lignin. Az alkotók közül papíripari szempontból a cellulóz a legfontosabb, amelynek mennyiségi részaránya a fákból 40-50% közé tehető. A tiszta cellulóz 44%-a szén, 39,39%-a oxigén és 6,17%-a hidrogén. *Németh* összegzése alapján (1997) a cellulózmolekula egyenesláncú polimermolekula, amely β -D-glükózból áll. Az alapegységek két glükózból β -1,4-es glikozidos kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A glükóz egységek egy oxigén atomon keresztül kapcsolódva cellobióz molekulát képeznek, ez lényegében a cellulóz monomer egysége. A cellulóz szerkezeti felépítését az 5. ábra mutatja.



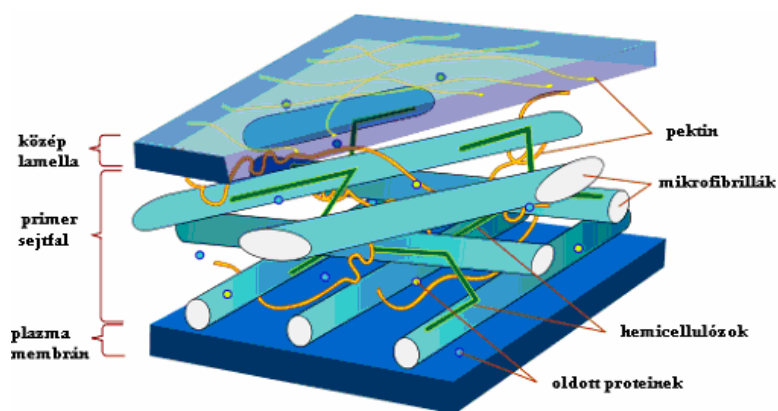
5. ábra

A Cellulóz szerkezeti felépítése

A cellobiózból további β -1,4-es glikozidos kötésekkel képződik a hosszúláncú cellulóz molekula. A cellobióz egységek között intramolekuláris H-kötések jönnek létre, míg a molekulalánccokat intermolekuláris H-kötések tartják össze. Az így képződött síkokat, nagyobb térszerkezeti egységeket van der Waals erők kapcsolják össze. A cellulózláncok összekapcsolódásával jönnek létre a mikrofibrillák. Egy mikrofibrillában 100-as nagyságrendű

cellulóz molekula található. Minden cellulózláncban megkülönböztethető egy redukáló és egy nem-redukáló vég. A cellulózláncokat a β -D-glükóz molekulákat összekapcsoló oxigénhídnál, azaz az 1-4 glikozidos kötésnél bontva a C(1) –es szénatommal végződő láncrészlet lesz a redukáló végű lánc, amely könnyen lép kémiai reakcióba. A kötés felszakítása után a másik láncfél végén, a nem-redukáló végen a C(4)-es szénatom helyezkedik el, ennek reaktivitása messze elmarad a redukáló vég reaktivásától, és a kémiai reakciók során változatlan formában marad a rendszerben.

Mint azt *Benkő és Réczey* is megjegyzi (2008), a természetben található növényi sejtfalakat alkotó cellulóz nem egységes anyag. Összetétele és polimerizációs foka alapján is csoportosítható. A faanyagban, a fafajtól függően 20-35%-os mennyiségben található poliszacharid részt a cellulózhoz való hasonlósága miatt először hemicellulózoknak (6. ábra), később a kémiai összetétel egyértelmű tisztázása után polióz résznek nevezték el. A poliózok képviselik a szerkezeti átmenetet a kristályos cellulóz és az amorf lignin között. A fizikai-kémiai átmenetet csak többféle alapegységből felépülő, összetettebb szerkezetű vegyület tudja biztosítani. A poliózok ezt a feladatot a többféle alapegységből képződő nagymérvű molekuláris polidiszperzitásukkal, elágazó láncú szerkezetükkel, és a cellulóznál rövidebb láncú molekulákkal tudják biztosítani.



6. ábra
Hemicellulózok helyzete a rostfalban

Az egyes cellulózfrakciókat a papíripari gyakorlatban összetételük és polimerizációs fokuk alapján csoportosítják.

Az alfacellulóz kémiailag nem egységes anyagot jelent, polimerizációs foka a 200-at meghaladja. A glükóz alapmolekula mellett egyéb öt és hat szénatomos molekulák is alkotják, így polimerizátumai állhatnak glükózból vagy más hexóz vagy pentóz egységekből, mint például a mannóz, galaktóz, xilóz, d- és l-arabinóz, vagy a glükuronsav és a galakturonsav. Az alfacellulóz alkotja a növényi rostok vázát képező cellozán jelentős részét. Gyakran tartalmaz kisebb

polimerizációs fokú poliszacharid frakciókat is, ezeket béta- és gammacellulóznak nevezik. Az alfacellulóz meghatározásakor ezek a frakciók kioldódnak.

Hemicellulóznak nevezik – a görög „hemi” azaz „fél” kifejezés alapján – azt a többfajta szénhidrát egységből felépülő, elágazó láncú, könnyen hidrolizálható faanyagkomponenst, mely lúgokban oldható (Németh, 1997). A cellulóz és a hemicellulóz frakció a polimerizációs fok meghatározása alapján nem választható el egymástól éles határral, így elkülönítve is tartalmaznak valamennyit a másik poliszacharid frakcióból.

A hemicellulózok aldehid és hidroxil csoportjaik révén könnyen oxidálhatóak, melynek során a folyamat végeredménye széndioxid (Gáspár, Réczey, 2007).

A harmadik nagy frakció a holocellulóz, mely gyűjtőnév alá a cellulóz és hemicellulóz csoportokba tartozó szénhidrát-poliózoikat sorolják. Ez a frakció a technikai cellulózból gyenge vegyszeres kezelés után marad vissza.

A rostok nyomószilárdságát a lignin, húzószilárdságát pedig a cellulóz adja. A féltermékgyártás – mint a bevezetőben említettük - elsősorban a lignin kioldását célozza. Molnár (2000) definíciója szerint a lignin az az anyag, amely visszamarad, ha a fából, vagy más növényből minden oldható részt, mint a tannint, gyantát, zsírokat eltávolítanak, és valamennyi szénhidrátot (cellulózt és hemicellulózt) erős ásványi savakkal oldható cukrokká hidrolizálnak. A lignin alapvetően abban különbözik a cellulóztól és poliózoktól, hogy aromás gyűrűkből álló vegyület. Tehát a lignin másképpen reagál mint a cellulóz, így könnyen oxidálható, klórozható, ezt a tulajdonságát a cellulóz fehérítésekor hasznosítják. Egyes vegyületek, pl. a $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, NaHSO_3 vagy a NaOH oldatai a cellulózt bizonyos körülmények között nem támadják meg, a lignint viszont lebontják és oldatba viszik. A természetes lignin erősen térhálós polimer, szabálytalan amorf szerkezettel, nagy molekulatömeggel. Elemi összetétele a fafajtól függően kissé változó, a széntartalma 58-64%, hidrogéntartalma 6,1-6,5% az oxigéntartalma 29-35% közötti.

Karlson és Westmark (1996) vizsgálataik során szulfátcellulózokban lévő lignin és cellulóz tartalom, valamint a rosthosszúság közötti kapcsolatot tekintve megállapították, hogy pozitív korreláció mutatható ki a vizsgált paraméterek között.

3.1.4 Főbb jellemzők, fizikai tulajdonságok

A cellulózzrostok - kémiai összetételén és réteges, fibrillás szerkezetén túlmenően, ipari szempontból legfontosabb jellemzői: a méret, vagyis a hosszúság, hosszúságeloszlás, szélesség, illetve átmérő, falvastagság. Lele Kajaani FS 100 típusú műszeres vizsgálatai szerint (Lele, 2003) megállapította, hogy a különböző típusú rostanyagok közül - a lignintartalom csökkentésével- a rosthosszúság nő a lucfenyőből előállított rostanyagoknál, míg a nemesnyárból készületeknél nincs

jelentős változás. A feltárást, vagyis a lignineltávolítás előrehaladtát különböző lefutású hosszúság-eloszlásgörbék jellemzik.

További lényeges tulajdonságok még a fajlagos felület-nagyság, a szilárdság, a hajlékonyság, merevség, a felületi energia, a felületi elektromos potenciál, a kötődő-képesség, kötési erősség, a vízvisszatartás és a víztelenedés. A tényezők meghatározásánál fontos figyelembe venni a vizes és száraz, kollapszált állapot közötti különbségeket. A cellulózzrost, illetve rostanyag jellemző tulajdonságai közül meg kell említeni a duzzadási-, fibrillálódási-, diszpergálódási, adszorbeálási, adherálási, flokkulálódási képességet, valamint az elektromos szigetelés, a fényelnyelést, és a fényvisszaverést (*Kagan, Klíger, 1965*).

A lappá formált rostok elsődleges jellemzői között kiemelhető a négyzetmétertömeg, a vastagság, a lapsűrűség, azaz térfogattömeg, az adott őrlésfokon mért szakító-, repesztő-, tépő- és hajtogatási szilárdság, a szakítónyúlás, a merevség-nedvesíthetőség, a vízfelszívó- és vízfelvevőképesség, a porozitás, a légáteresztés, simaság, valamint az optikai jellemzők, a fehérség, az opacitás, és a fényesség (*Annus, 2000a*).

3.1.5 A cellulózzrost üregrendszere

A rostszerkezet részeit képezik a rostban található üregek is. A tisztán cellulózmolekulákból felépített rost is összetett szerkezetű, még inkább az, ha a cellulózt kísérő inkrusztáló anyagok, mint a poliózok, lignin, fenyőgyanta, viasz, stb. is jelen vannak. A cellulóz polimolekuláris, egyben polikristályos aggregátum, így különböző méretű szerkezeti egységek vannak jelen, amelyek halmozódási módja adja a rost tulajdonságait. A cellulózmolekulák párhuzamos rendeződése nem tökéletes. Az építő elemek - a molekuláktól kezdve - nem azonos hosszúságúak. Az elemek között így hézagok, a fibrilláris szerkezetben rendezetlen, amorf tartományok vannak. Ezen szerkezetben levő elemek, diszkontinuitások az 5-1000 nm mérettartományba esnek (*Annus, Borsa, Hernádi, 1999*). A diszkontinuitások által létrehozott üregek mennyisége és mérete fontos tényező a rosttulajdonság alakulásában. A cellulózzrostban rendezett és rendezetlen, azaz kristályos és amorf részeket, továbbá intermicelláris mikro- és interfibrilláris makro üregeket, tereket különböztethetünk meg. A cellulózzrost rendezett részekből álló szerkezetét, a kristályosság - többek között röntgendiffrakcióval mért - %-ban kifejezett értékével jellemzik. Más megközelítésben a rendezettséget a hozzáférhetőség értékével fejezik ki, amely adott reagens által (atom, molekula) elérhető belső térfogatot jelent, 1-es értékűnek a teljesen rendezett állapotot tekintve.

Annus és munkatársai pamut- és fenyő vizsgálatai alapján megállapították (*Annus, Borsa, Hernádi, 1999*), hogy a cellulóz a pamutrostban 70-75%-ban, fenyőfarostban 58-63%-ban

kristályos állapotban foglal helyet. A cellulóz - hozzáférhetőséggel meghatározott - rendezettsége pamutrostban, vízgőz-adszorpcióval 0,58, jód-szorpcióval 0,87. Ugyanez fenyőfarosra 0,60 és 0,85 értékű.

Cellulózrostokkal kapcsolatban célszerű megkülönböztetni 1 db rost összes üregét: a rostüregét (lumen) - a pórusokat (gömb, közel gömb, lencse alakú üregek) - kapillárisokat (vékony, hosszúkás nyílások, csövek). Üreges helyek kialakulására (a rostüregen kívül) a rostot alkotó elemek érintkezési felületein, illetve a folytonosság hiányaként a fibrillák és rostfal-rétegek között van lehetőség. *Hernádi* kutatásai alapján megállapította (*Hernádi, 2003*), hogy a csak cellulózból álló cellulózrost sűrűsége $1,52 \text{ g/cm}^3$, fajlagos térfogata $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$. A lucfenyő fás rostjának (28% lignin-, 24% polióztartalommal) sűrűsége $1,12 \text{ g/cm}^3$, fajlagos térfogata $2,2 \text{ cm}^3/\text{g}$. Elfogadva, hogy 1g rostanyagban a fenyőfarostok száma 1-2 millió darab, a lombosfa rostok száma 5-6 millió darab, és a búzaszalma-rostok száma 8-10 millió darab, következtethető, hogy 1 db rost tömege az előbbi sorrendben: 1; 0,5 és 0,111 g. 1 db 3 mm hosszú, 0,04 mm átmérőjű, csak cellulózból álló, közel henger alakú "mértni rost" külső felülete: $0,38 \text{ mm}^2$, térfogata: $0,0038 \text{ mm}^3$. Elfogadva, hogy a rost térfogatának 67%-át foglalja el anyag, így a ki nem töltött tér összes ürege: 33%. A rost összes üregéből megközelítően 20% a rost belső ürege (lumen), és 13% a rostfalban helyet foglaló pórusok és kapillárisok térfogata. A rostfal üregtérfogatát - higanyos poroziméterrel - pórustérfogatként meghatározva pamutrostra $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$, ligninmentesített lucfenyőrostra $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ fajlagos érték adódik.

3.1.6 A rostok kötési energiája

Ismert, hogy az atomok, illetve molekulák közötti kapcsolódás, kötődés erősségét a kJ/mol értékben kifejezett kötési energiával jellemzik (*Ouellette, 1988*). Megkülönböztetik a 200-800 kJ/mol értékű kovalens, illetve a 60-80 kJ/mol értékű ionos kötést, összefoglaló megnevezéssel a kémiai kötést. Megkülönböztetik továbbá a 20-30 kJ/mol erősségű hidrogénkötést. A kötéserősség szerinti harmadik csoportot a van der Waals erővel létrejött, kb. 4 kJ/mol erősségű kötések alkotják. A cellulózmolekulán belüli (intramolekuláris) C-C kötések energiatartalma 360 kJ/mol , a C-H kötéseké 400 kJ/mol , a C-O kötéseké 280 kJ/mol . Elméleti megfontolásból, számításból következtethetően a cellulózmolekula C-C kötésű szilárdsága jóval meghaladja az acél húzószilárdságát. A cellulózrost felépítésében, az oldalirányú kapcsolódásokban részben van der Waals erők, de főképpen a 28 kJ/mol értékű hidrogénkötések vesznek részt. A cellulóznak poláros jelleget adó hidroxil-csoportok révén a hidrogénkötések, hidrogén-hidak nagy száma alakulhat ki. Cellulózrostok társulásakor, lap formálásakor a cellulózrost felületét tekintve milliós nagyságrendű kötés jöhet létre.

3.2 A cellulózrost felületének értelmezése

A felület összetett, számos vonatkozásban csak viszonylagosan értelmezhető fogalom. A felülettel kapcsolatos megállapítások ugyanis nagyban függenek a vizsgálati mérettartománytól és a megfigyelés módszerétől.

3.2.1 A felület fogalma

A felület egyrészt a térben elhelyezkedő tárgyak határa, más megközelítésben makroszkópos fázisok érintkezésekor kialakuló réteg. A fázisokat határoló felületek a valóságban hármas kiterjedésűek, vagyis térfogattal bíró - általában molekuláris vastagságú - rétegek. Jellemző tulajdonságaik az érintkező fázisok halmazállapotától függenek. Más a felület jelentése, ha szilárd és gáz, vagy ha szilárd és folyékony fázis vonatkozásában értelmezzük.

Fizikai-kémiai értelemben csak olyan atom- és molekulahalmazoknak van felületük, amelyekben megkülönböztethetünk belső és a felületen lévő atomokat vagy molekulákat. Az atomok alakját tökéletes gömböknek feltételezve a legtömörebb halmazt akkor kapjuk, ha 13 közepes méretű atom kapcsolódik össze. Ilyen esetben egy központi atomot kívülről 12 atom vesz körül, így a koordinációs szám 12 (*Szántó, 1987*).

Tényleges felülettel tehát csak a szubmikroszkópos és ennél nagyobb méretű diszkontinuitások rendelkeznek. Az ennél kisebb méretű részecskék tartományában -a mikroszkópos és szubatomi mérettartományban- fizikai értelemben vett felület nem létezik.

Az 1 nm-nél nagyobb részecskék -amelyeknél már van felület- a kolloid dimenzióba tartoznak, tehát itt a részecskéknek fizikai-kémiai értelemben vett felületük van (*Shaw, 1986*).

Az előbbi modellben a belső molekulák csak saját molekuláikkal érintkeznek, a külsők viszont a szomszédos fázis molekuláival is. *Robrsetzer* szerint (1991) a két fázis (részecske és közeg) határfelületének felületi energiája van, amely hozzájárul a rendszer összes energiájához. A felület megjelenése, nemcsak energetikailag jelent új minőséget, hanem azzal a következménnyel jár, hogy a felületen megkötődnek a szomszédos fázis molekulái, ionjai és a részecskék felületi egymással is kölcsönhatásba léphetnek. Ezek, a homogén oldatoktól eltérő tulajdonságok indokolják, hogy ilyen esetben már kolloid rendszerről beszélünk. A kolloid méret alsó határa az a méret, amelynél megjelenik a felület. Ha olyan anyagból hozunk létre halmazt, amelynek sűrűsége 1g/cm^3 , a molekulák pedig 1 nm átmérőjűek, akkor a halmaz fajlagos felülete kb. $10^3\text{ m}^2/\text{g}$ körüli érték lesz, amely igen nagy felületi energiát jelent.

A részecskék méretének növekedésével a fajlagos felület, és így az összes felületi energia csökken. A 10^3 nm átmérőjű részecskék fajlagos felülete már csak néhány m^2/g , e méretet tekintjük a kolloid méret felső határának.

3.2.2 Fajlagos felület

A papír lapszerkezetét alkotó rostok és a papír általános tulajdonságai közötti összefüggés megértéséhez tanulmányozni kell a felületi tulajdonságokat. Nyilvánvalóan az egyik ilyen felületi tulajdonság – a felületet jellemző egyszerűsített érték - a fajlagos felület, mivel bizonyos értelemben ez a tulajdonság hordozza magában azt a lehetőséget, hogy a rostok egymás közötti kötéseket alkossanak. A különböző rostanyagokkal végzett kísérleteink eredményei arra utalnak, hogy a rostanyagok egyes tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja a fajlagos felület nagysága (*Browning, 1977*).

Fajlagos felületen azt a felületet értjük, mellyel egy anyagi rendszer egységnyi térfogatában vagy tömegében lévő diszkontinuitások, azaz üregek és határozott felületű részecskék rendelkeznek.

Térfogatra vonatkoztatva:

$$\text{fajlagos felület} = \frac{\text{diszkontinuitás felülete}}{\text{rendszer térfogata}} \quad S = \frac{m^2}{m^3} \quad (1)$$

Tömegre vonatkoztatva:

$$\text{fajlagos felület} = \frac{\text{diszkontinuitás felülete}}{\text{rendszer tömege}} \quad S = \frac{m^2}{g} \quad (2)$$

A fajlagos felület térgeometriai tényezőknek, a méreteknek, és az alaknak a függvénye. A fajlagos felület nagysága gömbszimmetrikus testeknél általánosan az alábbiak szerint határozható meg:

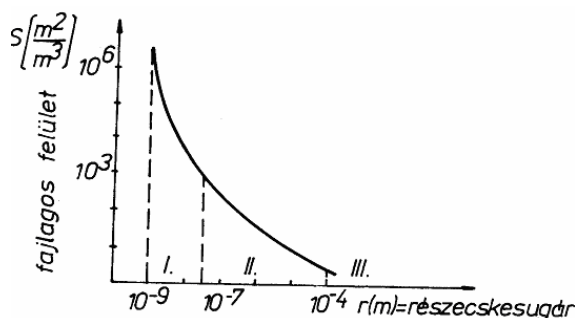
$$\Omega_f = \frac{k}{\sqrt[3]{V}} \quad (3)$$

ahol: Ω_f : a gömbszimmetrikus test felülete, $[m^2]$
 k : geometriai alaktól függő állandó, $[m^3]$
 V : a gömbszimmetrikus test térfogata, $[m^3]$

A fajlagos felület tehát fordítottan arányos a térfogat köbgyökével. Ezért geometriai értelemben a végtelenségig nőhetne, fizikai-kémiai szempontból viszont csak addig, míg a

felületnek értelme van, vagyis a szubmikroszkópos mérettartomány alsó határáig. A kolloid rendszerek tehát maximális fajlagos felületű rendszerek.

Erdélyi szerint (1993) a heterogén rendszernél a fajlagos felület meghatározott ütemben nő, kvázikolloid rendszernél nagyobb a növekedés, kolloid rendszereknél pedig a fajlagos felület ugrásszerűen nő (7. ábra). Molekuláris diszperz rendszereknél nincs értelme fajlagos felületről beszélni.



7. ábra

Fajlagos felület nagyságának változása a részecskesugár függvényében

I. Kolloid diszperz rendszer, II. Kvázi-kolloid; durva diszperz rendszer, III. Makroszkópikus, heterogén rendszer

Rostanyagok jellemzésekor három felületről beszélhetünk: teljes, külső és belső. A teljes felület a belső és külső felületek összege.

A belső felület a rostok pórusait, csatornáit és lumenjét foglalja magába, melynek hatása a rost hajlékonyságában, képlékenységében figyelhető meg. A külső felületet azok a felületek alkotják, melyek a részecskék egymással való érintkezésére és kötésre alkalmasak.

3.2.3 A cellulózrost felülete

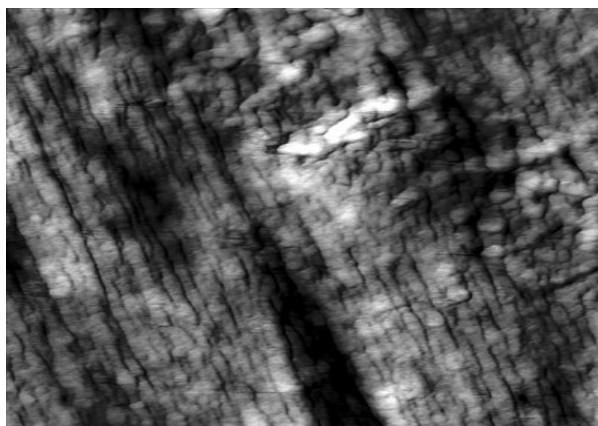
A cellulózrost porózus jellege miatt összfelületét érdemes külső- és belső felületekre felosztani. Robertson és Mason szerint (1949) a rostok külső felülete a legmeghatározóbb a papíripar szempontjából, mert a mechanikai paramétereken túlmenően a lapszerkezet porozitását és légáteresztését is meghatározza.

Annus összegzése (2000a) alapján megállapíthatjuk, hogy a különböző származású cellulózrostok felülete minőségében is jelentősen különböző. Eltérő technológiával előállított rostanyagokban a rostok felülete egyrészt a rostfal rétegei szerint, másrészt a felületen elhelyezkedő vegyületek, illetve azok funkciós csoportja szerint is megkülönböztetést érdemel. A cellulóz poláros jellegét az alkoholos, primer- és szekunderhelyzetű hidroxilcsoportok adják. A poliózok, amelyek elágazó, ugyanakkor a cellulóznál rövidebb láncot képeznek, több poláros csoportot - a hidroxilcsoportokon kívül az uronsavak karboxilcsoportjait - is biztosítanak, ami a

vízzel való kölcsönhatásban fontos szerepet játszik. A lignin metoxil és metilcsoportokat is tartalmaz, az alkoholos és fenolos hidroxil-csoportokon kívül. Figyelmet érdemel a lignin elhelyezkedése is, ebből adódóan a lignin leköti a cellulóz és a poliózok hidroxilos kötési lehetőségeit. Fás rostokban a teljes rostfalréteg jelen van, sőt a primerfalat nagyobb részben a középlemezből származó lignin réteg borítja. Lignintartalmú rostokban, amelyek tűlevelű- és lombosfákból származnak, a rost primerfala alkotja a külső felületet. Ebben nagyobb részben poliózok, kisebb részben lignin, továbbá cellulóz foglal helyet. A ligninmentesített rostanyagban, tűlevelű-, lombosfa és búzaszalma rostok felületén a feltárás és fehérítés módjától függően, a primerfal részbeni felszakadozása következtében a szekunderfal külső rétege kerülhet a felszínre. Ezzel együtt a cellulóz és poliózok hatása érvényesül. Az eredetileg is ligninmentes pamut- és linterrost külső falát (a viaszréteg eltávolítása után) a tisztán cellulóztartalmú szekunderfal külső rétege képezi.

3.2.4 A rostfelület további jellemzői

A cellulózrost felületét geometriai alakján (8.ábra), nagyságán, ennek fajlagos értékén (m^2/g) és a felületen helyet foglaló vegyületek minőségén és mennyiségén túlmenően jellemzi még annak felületi energiája (elektromos potenciálja), felületi töltése (adszorpciós ereje), kötődőképessége (kötődési potenciálja), illetve a szabad felület nagysága, továbbá víz-közegben elektrokémiai és elektrokinetikai zétapotenciálja.



8.ábra

A cellulózrost felületi struktúrájának elektronmikroszkópos képe

A felületi energia az atomok elhelyezkedésének következménye. Más megközelítésben: az az energia, amelyet be kell fektetni, hogy a felületen változást hozzunk létre. Ismert, hogy az atom, illetve molekula töltése - ennek kisugárzása - erőteret létesít maga körül. A felületi töltés a

felületet alkotó molekulák ionizációjává jöhet létre. Mint azt *Robrsetzer* megjegyzi (1991) a határfelületeken elhelyezkedő, atomokra ható erők eltérnek a fázisok belsejében ható erőktől. Ugyanis, míg a fázisok belsejében azonos atomok közötti vonzóerők hatnak, a felület mentén különböző atomok és molekulák érintkeznek egymással. Ennek következtében a határfelületek energiatartalma eltér az egymással érintkező fázisok belsejének energiatartalmától. A felületi erők az előbbiekből következően hatnak. A felületeken a kölcsönhatások következtében végbemehet a tapadás (adhézió), illetve a molekulák felhalmozódása (adszorpció).

A cellulózrost adszorpciós ereje jól jellemezhető a vízmolekula megkötésének példáján keresztül. A rost tömegére számított, monomolekulárisan adszorbeálódott 1% víz még 170 °C-on is kötődik. A rostok kötődő képessége több jellemzővel is kifejezésre juttatható. Egy-egy egyedi rost felületét 100%-nak véve, ez egyben a szabad felület mértékét is jelenti. Amikor a rostok lapot alkotnak, - optikai megfigyelés szerint - felületük legkevesebb 25%-át kötik le kölcsönösen. Ezt jellemzi az ún. kötődési potenciál, azaz a rostok kötődött felülete egy lapban levő összes rostfelületre vonatkoztatva. A cellulózrost felületével kapcsolatos fogalmak és a velük kifejezésre jutó jellemzők, tulajdonságok jelentősége még inkább kitűnik, ha nedves állapotban, vízközegben vizsgáljuk őket.

3.3 A felületvizsgálat hagyományos módszerei

A rostok fajlagos felületének meghatározására számos vizsgálati módszert alkalmaztak. *Flyatye* szerint (1978) a leggyakrabban használt módszerek között találjuk az optikai jellegű mikroszkópos módszert, illetve a fényszórási tényező mérésén alapuló vizsgálatokat, de gyakran használt a gázadszorpciós módszer, amelynél leggyakrabban nitrogén-gázt alkalmaznak, vagy az anyag nedvesedési hőjén alapuló termodinamikus módszert. *Hernádi* összegzése alapján (1980), további lehetőség a felület meghatározására a részecske adszorpció, vagy a vízgőz adszorpció, illetve a szűrési módszerek.

A vizsgálati módszerek sajátja, hogy az azonos anyagok vizsgálati eredményei gyakran jelentősen eltérnek egymástól. Mint azt *Emerton* igen korán (1955) felismerte, az azonos anyagok különböző módszerrel mért fajlagos felületei nagyságrendekkel térhetnek el egymástól. Az eredmények tehát mindig módszerspecifikusak, így azok közlésénél és értékelésénél nem tekinthetünk el az alkalmazott mérési módtól, sőt a felület megnevezésénél is javasolt annak meghatározási módjára utalni, mint például a rost nitrogén-adszorpciós felülete. A fentiekből következik, hogy az egyes módszerek alkalmazhatóságát a felület nagyság meghatározásának kívánt pontossága jelentősen behatárolja.

További tényező a nedvességtartalom, mivel nem közömbös, hogy a rost nedves vagy száraz állapotú felületének meghatározása-e a cél, ugyanis a rostok higroszkópos és anizotrópikus jellegéből adódóan nedvesség hatására a felületértékek – mind a külső, mind a belső felületek esetén – a többszörösükre is nőhetnek (*Fijatyje, 1978*).

3.3.1 Mikroszkópos módszerek

A kezdeti megoldások a hagyományos mikroszkópos módszerek voltak. Később az elektron-mikroszkópos eljárások megjelenése egyre több információt adott a rostok felületi textúrájáról. Az utóbbi időben, a viszonylag olcsó videó-mikroszkópos eljárásokkal és az ezekhez kapcsolódó speciális szoftverek elterjedésével találkozhatunk. Lényegük, hogy a mért rostméretekből a felületet eltérő közelítési módszerekkel számolják ki. Az idealizált rostot sima, hengeres, üreges testnek tekintve, fajlagos felülete az átmérő, a rosthosszúság, a rostsűrűség ismeretében számítható, továbbá ismert tény, hogy a fajlagos felület a rostoknál fordítottan arányos a közepes átmérővel (*Emerton 1955*). Ez a módszer azonban nehézkes, és csak olyan rostokhoz alkalmazható, amelyeknek jól meghatározható és egyszerű formájuk van.

3.3.2 Optikai módszerek

Felületmérésre alkalmas módszer lehet még a fényszóráson alapuló eljárás. Mivel a rostszuszpenzió átvezetett fénysugár csökkenését elsősorban az befolyásolja, hogy mennyi egyenletesen szóró felület van a szuszpenzióban. *Mason* szerint (*1950*), a szóró felületeket a rostok felszíne szolgáltatja elsősorban, ahol a visszaverődési index állandóan változik. Kisebb mértékben maga a folyadék és a rostokban létrejövő abszorpció is hozzájárul a fény szórásához. A módszert továbbfejlesztették, így az abszorpciót figyelembe vevő megfelelő korrekciókkal, a másodlagos szórást is figyelembe véve lehetővé vált egy szórási együttható (kalibrációs tényező rosttípusonként) kialakítása, amely már nagyon nagy pontosságot biztosít. Összességében megállapítható, hogy a módszer gyors, ha megfelelő berendezés áll rendelkezésre.

3.3.3 Levegőszűrési és vízgőz adszorpciós módszerek

Fijatyje összegzése szerint (*1978*), a külső fajlagos felület meghatározására számos, ún. szűrési módszert fejlesztettek ki, amelyek a papíron keresztüli levegőszűrésen alapulnak. A Kozeny - Kármán - Tovarov-eljárás során meghatározott nagyságú nyomás, vagy - a Gyerjagin eljárásnál - vákuum hatására következik be az áramlás. Ezek egyszerű és viszonylag gyors vizsgálati módszerek, viszont nem a rostok, hanem a papír külső fajlagos felületének nagyságát adják meg. Az ilyen módon meghatározott papírfelület a teljes külső fajlagos felületnek az a része,

amelyhez a szűrendő gáz hozzá tud férni. Gyerjagin módszerét az erősen kiőrölt cellulózból készült, kis sugarú pórusokat tartalmazó papírok vizsgálatakor érdemes alkalmazni (Segal, 1985). Abszolút értéküket tekintve eltérő, de a cellulózrost őrlésére bekövetkező fajlagos felületváltozás jellegét tekintve hasonló eredményeket kapott Grunin. Ő a cellulóz fajlagos felületét a monomolekuláris vízréteggel való telítettséggel határozta meg, amelyet a mágneses magrezonancia módszerével kielégítő pontossággal lehet mérni. Anohin a különböző féltermékek fajlagos felületét a vízpára adszorpció alapján határozta meg.

3.3.4 Gázadszorpciós módszerek

A papírok fajlagos felületének meghatározására széleskörűen alkalmazzák a gázadszorpciót (Rohrsetzer, 1985). A módszerrel - a felületen kívül - a pórusok méreteinek eloszlását is meghatározzák. A felület-meghatározás alapját Brunauer, Emmett és Teller által kidolgozott elmélet képezi. A BET egyenlet egyszerű linearizált alakú, ha a vizsgált felületen lehetőség van elvileg végtelen, gyakorlatilag több molekulavastagságú adszorpciós réteg kialakulására:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

ahol:

P : az adszorpciós egyensúlyi nyomás, [Pa]

P_0 : az adszorptívum gőznyomása az izoterma hőmérsékletén, [Pa]

V : az adszorbeált mennyiség a P egyensúlyi nyomáson, [m^3]

V_m : a monomolekulás borítottsághoz szükséges adszorbeált anyagmennyiség; [m^3]

$$c = e^{-\frac{Q_1 - Q_L}{RT}} \quad (5)$$

ahol:

Q_1 : az adszorpciós hő, [K]

Q_L : a gáz kondenzációs hője. [K]

R : gázállandó, [J/molK]

T : hőmérséklet, [K]

A fajlagos felület ebből a következőképpen számolható:

$$A_f = V_m N F_0 \quad (6)$$

ahol:

N : az Avogadro-szám; [db/mol]

A_0 : egy gázmolekula által elfoglalt terület, [m²/db]

A_f : a fajlagos felület, [m²/mol]

A méréshez a cellulózrostokat valamely módszerrel izolálni kell. Ismert, hogy normál szárítási körülmények között a rost fajlagos felülete csökken, ezért olyan szárítási módszereket kell választani, amelyeknél a cellulózrost eredeti fajlagos felülete megtartható. Ilyen a cellulózrost pillanatszárítása, fagyasztva-szárítása és oldószeres útján végbemenő szárítása. Rennel végzett összehasonlító vizsgálatokat a különböző módon izolált rostok fajlagos felületének meghatározására. A pillanatszárított cellulózt úgy állította elő, hogy híg cellulózsuszpenziót teflonréteggel bevont forgódobra porlasztott. A dob hőmérséklete hozzávetőleg 100 °C volt, és kb. 30 másodpercet érintkeztek a rostok a dobbal, majd száraz szivaccsal a rostokat a dobról eltávolította. Oldószeres szárításkor a vizet 40-50-szeres térfogatú metanollal, etil-éterrel és benzollal távolítják el. Az egyedi rostok fajlagos felülete meghatározható, ha a lapok szilárdságát nulla szakítószilárdságra extrapoláljuk. A 2. táblázat különbözőképpen izolált egyedi rostok BET módszerrel mért fajlagos felületét hasonlítja össze.

Az izolálás módja	Fajlagos felület, (m ² /g)	
	Szulfitecellulóz	szulfátcellulóz
Oldószeres	7,44	9,68
Fagyasztva szárítás	2,33	2,59
Pillanatszárítás	0,977	1,02
Nulla szakítószilárdságra extrapolálva	0,602	0,715

2. táblázat Különböző módon izolált egyedi rostok fajlagos felülete

A gázadszorpciós felület meghatározást duzzadásmentes rendszerek mérésére használják. Stamm szerint az oldószeres után nitrogén adszorpcióval mért felület közelítőleg megegyezik a vízgőz adszorpció útján meghatározott felülettel. A felület ebben az esetben is a BET egyenlettel számítható ki. Problémát jelent, hogy a vízgőz helyigényére az irodalomban különböző értékeket találunk.

Harkins és Jura adatai szerint a vízgőz helyigénye $9,4 \cdot 10^{-16}$ cm²/g; Fajnberg és Mihaljov szerint $10,5 \cdot 10^{-16}$ cm²/g; míg Stamm $14,7 \cdot 10^{-16}$ cm²/g értékkel számol. Ez kb. 30%-os eltérést okozhat.

Nehéz magyarázatot találni arra is, hogy a kötött rostokból álló papírlap felülete miért olyan, mint (a legnagyobb körütekintéssel, oldószercserével) az eredeti duzzadt állapotában megőrzött kötetlen rosté. A legújabb kutatások szerint a víz folyékony állapotban, vízhidak alakjában van jelen, amelyek a hidrogénkötést bontani nem tudják, viszont vízfázisban a vízmolekulák nincsenek láncokkal asszociálva és így a cellulóz hidrogénkötését bontják, majd a monomolekuláris telítettség után vízhidak alakulnak ki.

Vízgőzadszorpciós mérésekből kiszámítható, hogy a telítettségénél a molekuláris rétegek száma 6-8 között van.

3.3.4 Felületi katalitikus módszer

A „silvering”-nek is nevezett módszert Clarc dolgozta ki, McEwen módosította később. Az eljárásról *Emerton (1950)* és *Mason (1955)* is beszámol, amelynek lényege, hogy a rostok felületére koloidos ezüstöt visznek fel mintegy 2 mikrométeres vastagságban, és meghatározott vizsgálati körülmények között mérik a katalitikus aktivitását a hidrogén-peroxid lebontásában. Az ezüstöt ammónia-ezüstnitrátból csapatják ki a rostok redukáló hatása révén. A peroxid lebomlása elsőrendű reakció, amelynek sebességi állandója arányos a katalitikus film területével, ami megegyezik a rostok területével. Alapvetően fontos a rendkívüli tisztaság biztosítása, hogy a reakciót gyorsító és lassító anyagok ne kerülhessenek be a rendszerbe. Hátrány, hogy az ezüstözés folyamán a mikroszálak nagy hányada összetapad vagy beomlik a rost testébe, így nagyon kis értéket ad a vizsgálat. Rá kell mutatni arra is, hogy ezüstözésnél a hőmérsékletet meg kell emelni a pép forráspontjára, viszont az őrölt pép szálasadási foka jelentősen megváltozik, ha $T > 100$.°C. Következésképpen: az ezüstözésnél lényegében azt a tulajdonságot változtatjuk meg, amit mérni akarunk.

A módszer további hibájára *Hernádi* hívja fel a figyelmet (1980), hogy a közepesen és erősen őrölt cellulózok esetében a finom rostok és rosttörmelékek koagulációja következtében túl kis felületi értékekhez jutunk. Clark mérése szerint a legnagyobb fajlagos felülete ($3,1$ m²/g) az őrölt szulfitcellulóz volt. Figyelembe kell venni azt is, hogy az - általa vonatkozási alapként használt - celofán külső felülete nem egyértelmű, mivel az egyensúlyi nedvességtartalom vizsgálati módszer alapján a celofán felülete 288 m²/g.

3.3.5 Folyadék permeabilitási módszer

A módszer különösen érdekes, a papíripar szempontjából lényeges, mivel a papírgyártási vízelvonással kapcsolatos, így fényt derít a szuszpenzió víztelenedési karakterisztikájára. A permeabilitási módszer nyújtja a legtöbb lehetőséget, mivel egyaránt lehet alkalmazni kötött és nem kötött rostokhoz, nedves és száraz állapotban is. A permeabilitási, azaz vízáteresztő képesség vizsgálat a Pulmac-féle készülékkel végezhető. Az eljárás lényege - *Hernádi* beszámolója alapján (1980) - az, hogy a vizes szuszpenziót a készülékbe öntik, majd a rostokból kialakult szűrőágyon át ionmentes vizet áramoltatnak úgy, hogy a nyomásesés, azaz a szűrés ellenállás 1,5 mbar legyen, közben mérni kell a másodpercenként áthaladó vízmennyiséget. A K permeabilitási tényező kapcsolatban van a rostok külső fajlagos felületével. Ismert ugyanis, hogy valamely folyadék áramlásának sebessége porózus anyagon keresztül, hidrosztatikai nyomás hatására a Kozeny-Carman egyenletrendszerekkel írható le:

$$V = \frac{KA_p}{\eta L} \quad (7)$$

ahol:

V : a rostlapon keresztül áramló folyadék sebessége, $[cm^3/s]$

p : a nyomásesés a rostlapon keresztül, $[Pa]$

A : a rostlap keresztmetszeti felülete, $[cm^2]$

L : a rétegvastagság, $[cm]$

η : a folyadék viszkozitása, $[mPas]$

K : a permeabilitási együttható,

A permeabilitási együttható értékét csupán a rostszerkezet geometriája határozza meg. Ha a csatornák, a pórusok száma, mérete és elrendezése, valamint az ezeken átáramló folyadék áramlási törvényszerűségei ismertek, úgy K értéke számítható. Idealizált szerkezet esetében, amely egyenlő átmérőjű és párhuzamos hengeres kapillárisokból áll, a Poiseuille-törvény szerint:

$$K = \frac{1}{2A_a^2} \cdot \frac{3}{(1-\epsilon)^2} \quad (8)$$

ahol:

K : a permeabilitási együttható,

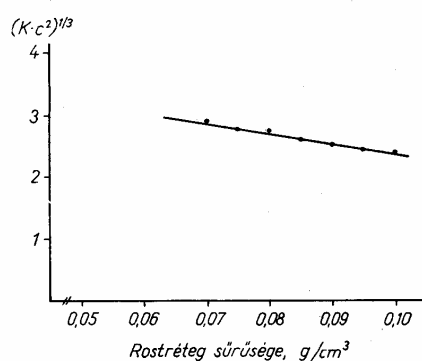
A_a : az abszolút fajlagos felület, $[m^2/g]$

ϵ : a pórustérfogat, $[cm^3]$

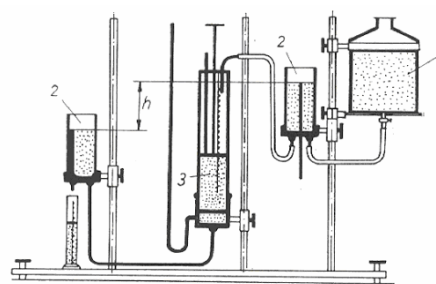
Ez, az áramlást legegyszerűbben leíró egyenlet, a részecskék keresztmetszetének és alakjának változásával más és más alakú. Carman véletlenszerűen elhelyezkedő porrészecskék alakú tényezőire $K = 5,0$ értéket vett figyelembe. Gyapot, gyapjú, műszál, üvegrost esetében ez a tényező $K = 5,55$ -re módosul. A több rétegvastagság alapján meghatározott $(Kc^2)^{1/3}$ összefüggés lineáris. Ennek segítségével a fajlagos felület és a fajlagos térfogat számítható (9. ábra).

A számított felületi terület az ágy anyagának az a része, amely a folyadékkal érintkezik ("hidrodinamikusan felület"). Nehézséget okoz, hogy a szálacskák között maradnak immobil vízcseppek, ezért a mért felület kisebb, mint az elméleti felület. Hosszú rostú pépek összecsomósodhatnak, ami nagy K értéket eredményez. A nagyon finom rostok megállíthatják a vizet, ezzel úgy hatnak, mintha növelnék a rostágy térfogatát. A részecskék közti érintkezési felület elhanyagolható az egészhez viszonyítva. Sokszor K csökken az idő függvényében, mert a készülék lemezének határán lévő rostok részleges mozgása rostkötésekhez vezet. A módszer érzékeny a vízben lévő ionok töménységváltozására.

Ezzel a módszerrel az őrölt cellulóz fajlagos felülete kb. $1 \text{ m}^2/\text{g}$. Erős őrlés után a maximális fajlagos felület elérheti a $10\text{-}12 \text{ m}^2/\text{g}$ -ot. A Robertson-Mason-féle készülék az 10. ábrán látható. A víztartály és a két kiegyenlítő edény között foglal helyet a két szűrőlap között a rostsuszpenziót tartalmazó edény. A $8\text{-}10 \text{ g}$ rostanyag sűrűsége a felső szűrőlap helyzetével változtatható. Két kiegyenlítő edény biztosítja, hogy a méréskor a be- és kiáramló folyadék közötti hidrosztatikai nyomáskülönbség állandó legyen.



9. ábra Rétegvastagság és a K tényező kapcsolata



1 desztillált vizet tartalmazó edény; 2 kiegyenlítőedény; 3 rostsuszpenzió

10. ábra A Robertson-Mason-féle készülék

3.3.6 Zsír-sav adszorpció

Rostsuszpenziókban a cellulóz felülete meghatározható zsír-sav adszorpciójával is (Hernádi 1980). A módszer lényege az, hogy benzolos oldatból mérik a sztearinsav szelektív adszorpcióját. Az eljárás során Langmuir típusú adszorpciós izotermát kapnak, amely kb. 1%-os oldatnál adja meg az egyensúlyi töménységet. A felület a következő képlettel számítható:

$$A = \frac{aNw}{M} \quad (9)$$

abol:

a : egy sztearinsavmolekula által elfoglalt terület [$21 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 / \text{db}$]

N : az Avogadro-féle szám; [db / mol]

w : monomolekulárisan adszorbeált sztearinsav, [g / mol]

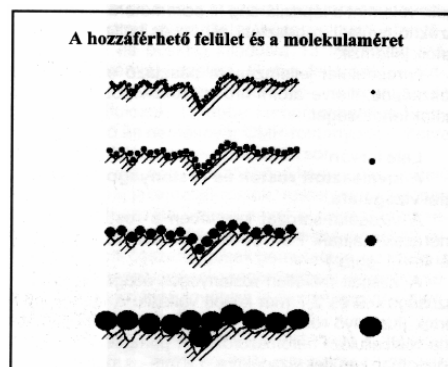
M : a sztearinsav molekulatömege, [g / mol]

A : felület, [cm^2]

A módszer rendszerint $1 \text{ m}^2/\text{g}$ -nál kisebb felületet értéket eredményez.

3.3.7 Részecske adszorpció módszerek

Fajlagos felület meghatározására alkalmas módszer lehet továbbá valamely molekula adszorbeáltatása a felületen (11. ábra). Az adszorbeált részecske mennyiségéből a felület nagysága számítható. Erre a célra a metilénkék, illetve a kongóvörös színezék alkalmazása terjedt el. A metilénkék, kisebb molekulaméreténél fogva könnyebben befér a kisebb kapillárisokba is, míg a kongóvörös a viszonylag nagyobb molekulamérete miatt csak a rostok külső felületén képes adszorbeálódni. A színezékmolekulák helyigényéből számolva megállapítható, hogy 1 mg színezék monomolekuláris borítottság esetén hány m^2 felületet mér.



11. ábra

A részecske-adszorpció elve különböző méretű részecskéekkel

Tekintettel a cellulózzrost réteges, fibrillás, üreges szerkezetére, célszerű különbséget tenni a részecske-adszorpció alapján meghatározott összes-, belső-, és külső felület között. *Annus* szerint (2000b) a rost felületével kapcsolatosan kilenc nagyságrendű (10^{-4} – $10^3 \mu\text{m}$) hosszúság és

kiterjedés tartományt veszünk figyelembe. A felület jellemzéséhez tartozik - a kémiai összetétel és a méretviszonyok meghatározása mellett - a fizikai (felületi szilárdság, adhézió, kohézió, felületi elektromos töltés, hidrofóbitás) és a fizikai-kémiai tulajdonságok (felületi pH) feltérképezése is.

Robrsetzer és munkatársai szerint (1985) a molekuláris, a kolloid és a durva fajlagos felület meghatározásának elvi alapját a pozitív előjelű részecskéknek a negatív töltéselőjelű cellulózfelületen való adszorpciója (metilénkék molekula), illetve adhéziója (vas-hidroxid és titán-dioxid részecske) képezi. E részecskék átlagos átmérője sorrendben: 1, 5 és 400 nm. A vizsgálati körülmények beállítása alapján monoréteg kialakulásával lehet számolni. Különös jelentősége van a fajlagos felületnek cellulózrostok esetében, mert mint láttuk, szerkezetéből adódóan különböző mérettartományba eső belső és külső felületei vannak. A közel hengeres alakú, átlagosan 3 mm hosszú, 0,04 mm átmérőjű cellulózrost külső felülete kereken $0,4 \text{ mm}^2$. A tömegegységre számított fajlagos felület nagysága: $0,04 \text{ m}^2/\text{g}$. A rost molekula-adszorpcióval meghatározott felülete nagyságrendekkel nagyobb, fajlagos értéke eléri, sőt meghaladja az $1-10 \text{ m}^2/\text{g}$ értéket. Víz-közegben, duzzadt állapotban $100 \text{ m}^2/\text{g}$ is lehet.

A módszer alapvető folyamata az adszorpció, határfelületeken zajlik le. Kolloid részecskék esetében megkülönböztethetünk belső és felületi molekulákat, amelyek energiaállapota eltérő. A felületi molekulák szabad erőtere felületi többletenergiaiként jelentkezik. A kolloid részecskékből létrehozott diszperziók tulajdonságai nagymértékben függenek a két érintkező fázis határrétegének szerkezetétől. A határfelület nem tekinthető vastagság nélküli geometriai felületnek, amelyben a tulajdonságok ugrásszerűen váltanak át egyik fázisról a másikéra. A változások néhány molekula átmérőre (1-2 nm) terjednek ki. Ha szilárd részecskéket oszlatunk el folyékony közegben és a folyadékban oldott anyagok vannak, leszoríthatják a felületről az oldószer-molekulákat, és így maguk a szilárd felületen felhalmozódnak (adszorpció). Az oldott anyagok adszorpciója a határfelületi energia csökkenését idézi elő. Ha a felület gázzal vagy saját gőzével érintkezik, akkor felületi, ha egy másik kondenzált fázissal, akkor határfelületi energiáról beszélünk. Az oldott anyag adszorpció utáni töménységcsökkenéséből kiszámítható, hogy mennyivel több oldott anyag van a felületi rétegben ahhoz képest, mint ha ott is ugyanakkora lenne a töménység, mint az oldat belsejében (egyensúlyi töménység). Ez a mennyiség az összes felületi többlet. Ha ezt a többletet a határfelület nagyságára, mint geometriai síkra vonatkoztatjuk, a felületi koncentrációhoz jutunk. Ha a felület nagysága nem ismert, a többletet vonatkoztathatjuk az egyik fázis tömegére, többnyire a szilárdra, amelyet adszorbensnek nevezünk, és fajlagos adszorbeált mennyiségről (m^{σ}) beszélünk. Amennyiben ezeket a mennyiségeket konstans hőmérsékleten az oldott anyag egyensúlyi koncentrációjának, (adszorpció utáni töménységének) vagy a gáz egyensúlyi nyomásának függvényében adjuk meg, az ún. adszorpció izotermához jutunk. Pórusos

adszorbenseken a gőzök szorpcióját a kapilláris kondenzáció követi, ha a folyadék nedvesíti a kapilláris falát (rost + víz). A kapilláris kondenzáció oka, hogy a homorú felszínű folyadék tenziója kisebb a síkfelszínű folyadéknál. A kondenzációs szakaszon gyakran hiszterézis lép fel. A kondenzálódott folyadék térfogata független a gőz anyagi minőségétől, csak az adszorbens fajlagos pórustérfogatától függ. A határfelületek általában töltéssel rendelkeznek. A határfelületek töltése származhat specifikusan adszorbeálódó ionoktól, ionos tenzidek és polielektrolitok adszorpciójától, illetve felületi disszociációtól. Ha ellenion adszorbeálódik a felületre, az elektromos kettősrétegre jellemző értékek a zéta-potenciál, és a töltéseloszlás (*Robrsetzer, 1991*) (*Holics, 1995*).

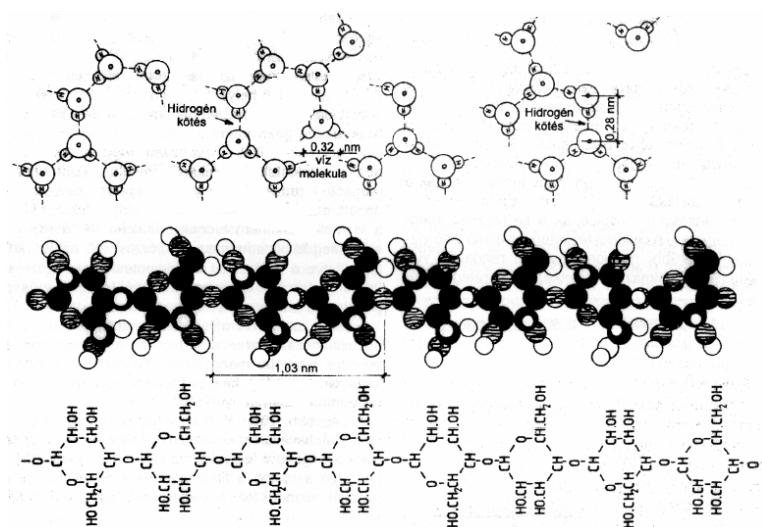
3.4 Vízközegű cellulózrostok jellemzői

A cellulózfallal határolt növényi sejtek, vagyis a cellulózrostok vízközegben képződnek. Ekkor nedvességtartalmuk 40-60%. A kiszáradt növényben légszáraz állapotba kerülnek a sejtek, mégpedig a cellulóz (és természetes kísérőanyagai a poliózok) erős vízmegkötő képessége következtében - a levegő páratartalmával kialakuló - 5-10%-os, higroszkópos nedvességtartalommal (*Molnár 2000*). A lignintartalmú növények, növényi részek ipari feldolgozásakor az egyedi rostok előállítás (mechanikai rostosítás, kémiai feltárás) víz-közegben történik. A vizes szuszpenzióban a rostok teljesen átitatódott - telített - állapotban vannak. A víz mennyisége többszöröse a rostok tömegének (92-96% nedvességtartalom). Ezt követően a rostanyagot (a helyszíni felhasználás kivételével) vagy besűrített (kb. 50% nedvességtartalom), vagy szárított állapotban (8-10% nedvességtartalom) szállítják a felhasználás helyszínére. Itt újból vízközegbe, híg szuszpenzióba kerül, hogy őrléssel a megfelelő fibrillálás, illetve a papírtulajdonságot alakító adalékanyagok (hidrofobizáló-nyvező-, ásványi töltő- és a színezőanyagok) felvétele, főképpen adszorpció megkötése a rost külső és belső felületein megtörténhessen. Ezután a lapképzést követő 120 °C hőmérsékletű szárítás folyamán a papírlapban levő rost ismét száraz – abszolút száraz – állapotba kerül. A papírgyártás során az elsődleges - tehát növényi anyagból kinyert - rostanyagok kétszeres-háromszoros közeg-, illetve állapotváltozása következik be (*Campbell, 1947*). További változások követik egymást a felhasználást követően visszagyűjtött papírhulladék ismételt vízközegű foszlatása, (másodlagos rostanyag) majd a lapképzést követő szárításkor. A vizes - száraz állapot változásával a rostok alakja változik. A vízben duzzadt, közel hengeres alakú test szárazon összeesett (kollapszált), szalag formájú részecskévé alakul. A többszörös közeg-, illetve állapotváltozással elsősorban a poliózok tulajdonságai változnak, ennek következtében a rostrészecskék elszarusodnak (*Annus, 2000b.*).

3.4.1 A víz hatása a cellulózrostokra

A vízmolekulában a két hidrogénatom az oxigénatom középpontjához 104,5 fokos elhelyezkedéssel, négy kovalens kötődést biztosító elektrópárral van jelen. A nem lineáris elhelyezkedés és a két poláris elektrópár jelenlétéből következően a vízmolekula dipólusú, tehát az oxigén-oldalon negatív, a két hidrogén oldalán pozitív töltésű.

A vízmolekula átmérője: 0,32 nm. Az oxigén- és a hidrogénatom középpontja közötti távolság kerekén 0,1 nm. A vízben a vízmolekulák kapcsolódása azáltal jön létre, hogy egy vízmolekula oxigén atomja egy másik vízmolekula hidrogénatomját vonzza, 28 kJ/mol erősséggel. A hidrogénkötés átlagos távolsága 0,28 nm. A cellulózmolekula, benne a cellobióz-, illetve a glükóz-egységek és a vízmolekula méretarányaira, elhelyezkedési lehetőségeire utal a 12. ábra.



12. ábra

A hidrogénkötésű vízmolekulák és a cellulózlánc méreteinek összehasonlítása

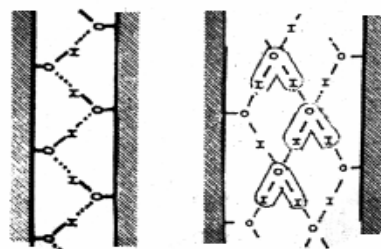
A fibrillás, réteges szerkezetű cellulózrost - a cellulóz természetes kísérő-anyagainak, a poliózoknak és a ligninnek a jelenlététől, mennyiségétől függően – a felületén vízmolekulákat adszorbeál, illetve vízbe merítve, a vizes szuszpenzióban felületi energia, valamint elektromos töltésállapotának megfelelően elektrokémiai, továbbá elektrokinetikai potenciált hoz létre. Ebből következően a cellulózrostok felületi összetapadással flokkulálásra, pelyhesedésre képesek, továbbá felületükön más vegyületek részecskéit is megkötik adherálással, adszorpcióval, a rost szerkezetéből adódóan - elegendő vízmennyiség jelenlétében - megduzzad és fibrillálódik.

Amint az ismert, a cellulóz – vízrendszereket a képződésük során fellépő kötőerők nagysága, illetve a kialakult rendszer stabilitása alapján csoportosítják (*Annus, 2000b.*). A vízmolekula kémiai, fizikai-kémiai és fizikai kötődését különböztetik meg, nevezetesen: kémiai úton, erősen kötött víz, amelynek kötési erőssége elérheti a kristályos vegyületek kristályvíz-

kötésének erősségét. Jóval 100 °C felett párologtatható el, fizikai-kémiai úton, adszorpcióval, a külső- és belső felületi molekulák hidrofil-csoportjainak erőterével, illetve a 10⁻² mm-nél kisebb mikropilláris erőkkel kötött víz. Kevéssel 100 °C felett elpárolog a fizikai kötődésű, más szóval szabad, a rostfelületen és a 10⁻² mm-nél nagyobb makro-kapillárisokban elhelyezkedő víz. Az erősen, illetve középélesen kötött víznek a cellulózrost tömegéhez viszonyított arányát fejezi ki a centrifugás módszerrel (*Thode, 1960*) meghatározott vízvisszatartási érték, amely a szakirodalomban WRV-értékként szerepel. Más megközelítés szerint (*Repellin, Guyonnet, 2005*) a rost-víz kapcsolat az adszorbeált vízmolekularéteg alapján osztható fel. Így megkülönböztethető egy monomolekuláris réteg és egy 2-6 molekula vastagságú polimolekuláris réteg, amelyeket az angol szakirodalomban „non-freezing bound water” azaz nem megfagyó kötött vízként említenek. A 10 molekulavastagság fölötti vízréteg már a kapillárisokban található, ezt „freezing bound water”-ként, megfagyó kötött vízként, a rostüregben és a felületen található nagyrétegszámú vízmennyiséget pedig „free water”-ként, azaz szabad vízként említik. A nem megfagyó, mono- és polimolekuláris víz teszi lehetővé, hogy az élő növény sejtszejtjei a szélsőséges – 40 °C körüli környezetben sem fagynak meg. Az említett frakciók megkülönböztetésére *Repellin és Guyonnet* DSC (different scanning calorimetry) eljárást alkalmazott.

3.4.2 A cellulóz és természetes kísérő vegyületeinek hidrofilitása

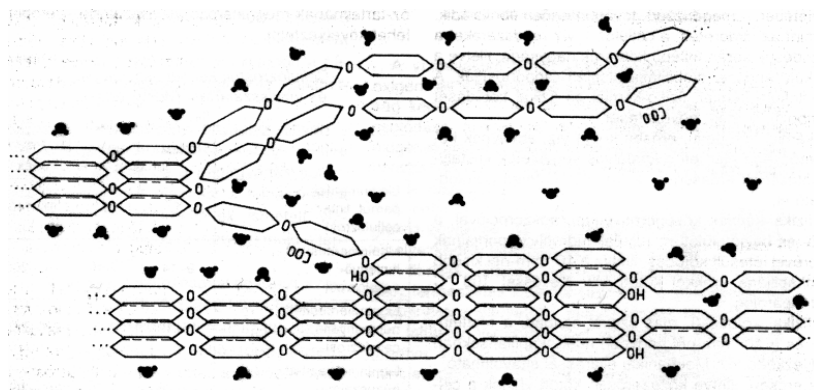
A cellulózrost és a víz kapcsolatában, kölcsönhatásában is fontos szerepe van a rostok, rostanyagok kémiai összetételének. A származás helyétől, (növényfajtatól) a rostosítási - feltárási módtól és mértéktől függően a különböző cellulóz-, polióz- és lignintartalmú rostok, rostanyagok víz-kapcsolata különböző. A cellulóz hidroxil-csoportjai nagy erővel vonzzák a poláris vízmolekulákat. A vízmolekulák hidrogén-kötések kialakításával kapcsolódnak a cellulózhoz, mégpedig rétegesen. A cellulóz-felületen kialakuló első vízréteg a legsűrűbb, nagyon szorosan rendezett vízmolekulasort tartalmaz. A következő 5-6 réteg – már egymáshoz kötődő vízmolekulákból áll - fokozatosan, kevésbé rendezett, kevésbé sűrű. Az utolsó réteg összefolyik a körülvevő víztömeggel. Két cellulózrost között a vízmolekulák elhelyezkedését, különböző helyzetét, végül a cellulózmolekulák között kialakuló közvetlen hidrogén-kötődést vázolja a 13. ábra.



13. ábra

Víz-molekulák hidrogénkötése a cellulózrostok között

A cellulóz-fibrillák vízvonzása függ a molekulahossztól, tekintettel a cellulóz-molekula - vizet jobban megkötő - redukáló vég csoportjainak a számától. A rendezett, azaz kristályos állapotú cellulóz-molekulák közé a vízmolekulák nem tudnak behatolni. (14. ábra).



14. ábra

A cellulóz hidratációja

Az eredetileg is ligninmentes cellulózrost (pl. pamut, linter), illetve a feltárással ligninmentesített cellulózrost (pl. fenyő-tracheida, lombos-libriform) felületén erősen poláris hidroxilcsoportok helyezkednek el. Ezek a rostok hidrofilek. Méginkább így van ez a búzaszalma (szklerenchíma) rostok esetében, ahol a poliózok nagyobb mennyisége, rövidebb lánchossza, karboxilcsoport-tartalma, több vízmegkötő atomcsoportja biztosít nagyobb hidrofilítást. A nagyobb, 10% feletti lignintartalmú rostok (pl. facsiszolat, félcellulóz) kevésbé hidrofilek. A fenilpropán alapegységekből felépülő hidrofób lignin inkrusztálja, beborítja a rostot, a fibrillákat, leköti a cellulóz és a poliózok vízmegkötő csoportjait, akadályozza a vízfelvételt (*Annus 2000a*).

3.4.3 A cellulózrost vízszorpciója és duzzadása

A ligninmentes és ligninmentesített cellulózrostok tömegére számított 1% vízmennyiség monomolekulárisan adszorbeálódik a fibrilla-felületeken, és csak 100°C feletti hőmérsékleten távolítható el. 30% relatív légnedvesség elegendő, hogy a ligninmentesített fa-cellulózroston

adszorpcióval kötött vízréteg alakuljon ki. A rost nedvességtartalma ekkor kb. 5%. 50% relatív légnedvességű térben, a fa-cellulózrost tömegére számított 28% vízmennyiség adszorpciójával teljesen telített lesz. Víz-közegben a cellulózrostok, rostanyagok 0-1% szárazanyagtartalommal híg szuszpenziót, 1-8% között kis sűrűségű, 8-16% között közepes sűrűségű, 16-40% között nagy sűrűségű pépet alkotnak.

Az előző fejezetben, a cellulózrostok felületi tulajdonságaival összefüggésben említésre került, hogy az anyag molekuláris szerkezetéből következően alakul a felület energia-állapota. Amennyiben a folyadék felületi energiája nagyobb mint a szilárd testé, akkor a folyadék nem fog szétterülni a szilárd test felületén. A víz behatolása a cellulózrost mikrorepedéseibe elősegíti a belső felületek szétválasztását, és lehetővé teszi a rost duzzadását. A vízbe (folyadékba) helyezett rost felületén kialakul az adszorpció réteg (szolvátréteg). A víz először a felületen elhelyezkedő hidroxil-csoportokkal talál kapcsolatot, majd a mikrohasadékon keresztül behatol a rostfal egyes rétegei közé, valamint a mikrofibrillák rendezetlen, amorf tartományába, végső soron a micellaközi térségbe. Itt is kapcsolatot létesít a micellák felületi hidroxil-csoportjaival. A rendezetlen, nem kristályos helyzetű cellulózmolekulák a vízmolekulák adszorpciójával hidrátburkot alakítanak ki. A vízmolekulák szétnyomják a fibrillákat, megnövelik a közöttük lévő teret. Ennek következménye a rost duzzadása. A duzzadással végbe mehet a primer sejtfal felbomlása és így a belső felületek szabaddá tétele. Ezzel megnövekszik a rost fajlagos felülete is. A cellulózrost duzzadása térfogat-növekedéssel járó folyadékfelszívás (abszorpció), amely a rostfalba behatoló, poláris hidroxil-csoportokat tartalmazó folyadék (víz, vizes oldat) hatására következik be. A rost duzzadása exoterm folyamat, tekintettel a duzzadó polimer fibrillás-, hálós szerkezetére, anizotróp, azaz a rostirányra merőleges, kétirányú jelenség. A rostok hossza nem változik. Száraz cellulózrostot 100% relatív légnedvességű térbe helyezve az átmérő-növekedés 25%-os. Ugyanezt a rostot vízbe helyezve, duzzasztva, 50%-os átmérő-növekedés is megfigyelhető. A nagyobb polióztartalmú, pl. búzaszalmából kinyert rost nagyobb vízmegkötésével, nagyobb mértékű a duzzadás is. A duzzadás elősegíti a cellulózrost felületen vékony fibrillák kiválását, ezáltal a kapcsolódásra, hidrogén-kötés kialakítására kész csoportok számának növekedését. A lignintartalmú rostok duzzadása kis értékű, mivel a lignin akadályozza a poliózok vízfelvételét, és a rostok felületén a fibrillák felhasadását, kibontódását. A cellulózrostok duzzadásának viszonylagos sorrendje: facsiszolat - szulfitos félcellulóz - pamut - linter - fehéritett kraft fenyőcellulóz - szulfit fenyőcellulóz - fehéritetlen kraft búzaszalmacellulóz, kraft fenyőcellulóz.

A cellulózrost egyik fontos tulajdonsága az, hogy folyadékba merítve, felületén, a fázishatáron disszociáló ionok, illetve poláris atomcsoportok révén elektromos kettősréteg, ezáltal

elektrokémiai (epszilon) potenciál jön létre. Ennek nagysága arányos az ion-aktivitással, illetve a folyadékkal érintkező felület ionvesztésével, viszont fordítva arányos a hőmérséklettel. A cellulóz elektrokémiai potenciálja normál körülmények között negatív, a cellulóz mellől kioldódó szerves vegyületek, valamint a poliózok savas jellegű vegyületeiből következően. Az elektrokinetika (zeta) potenciál az a potenciálkülönbség, amely a folyadékba merülő cellulózrost, és a folyadékban lévő részecskék töltései révén kialakuló adszorpciós, diffúziós réteg elmozdulása következtében lép fel.

3.4.5 A rost fajlagos felületének jelentősége a papír szempontjából

Megállapítható tehát, hogy a rostfelület összetett, számos vonatkozásban csak viszonylagosan értelmezhető fogalom. Mint azt az előző fejezetek részletesen tárgyalják, a felület egyrészt a térben elhelyezkedő tárgyak határa, más megközelítésben makroszkópikus fázisok érintkezésekor kialakuló réteg.

Amennyiben a papírszerkezetet vizsgáljuk, megállapítható, hogy azt a papírgyártási technológiák és az alkalmazott berendezések határozzák meg. A papír szerkezete a papírgyártás folyamatának háromdimenziós leképezéseként fogható fel. A papír olyan szerkezet, amelyben az egyes szerkezeti elemek anizotróp módon helyezkednek el egy háromdimenziós koordináta-rendszerben, különböző mértékben orientáltak, eltérő méretekké és anyageloszlással. A papír jellemzéséhez szükséges a felületgeometriai paraméterek meghatározása is, megalapozott vélemény kialakításához ezek ismerete elengedhetetlen. A felület geometriai jellemzése a felület alakzatának feltérképezésével, a felülettel párhuzamosan képzett, alaponaltól számított kiemelkedések, bemélyedések méreteinek és elhelyezkedésének meghatározásával, periódikus vagy sztochasztikus jellegének megállapításával történhet.

3.5 A papíripari cellulózrostok felületét módosító technológiai eljárások

3.5.1 Papíripari féltermékek előállítása

A féltermékgyártás meghatározott technológiai folyamatsor, amelyben a növényi nyersanyagból papír készítésére alkalmas rostos anyagot állítanak elő. Ezek a rostanyagok olyan cellulóz alapú féltermékek, amelyek a rostosítás módjától függően, a növény alkotóit többé-kevésbé változatlan formában, vagy a cellulózt kísérő anyagoktól eltérő mértékben mentesítve tartalmazzák.

A kiindulási növényi nyersanyagtól függően megkülönböztetünk fenyőcellulózt, lombosfa cellulózt, szalma cellulózt, nádcellulózt és számos egyéb félterméket. A féltermékek tulajdonságait a növényi nyersanyag és a feltárási, rostképzési eljárás együttesen határozza meg. A növények

egyedi rostjainak jellemző tulajdonságai vannak, amelyeket a kémiai összetétel és a morfológiai jellemzők határoznak meg. A növény szövetéből az egyedi rostokat valamilyen módon el kell különíteni, hogy papírgyártásra alkalmassá váljanak. A növényi szövet megbontására energiát kell felhasználni. A rostosítás a kialakított eljárások szerint mechanikai energiával, kémiai energiával, vagy a kettő kombinációjával, mechanikai és kémiai energia együttes felhasználásával végezhető el. A különböző eljárások eltérő célra felhasználható féltermékek előállítását teszik lehetővé. A növények rostokra bontása közben anyagveszteségek lépnek fel. Fontos gazdasági kérdés, hogy a növényi nyersanyag minél nagyobb hányada hasznosítható legyen féltermékként, ugyanakkor a vele szemben támasztott minőségi követelményeket is elégítse ki. A féltermékgyártás folyamatában az egységnyi nyersanyagból előállított félterméket hozamnak nevezik, és %-ban fejezik ki. A különféle rostképző eljárásokban előállítható féltermékek megnevezését és hozamát tartalmazza a 3. táblázat.

A rostosítás módja	Hozam (%)	A termék elnevezése
Mechanikai kezelés	95-98	facsiszolat
Mechanikai és hőkezelés	85-95	apritékcsiszolat, termomechanikai apritékcsiszolat (TMP)
Kémiai és mechanikai kezelés	65-86	félcellulóz
Nagyrészt kémiai kezelés	55-65	nagyhozamú cellulóz
Kémiai kezelés	45-55	rostcellulóz

3. táblázat

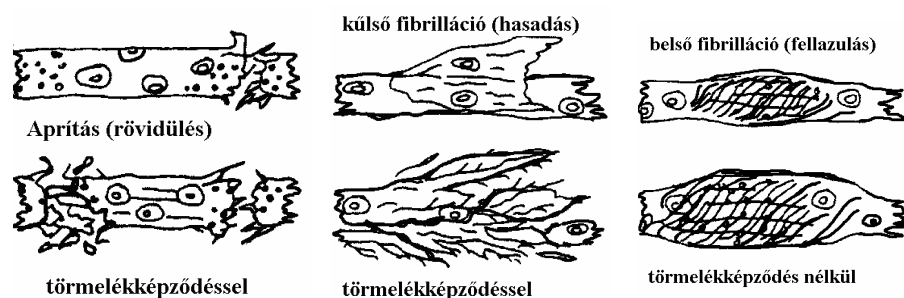
A féltermékek osztályozása a rostosítás módja alapján

Mint említettük a féltermékek körében a "cellulóz" elnevezés nem azonos a kémiai értelemben vett tiszta cellulózzal. Helyesebb lenne a "technikai cellulóz" megnevezés, azonban a gyakorlatban ez az elnevezés nem honosodott meg. A cellulóz mindig tartalmaz - egyéb összetevők mellett - több-kevesebb lignint is (Kutasi, 2003).

3.5.2 A papíripari rostanyagok őrlése

A papíripari féltermékgyártás rostjai nem alkalmasak arra, hogy belőlük közvetlenül papírt gyártsanak. Legkülső rétegük a primer sejtfal, amely rugalmatlan, fajlagos felülete és duzzadási hajlama korlátozott, így a rostok képlékenysége kicsi, felületük nem optimális a rost-rost kötés kialakítására. Őrléskor a rostokban legalább három folyamat játszódik le: aprítás, külső és belső felületnövekedés (15. ábra).

Tökéletes lapképzés csak helyesen őrlött rostanyagból lehetséges. Az őrlés igen bonyolult folyamat, elsősorban azért, mert a különböző eredetű nyersanyagok eltérő kezelést igényelnek.



15. ábra Az őrlés során bekövetkező változások alaptípusainak sematikus ábrázolása

Az őrlés a papírgyártás anyag-előkészítési folyamatának legfontosabb művelete. Az őrlés feladata, hogy a cellulóزالapú rostok vizes rendszerben való megmunkálásával, a papír szerkezetének és a lapképzési folyamatnak megfelelő tulajdonságú pépet állítson elő. Az őrlésen azt a mechanikai hatást értjük, amelyet a szuszpenzióban lévő, már duzzadt rostokra, illetve rostkötegekre a két, kemény anyagból készült és egymáshoz képest elmozduló őrlőtest között hat. Az őrlőberendezések legfontosabb alkotórészei az őrlőtestek, melyeket anyagtól és alaktól függetlenül őrlőkésnek nevezünk. A kések elmozdulása legtöbbször forgó mozgás eredménye. A kések részben a forgó rotoron, részben az álló részen, házban helyezkednek el. Egyes őrlőberendezésben a forgó és az álló rész helyett két ellentétes forgóirányú rész van. A kések között nagy sebességgel áthaladó szuszpenzióban roströvidülés és a fibrilláció játszódik le.

Ha az őrlés hatására, főleg a rostkötegekben levő rostok fellazítása, szétválasztása, illetve az egyedi rostok felületén a primer fal felhasítása következik be, az őrlés jellege fibrilláló, rostosító, hidratáló. Ha az őrlés hatására a rostok aprítása következik be, az őrlés jellege aprító vagy vágó. *Lele (2003)* Kajaani FS 100 típusú műszeres rosthosszúság vizsgálatai alapján őrlés hatására először a rostok fibrillálása, majd 50-60 °SR után a rostok 15-20%-os rövidülése következik be.

A téma fontosságát szemléltetik az újabb papíripari kutatások is. *Mutje és munkatársai (2005)* új típusú alapanyagok vizsgálata során, olajfából és eukaliptuszból nyert, eltérő módon feltárt cellulózzrostok esetében vizsgálták az őrlés hatását a mechanikai és fizikai paraméterek változására, valamint víztelenedésük alapján a fajlagos felület változására.

Broderick és Valade (1996) az őrlés intenzitásának és a fajlagos energiafelhasználásnak összehasonlító vizsgálatainál úgynevezett megvalósítási zónákat határoztak meg, az optimális energiafelhasználás érdekében.

Az őrlőberendezés nettó őrlési teljesítményét, a fajlagos élterhelésen keresztül az őrlőnyomás változtatásával lehet szabályozni. Értékét az őrlőberendezés terhelhetősége, a terhelőberendezés, az őrlő rost és a gyártandó papír tulajdonságai együttesen határozzák meg.

A pép hőmérséklete is hatással van az őrlési folyamatra. Az előfoszlatási művelet során még kedvező a nagyobb hőmérséklet, de az őrlés során a hőmérséklet emelkedése káros. Ilyen esetben lassul az őrlés sebessége, emelkedik az őrlés energiaigénye. Az őrlés jellege az aprítás irányába tolódik el, azonos őrlésfokra őrlésnél a nagyobb hőmérsékletű anyag szilárdsági jellemzői rosszabbak, mint a rendes hőmérsékleten őrlött anyag mutatói. Növekszik a káros gyantakicsapódás veszélye, egyes különleges szerkezeti tulajdonságok, mint pl. a zsírálló papír hólyagzó képessége, - meleg anyag őrlésekor csak nagyobb őrlésfokon alakulnak ki. A mérlegterhelésű hollandimalomnál és a pneumatikus, illetve hidraulikus terhelésű folyamatos őrlőben a késtávolság az őrlőnyomástól, a pépsűrűségtől és a rostanyag ellenállásától (őrlési tényező) függ. Ez utóbbi függ az őrlésfoktól is.

A késtávolság beállításánál a pépsűrűséget, az anyag tulajdonságait és az őrlés kívánt jellegét kell figyelembe venni. 1 mm-nél nagyobb késtávolság esetén őrlésről nem lehet beszélni, csak rostosításról. Az őrlési folyamat szokásos hőmérséklete 15-25 °C (Dieter, 1976).

A rosttulajdonságoknak az őrlés során bekövetkező változásai - a papíriparban általánosan használt empirikus mérőszám - a Schopper- Riegler fok növekedésében tükröződnek. A rost őrlési fokát jellemző Schopper - Riegler fokot elvileg mindazon tényezők befolyásolják, amelyek a rostokból kialakuló vázszerkezetre hatással vannak, ilyenek:

- a rostok fajlagos felülete,
- a rostok mérete és méreteloszlása,
- a rostok alakja és mikroszerkezete,
- a rostok adhéziója.

3.5.3. A rostok szárítása a papírgyártás során

A papírgyártó gép szárítószakasza a papírgyártás lényeges, a papír minőségét, tulajdonságait meghatározó része. Rendeltetése a nedves-prések által a papírból ki nem sajtolt víz elpárologtatása, ill. a nedves papírlap kiszárítása az ún. végnedvességi tartalomig (16.ábra).

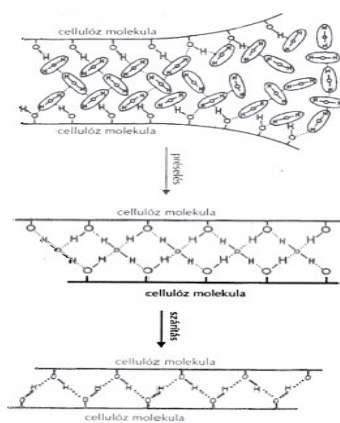
A papírt a gyártó gépen elhelyezett forgó, szárítónemizzel ellátott, vagy nemez nélküli, gőzzel fűtött hengeren, ill. hengerson, kontaktszárítási módszerrel szárítják. A szárítás intenzitásának növelésekor, vagy különleges papírok előállításakor kombinált szárítást is alkalmazhatnak.

A présszakasz után a nedves papírszalagot a víztelenítés befejezése céljából a papírgép szárítószakaszába vezetik, ahol a papír általában 30 másodpercet tartózkodik, és eltávolítják a préselés után még bennmaradt nedvességet. Erre többféle szárítási módszert is alkalmazhatnak:

érintéses (kontakt) szárítást forró hengerfelületen, hőáramlásos (konvekciós) szárítást szárítócsatornában vagy szárítókamrában, hőszugárzással nagyfrekvenciás, vagy infraszárítást.

A leggyakoribb módszer az érintéses vagy kontaktszárítás, amely a következő fázisokra osztható fel: hőátadás a szárítóhenger és a papír között, a papír és a papírban lévő víz felmelegítése, páraátadás a papírból a szárítónemeznek, páraátadás a papírból a környező levegőnek a szárítóhengerek közötti haladáskor, részleges vízgőz átadás a nemez és a környező levegő között, a szárítónemezben maradt nedvesség elpárologtatása a nemezszárító hengereken.

Az érintéses szárításhoz majdnem kizárólag forró, gőzzel fűtött forgóhengereket használnak. A szárítócsatornát főleg karton szárításához használják, míg a hőszugárzással végzett szárítást csak ritkábban, de mindig érintkezéses szárítással kombinálva alkalmazzák. A szárítócsatornákat papírfeldolgozó gépeken is megtaláljuk, pl. a mázoló- és lakkozógépeken. (Kutasi, 2003.; Vámos, 1980)



16. ábra A papír szárítása

3.6 A fajlagos felület és a szilárdsági tulajdonságok kapcsolata

Az eddigiekből is látható, hogy a növényi rostokból készült papírt különböző erők tartják össze: egyrészt az összekuszálódott hosszúkás rostok közötti súrlódási erők, másrészt a rostok érintkezési pontjaiban keletkező kötések. A rostok közötti kötéseket a rostok felületén található cellulóz-molekulák hidroxil-csoportjai közti hidrogénkötések alkotják. Őrlés során a rostok felülete nagymértékben növekszik a rájuk ható felhasító, fibrilláló és vágó hatás miatt.

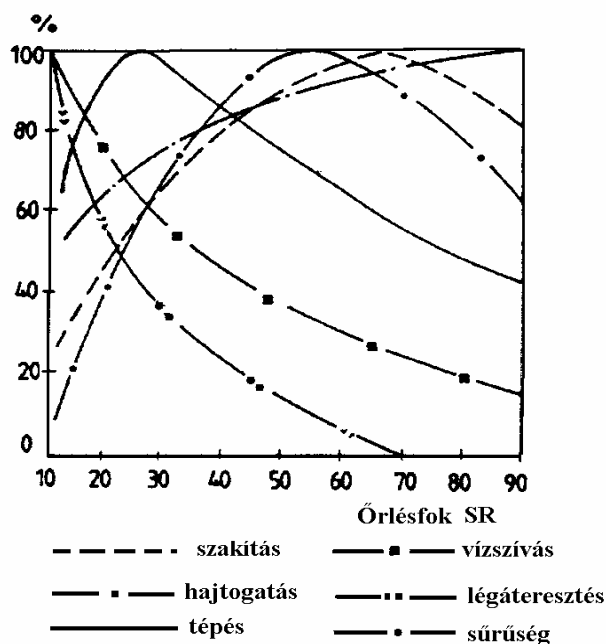
Tehát a rostok külső felülete képezi az egyetlen helyet, ahol a rostok közötti kötés létrejöhet és így ezeknek a felületeknek a kémiai tulajdonsága határozza meg többek között a kötés erősségét. A rostok belüli üregek pedig olyan papír tulajdonságokhoz járulnak hozzá, mint például az opacitás. Számos vizsgálat mutatta már be (Thode, 1950), (Broderick, 1996), hogy a rostok külső fajlagos felülete hogyan hat a papír szilárdságára. Így megállapítható, hogy a papír

szakadási hossza és repesztőnyomása jelentős mértékben azoktól a kapcsolatoktól függ, amelyek a száraz papírban keletkeznek a fibrillált rostfelületek érintkezésekor. Kimutatható továbbá, hogy a rost külső felületének fontos szerepe van a papírszilárdság növelésében, a cellulóz víztelenedő képességében, töltőanyag visszatartás növelésében és a nyomtatási tulajdonságok javításában (17. ábra).

Az érintkező felületek méretét a rost hosszának és átmérőjének, illetve falvastagságának viszonya, valamint a rosthosszúság megoszlás befolyásolja. Az érintkező felületek között létrejövő kötések száma pedig a kémiai összetételtől, valamint a rost felületének morfológiájától függ.

Megállapítható, hogy a rostanyag őrléssel elérhető tulajdonságainak, valamint az őrlésnél fellépő jelenségek és azoknak a lapképzésre, valamint a lap szilárdsági tulajdonságaira kifejtett hatásának megítélésére az érintkező felületek méretét meghatározó módszerek, a kötési pontok száma, a kötés erősségére utaló eljárások a legalkalmasabbak.

Két rost sok ponton történő érintkezésének egyik feltétele a nagy fajlagos felület. A fajlagos felület mérésével jól jellemezhető az őrlés előrehaladtával a rostok állapota, és azoknak a lapképzés során a szilárdsági tulajdonságokra kifejtett hatása.



17. ábra A laptulajdonságok viszonylagos változása az őrlésfok függvényében

Az utóbbi időben fokozott érdeklődés tapasztalható a rostsuszpenzió külső fajlagos felületének a papírlap fizikai, mechanikai tulajdonságaira kifejtett hatását illetően.

4. A vizsgálatok gyakorlati megvalósítása

A papíripari kolloid rendszerek, szuszpenziók vizsgálatának gyakorlati jelentősége abban áll, hogy a rostanyagok szerkezetének módosításával igen eltérő tulajdonságú cellulózrostok állíthatók elő. Ez a kapcsolat egyben megadja a tudományos kutatási feladatot is, nevezetesen a tulajdonságok szerkezetfüggésének megállapítását.

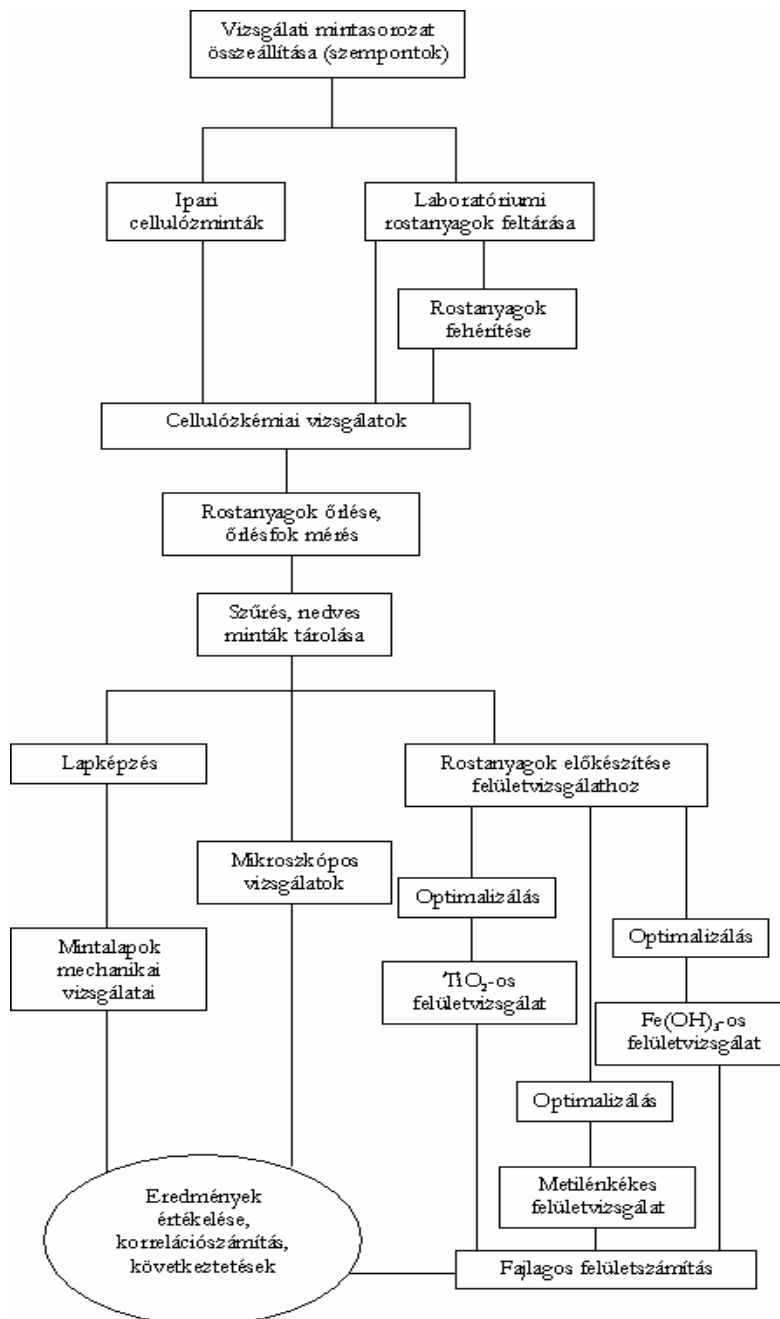
Mint azt *Robrsetzer* megjegyzi (1985) a víztartalmú cellulózrostok kolloid szerkezetének megállapítására alkalmas megbízható vizsgálati módszerek száma igen kevés. *Hernádi* (1980) valamint *Nevell és Zeroniann* (1987) összegzései alapján ismertetett módszerek, mint a fajlagos felület, vagy a porozitás méréséhez többnyire száraz minták szükségesek. A nedves cellulózrost megszáritása azonban irreverzibilis szerkezetváltozással jár, ami a papírgyártási gyakorlatból ugyan ismert, de a megváltozott tulajdonságok oka nem volt pontosan felderítve.

Az új módszerek alkalmazásának egyik fontos feltétele, hogy a vizsgálatokat víztartalmú rostokon, de legalább is előzetes száritás nélkül lehessen használni, tehát a kolloid szerkezetet abban az állapotban ismerjük meg, amelyben a vízben szuszpendált rost felhasználásra kerül.

Ezek figyelembevételével a vízközegben való részecske adszorpciós eljárás kidolgozása látszott a legmegfelelőbbnek. Mint azt már említettem, ha különböző nagyságú részecskék adszorpcióját, illetve tapadását mérjük, a részecskék által az egységnyi tömegű roston elfoglalt felület a részecskeméret növekedésével csökken, mert a nagyobb részecskék a belső felületek csökkenő hányadához férnek hozzá. Ismerve a különböző nagyságú részecskék helyigényét, kiszámítható a különböző rendű belső felületek (molekuláris, kolloid, durva) nagysága abban az esetben, ha a különböző részecskékből azonos szerkezetű adszorpciós réteg jön létre, azaz azonos borítottságú monomolekuláris réteg. Az általunk felhasznált anyagok részecskéi növekvő nagyságban: metilénkéék molekulák, vas-hidroxid szolrészecskék, és titán-dioxid részecskék.

4.1. A kísérlet során alkalmazott eszközök és módszerek

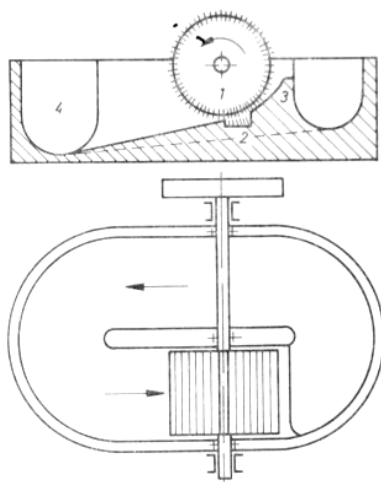
Laboratóriumi kutatómunkánk során háromféle növényi alapanyagból (pamut, búzaszalma, lucfenyő) előállított, összesen hat, eltérő módon feltárt és fehéritett papíripari rostanyagot vizsgáltunk. A vizsgálatok menetét és kapcsolatát mutatja az 18. ábra.



18. ábra A kutatómunka gyakorlatának menete

Laboratóriumi Valley-hollandi

Az őrlőberendezés nagyjából hasonló szerkezeti megoldású, mint az üzemi hollandik. Lényeges eltérés abban van, hogy az őrlőnyomás nem a dobkés, hanem az alapkés emelésével, illetve süllyesztésével változtatható. A dob fordulatszáma 500/perc. A foszlatás terhelés nélkül, az őrlés 55 kg-os terheléssel történt. A normál bemérésnek megfelelően, 450 g abszolút száraz cellulóznak megfelelő mennyiségű rostanyagot 22,5 l ösztérfogatra hígítva helyeztünk el a kádban, ekkor az anyagsűrűség 2%-os volt, majd meghatározott ideig őrlöttük a cellulózt. Az őrlésfok méréséhez szükséges nedves mintákat 3-5 perces rendszerességgel vettünk annak megállapítására, hogy a szuszpenzió a kívánt mértékben kiőrlődött-e?



19. ábra Hollandimalom laboratóriumi őrlőberendezés

Laboratóriumi keverő berendezés és őrlésfokmérő

A megfelelően kiőrölt cellulóz egy részét a hollandiból több részletben átvittük a keverőkészülékbe. A készülék üveg edénye 10 liter szuszpenzió befogadására képes, és keverője 3000, illetve 1000 ford/percre állítható. Az őrlött cellulózt 2 literre feltöltve 3000 percnkénti fordulatszámmal 2 percig homogenizáltuk. Ezután – a szabványnak megfelelően - feltöltöttük 6,67 literre, majd lassú keverés közben a végső őrlésfok méréshez három párhuzamos mintát vettünk ki, majd az edényt feltöltöttük 1000 ml-re.

Az 1 liter 2 g abszolút száraz cellulóznak megfelelő rostanyagot víztelenítettünk egy szabványos Schopper-Riegler rendszerű őrlésfokmérő berendezésen és a víztelenítés mértékéből a kalibrált mérőedény segítségével, három párhuzamos minta átlagértékéből határoztuk meg az őrlésfokot. A rostsuszpenzió sűrűsége 0,2% volt.

Lapképző berendezés

A keverőben lévő cellulóz bemért mennyiségét ismerve, bármilyen feltöltés esetén kiszámítható, hogy mennyit kell kivenni különböző négyzetméter tömegű lapok képzéséhez annak ismeretében, hogy a próbalapok felülete 314 cm^2 . Ezek alapján a kiőrölt rostanyag egy további részéből 80 g/m^2 tömegű lapokat készítettünk Erntst-Hage típusú félautomata laboratóriumi lapképző berendezésen.

A további vizsgálatokhoz - az anyag-előkészítés során - a lapképző berendezésen - vákuum segítségével - víztelenítettük a különböző cellulóz mintákat.

A mintalapok repesztési vizsgálatai

A repesztési vizsgálatokat az MSZ 5361-75-ös szabványszám szerint végeztük el. Ennek során az alábbi paramétereket határoztuk meg Mullén-rendszerű repesztő készülékkel.

Repesztési mutató: a repesztési szilárdság függ a négyzetmétertömegtől, ezért csak azonos tömegű papírokra ad összehasonlító értéket. Összehasonlításra a repesztési mutató alkalmazható, ami a repesztő nyomás és a négyzetmétertömeg hányadosa kPa-ban.

Repesztő szilárdság: a papírlap ellenállása egy fokozatos nyomásnak kitett gumi membrán deformáló hatásának. Mértéke a hidraulikus nyomás-repesztő nyomás- a repesztés pillanatában kPa-ban.

A mintalapok szakítási vizsgálatai

A szakítási igénybevételnél a lapot alkotó rostok közötti kapcsolatok száma és erőssége a meghatározó, a nagy felületen egymáshoz kapcsolódó rostokon a terhelés megoszlik, így növelve a papír szakítószilárdságát (*Nagy, Káldy, 1998*).

A szakítási vizsgálatot az MSZ 5360-71-es szabványszám szerint végeztük el. Ennek során az alábbi paramétereket határoztuk meg Alwetron-TH-1 típusú félautomata szakítóberendezés segítségével.

Szakadási hossz: az azonos szélességű papír vagy kartoncsík kiszámított határhosszúsága, amelyen túl az egyik végével felfüggesztett csík a saját tömegétől elszakad. Szakítógépen végzett mérés alapján számítható. Értéke g/m^2 tömegétől független. Mértékegysége: m. Gyakorlatban az értéke 1-10 km között változik.

Szakadási nyúlás: a vizsgálati csík elszakadása pillanatában mért nyúlás. Értékét mm-ben, vagy az eredeti hosszhoz viszonyítva %-ban adják meg. Gyakorlati értéke 0, 5-15 % között változik.

Szakítási mutató: a szakítószilárdság (N/m-ben kifejezve) osztva a négyzetmétertömeggel.

Szakító erő: az a N-ben kifejezett erő, amelynek hatására a húzóigénybevételnek kitett papírcsík elszakad.

Szakítószilárdság: az egységnyi szélességre eső legnagyobb szakítóerő, amelynek a papír, illetve karton szakadás előtt ellenáll, szabványos vizsgálati körülmények között, értékét kN/m –ben adják meg. Méréséhez ingás Schopper-rendszerű, vagy állandó húzási sebességgel működő szakítógépeket alkalmaznak. Gyakorlatban értéke 0, 8-18 kN/m között változik

A mintalapok tépővizsgálatai

A tépőszilárdságot elsősorban a lapszerkezetet adó rostok hosszúsága és rugalmassága befolyásolja (*Kulcsár, 1980*), melynek mérését az MSZ 5367-71-es szabványszám szerint végeztük el. Ennek során az alábbi paramétereket határoztuk meg Elmendorf-féle szakító-berendezés segítségével.

Tépőszilárdság: a papír mN-ban kifejezett ellenállása dinamikus nyíró igénybevétellel szemben, szabvány körülmények között. Vizsgálható a papír sértetlen éle mentén a tépőerővel szembeni ellenállás, vagy betépés után a továbbtépéssel szembeni ellenállás.

Tépési mutató: a papír, vagy lemez tépési ellenállása osztva a g/m^2 tömeggel. 1 g/m^2 tömegű papírra vonatkoztatott erő. Mértékegysége: mNm^2/g .

A mintalapok légáteresztésének vizsgálatai

Légáteresztési vizsgálatot az MSZ 5386-53-as szabványa szerint végeztük el.

A papírlap porozitásából eredő tulajdonság, amelyet egy meghatározott nedvességtartalmú és méretű lapmintán, meghatározott nyomáskülönbségnél átfolyó levegő mennyiségével jellemzünk.

Spektrofotométer

A spektrofotométerek színeképelemző készülékek és fotométer kombinációi. Ezek a készülékek az abszorpciós színekép felvételén kívül intenzitásmérést is lehetővé tesznek.

A spektrofotométer a Lambert-Beer -törvény alapján ismeretlen koncentrációk meghatározására alkalmaztuk. A törvény a fényabszorpció (fényelnyelés) mértékét fejezi ki. A 10. összefüggés alapján -az abszorbancia mérésével- oldatok ismeretlen koncentrációja határozható meg.

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C_b \cdot l \quad (10)$$

aból:

A: az abszorbanca,

I₀: beeső fény erőssége, (I)

I: az áteresztett fény erőssége, (I)

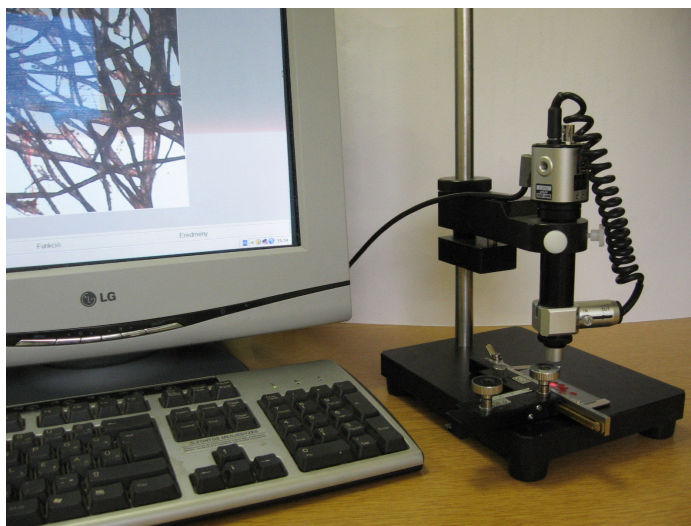
ε: moláris abszorpciós együttható (m² / mol),

C_b: b oldat koncentrációja, (mol / m³),

l: az elnyelő közeg rétegvastagsága (m)

Videomikroszkóp

A berendezéssel a rostok alakját, morfológiai jegyeit és a fibrillálódás mértékét vizsgáltuk. A készülék lényegében egy digitális kamerából és változó nagyítású objektívsorból áll, melyekhez egy képfeldolgozó szoftver tartozik. A rendszer személyi számítógéphez és ezen keresztül különféle hálózatokhoz csatlakoztatható. A megfigyelési mező területe, a megfigyelési távolság és a nagyítás az objektívekkel és a fókuszálóval változtatható. A tárgyasztal, vagy a minta megvilágítása az objektíven keresztül, vagy körkörös LED megvilágítással történhet. A színes digitális felvételek nagyítási adatait a monitor mérete és képfelbontása, valamint az objektív nagyítása határozza meg. A vizsgálatokhoz *WAT-250 D (W96P)* típusú berendezést használtam (20. ábra).



20. ábra *WAT-250 D (W96P)* típusú videomikroszkóp monitorral

A cellulóz minták pH meghatározása és beállítása

A vizsgálatokhoz a cellulózrost mintákat 3,8-4,0 pH értékűre állítottuk be 0,01mol/l-es HCl illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal. A szuszpenziók pH értékét osztott pH papírral és Mini-Digi típusú, hordozható pH mérő készülékkel ellenőriztük.

4.2 A kísérleti anyagok és előkészítésük

A különféle cellulózrostok összehasonlítására ismert körülmények között, nagyüzemben előállított rostanyagok csak részben álltak rendelkezésre, ezért szükséges volt a megfelelő cellulózrost minták kisüzemi előállítására is, a további vizsgálatoknak megfelelő szempontok szerint.

A vizsgálati modellsorozatot három különböző növényi nyersanyagból, pamutból, búzaszalmából és lucfenyőből állítottam össze. A pamutrost jellemzően különböző rostméretű, gyakorlatilag homogén állományú cellulóz. A búzaszalma rostok lignintartalma jelentősebb, viszont heterogén sejtalkománya miatt összetétele is heterogén. A lucfenyő faanyag döntően tracheida rostokból áll, melynek lignintartalma natív állapotban közel 30%.

Az alapanyagokból kémiai feltárással, illetve mechanikai kezeléssel közel 2 kg-os mennyiségben kerültek előállításra a modell-rostanyagok.

Az egyes minták elnevezését és feltárási körülményeit az alábbiakban részletesen ismertetem.

Lúgosan kezelt pamutrost

A vizsgálathoz kiválasztott – mikroszkópos vizsgálatok alapján közepesen érett – natív pamutcsomókat olló segítségével, átlagosan 25 mm hosszúra vágtuk. Az aprítékot a portól és egyéb szennyezőktől (csomók, magok, stb) rázással részlegesen megtisztítottuk. Ezt követően a pamutszálak felületén található viaszos réteget meleg lúgoldatos kezeléssel távolítottuk el. A feltárások 150 literes forgó főzőben történtek. A feltárási körülményeket korábbi tapasztalataink és a szakirodalom alapján az alábbiakban határoztuk meg.

Az alkalmazott NaOH koncentrációja 6 m% volt az abszolút száraz pamutrostra vonatkoztatva, melyhez 0,5 m/m%-os nemionos tenzidet adagoltunk.

A főzést 20 perc felfűtési idő után 40 percen keresztül 383 K-en végeztük. A főzés direkt gőzbevezetés útján történt.

A kémiailag feltárt rostanyagot a főzés után Sprout-Waldorn készülékben, több szakaszban rostjaira foszlattuk, melynek során a kezdeti késtávolság 2,5 mm, a befejező pedig 1,2 mm volt. Ezt követően a rostokat bőséges vezetéki vízzel átmostuk, majd 0,01 mol/l-es HCl oldattal illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal 3,9-4,1-es pH-ra állítottuk be. Végül leszűrtük a szuszpenziót és a nedves mintát polietilén zacskóban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, hűtőszekrényben tároltuk a további vizsgálatokig.

Fehérített pamutrost

A fehérített pamutrost előállításakor az előzőekben ismertetett, lúgosan feltárt, fehérítetlen pamut esetében használt feltáró elegyhez 5 m/m%-os H₂O₂-t és 0,5 m%-os vízüveget is adagoltunk, a főzési időn és a főzési hőmérsékleten nem változtattunk. A kémiai kezelést követően, a rostanyaggal a lúgosan feltárt pamuttal megelőző módon jártunk el.

Pamut linter

A linternek nevezett, rövid szálú vizsgálati rostanyag esetében a feltárást nem mi végeztük. A rostanyag ipari körülmények közötti előállítására vonatkozó adatok szerint az 1-2 mm hosszú rostokból álló, lúgos előkezelésű, fehérített pamut linter feltáró vegyszere NaOH volt. A viaszréteg eltávolítása után két szakaszos, hidrogén-peroxidos (H₂O₂) fehérítést alkalmaztak, majd végül a rostanyag enyhe előőrlést kapott. A főzési idő és a főzési hőmérséklet értékei azonban nem ismertek.

A linter modellsorozatba való bevonását több szempont is indokolta. Egyrészt az ipari körülmények között feltárt cellulózok összehasonlíthatósága a labor körülmények között feltárt rostanyagokkal, másrészt a korábbi tapasztalataink szerint az ipari rostanyagok paraméterei egalizáltabb képet mutatnak, mint a laborban készített minták.

Fehérítetlen búzaszalma cellulóz

A kísérletek céljára választott búzaszalmát szecskavágón, átlagosan 30 mm hosszúra aprították. A szecskát a portól és egyéb szennyezőktől (csomók, magok, stb) rázással megtisztították. Ezt követően a szalma feltárása a hazai körülmények közötti egyik leggyakoribb, ún. szulfátos eljárással történt. A feltárási körülmények az alábbiak voltak.

Az alkalmazott vegyszer koncentrációja 13 m/m%- volt az abszolút száraz szalmára vonatkoztatva. A szulfiditás mértéke (S°), azaz az Na₂S aránya a teljes feltáró lúgra vonatkoztatva 15% volt.

$$S^{\circ} = \frac{Na_2S}{Na_2S + NaOH} \cdot 100 \quad (11)$$

abol:

S° : szulfiditás Na₂O-ban kifejezve, [%]

Na₂S : nátrimszulfát anyagmennyisége, [mol]

NaOH: nátriumhidroxid anyagmennyisége, [mol]

A főzést felfűtési idő nélkül 20 percen keresztül 443 K-en végezték. A főzés direkt gőzbevezetés útján történt. Az így nyert rostanyag hozama 50,0 % lett, a lignintartalom 4% alá csökkent.

A kémiaileg feltárt rostanyagot a főzés után Sprout-Waldorn készülékben, több szakaszban rostjaira foszlatták, melynek során a kezdeti késtávolság 2,5 mm, a befejező pedig 1,2 mm volt. Ezt követően a rostokat bőséges vezetéki vízzel átmosták, majd 0,01 mol/l-es HCl oldattal illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal 3,9-4,1-es pH-ra állítottuk be. Végül leszűrtük a szuszpenziót és a nedves mintát polietilén zacskóban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, hűtőszekrényben tároltuk a további vizsgálatokig.

Fehérített búzaszalma-cellulóz

Az fehérített búzaszalma rostanyag előállítása a fehérítetlen búzaszalmánál ismertetett módon történt. A rostanyag ligninmentesítését elemi klórral (Cl_2) végezték el. Az alkalmazott vegyszer koncentrációja 6 m/m%- volt az abszolút száraz szalmára vonatkoztatva. Az így nyert rostanyag hozama 45,0 % lett, a lignintartalom 2% alá csökkent.

Ezt követően 2 m%-os töménységű lúgos mosást (NaOH), majd 3 m/m%-os hipokloritos (NaOCl) oxidációt alkalmaztak a rostanyag fehérítésére.

Az ipari feltárású és fehérítésű kiszárított rostanyagot áztattuk, szuszpendáltuk, majd a rostokat vezetéki vízzel átmostuk, és 0,01 mol/l-es HCl oldattal illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal 3,9-4,1-es pH-ra állítottuk be. Végül leszűrtük a szuszpenziót és a nedves mintát polietilén zacskóban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, hűtőszekrényben tároltuk a további vizsgálatokig.

Lucfenyő rostcellulóz

A rostanyag mechanikai úton előállított faaprítékból történt. A lucfenyőrostok feltárását, a hazai körülmények között gyakran alkalmazott másik, úgynevezett szulfátos (kraft) eljárással végeztük el. A feltárások 150 literes forgó főzőben történtek. A feltárási körülményeket korábbi tapasztalataink és a szakirodalom alapján az alábbiakban határoztuk meg.

Az alkalmazott feltárológ koncentrációja 18 m%- volt az abszolút száraz rostra vonatkoztatva. A szulfiditás mértéke (S°) azaz az Na_2S aránya a teljes feltároló lúgra vonatkoztatva 0,2, vagyis 20% volt.

A főzést egy óra felfűtési idő után 135 percen keresztül 438 K-en végeztük. A főzés direkt gőzbevezetés útján történt. Az így nyert rostanyag hozama 51,8 % lett, ez ebben az esetben közel 10%-os lignintartalmú rostanyagot jelent.

A kémiailag feltárt rostanyagot a főzés után Sprout-Waldorn készülékben, több szakaszban rostjaira foszlattuk, melynek során a kezdeti késtávolság 2,5 mm, a befejező pedig 1,2 mm volt. Ezt követően a rostokat bőséges vezetéki vízzel átmostuk, majd 0,01 mol/l-es HCl oldattal illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal 3,9-4,1-es pH-ra állítottuk be. Végül leszűrtük a szuszpenziót és a nedves mintát polietilén zacskóban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, hűtőszekrényben tároltuk a további vizsgálatokig.

A vizsgálatokhoz a fentiek szerint előállított modellsorozatban - a morfológiai különbségeken túlmenően -, hat különböző előállítású és különböző kémiai összetételű rostanyag szerepelt. A kémiai összetétel alapján az anyagok három nagy csoportba sorolhatóak: a pamutcellulózok esetében beszélhetünk eredetileg ligninmentes rostanyagokról, a búzaszalmák esetében ligninmentesített cellulózzrostokról, amelyek lignintartalma kevesebb mint 5%, és 6-20% közötti lignintartalmú mintáról a lucfenyő rostcellulóz esetében.

Az összehasonlíthatóság kedvéért a kémiai kezelés, feltárás és fehérités technológiai paramétereit a 4. számú táblázatban foglaltam össze.

minta	rost típus	vegyszer	koncentráció (m%)	fehérités	koncentráció (m%)	S°	feltárási idő (min)	feltárási hőmérséklet (K)	hozam (%)
1.	lúgosan kezelt pamutrost	NaOH + tenz.	6+0,5	nem volt	0	0	20+40	383	
2.	fehéritett pamutrost	NaOH + tenz	6+0,5	H ₂ O ₂	5	0	20+40	383	
3.	pamut linter	NaOH	-	H ₂ O ₂	-	0	-	-	
4.	fehéritetlen szalmacellulóz	NaOH+Na ₂ S	13	nem volt	0	15	20	443	50,0
5.	fehéritett szalmacellulóz	NaOH+Na ₂ S	13	Cl ₂	6	15	20	443	45,0
6.	lucfenyő rostcellulóz	NaOH+Na ₂ S	18	nem volt	0	20	60+135	438	51,8

4. táblázat A kémiai kezelés, feltárás és fehérités technológiai paramétereit

4.3 A rostanyagok kémiai összetételének vizsgálatai

A kemo-mechanikai eljárásokkal feltárt és fehéritett rostanyagok kémiai összetételét a cellulózzrostoknál szokásos laboratóriumi vizsgálatokkal határoztam meg. A vizsgálati eredmények számításakor azokat – a szabványoknak megfelelően, - mindig az abszolút száraz rostmennyiségre vonatkoztatva közlöm. A kémiai vizsgálatok eredményeit az 5. számú táblázatban foglaltam össze.

Minták nedvességtartalmának meghatározása

A rostanyagok nedvességtartalmának meghatározását az MSZ 5395-69 szerint végeztem. A nedves cellulózból - ismert tömegű bemérőedénybe - megközelítőleg 2 g nedves anyagot mérünk be analitikai mérlegen - ügyelve arra, hogy az edényt a lehető leghamarabb zárjuk. A szárításhoz a mintát 376 K-re fűtött szárítószekrénybe helyezük az edény fedelét levéve, és tömegállandóságig szárítjuk. Ez, a gyakorlati tapasztalatok alapján átlagosan 3 óra volt.

A mintákra - kiszáradás után - visszahelyezzük a bemérőedény fedelét és a mérőedénnyel együtt exikátorban szobahőmérsékletre hagyjuk lehűlni. Az edényt mintával együtt lemérjük.

Az anyag nedvességtartalmát %-ban a következő képlettel számítjuk ki:

$$N = \frac{(a - b)}{a} \cdot 100 \quad (12)$$

ahol:

- N : a nedvességtartalom, [%]
- a : a nedves minta tömege, [g]
- b : a kiszáritott minta tömege, [g]

Holocellulóztartalom meghatározása

Az eljárás célja a rostanyag ligninmentesítése a cellulóz- és hemicellulóztartalom, tehát a teljes cellulóztartalom károsodása nélkül. A vizsgálatok a Wiese-féle meghatározás szerint történtek, a lignin kioldását ecetsavas közegben nátriumkloritos (NaClO_2) oxidációval végeztük. A mérések egyéb paraméterei és az eredmények értékelése (párhuzamos minták száma, szórás, átlag) az MSZ 5397-52 számú szabvány szerint meghatározottak. Az eredményeket az 5. számú táblázatban foglaltam össze.

Alfacellulóztartalom meghatározása

Az alfacellulóztartalom a cellulózok lúgoldhatóságának jellemzésére a gyakorlatban legrégebben használt és legelterjedtebb mérőszám, amely a művelet során kioldódó poliózok mennyiségének meghatározására szolgál. A vizsgálatot az MSZ 5398-88 alapján végeztük.

Hemicellulóztartalom meghatározása

A hemicellulóztartalom meghatározása az alfacellulóz lúgos szűrletében lévő poliózok káliumbikromátos oxidációjával történt. Az oxidációhoz elfogyasztott káliumbikromát

mennyiségét a bikromát felesleg jodometriás visszamérésével határoztam meg. A vizsgálatot az MSZ 5397-52 alapján végeztük.

Lignintartalom meghatározása

A meghatározást a rostanyagok előkészítése, azaz extrakttartalmának eltávolítása után, a poliszacharidok lebontásával, a Kőnig-Komarov-féle eljárás szerint, 72%-os kénsavval végeztem. A reakció meggyorsítása érdekében a kénsavas kezelést 298 K-en, termosztátban folytattam le, majd a desztillált vízzel felhígított elegyet visszafolyós hűtővel ellátott lombikba forraltam. A ligninmeghatározást minden egyéb paraméter tekintetében az MSZ 8234-87 alapján végeztük.

Extrakttartalom meghatározása

A rostanyagok vizsgálata során Soxhlet-féle extraháló készülékkel dolgoztam, extrahálószerként benzol-etanol 2:1 arányú elegyét használtam. A vizsgálatot az MSZ 8233-86 alapján végeztük.

Hamutartalom meghatározása

A hamutartalom meghatározásakor a rostanyagokból 848±25 K-en, tömegállandóságig izzított, visszamaradt, szervesetlen anyaghányadot határoztuk meg az MSZ ISO 1762 alapján.

A cellulózrost minták zéta-potenciál értékének meghatározása

A zéta-potenciál az elektrokinetikai potenciál azon fajtája, amely a szilárd-folyadék fázishatár felületen lép fel. Az anyagok határfelületének töltése származhat a specifikusan adszorbeálódott ionokból, ionos tenzidek és polielektrolitok adszorpciójából, valamint felületi disszociációtól. Egyenáramú elektromos feszültség hatására a kettős réteg megszakad, és a részecskék a felület töltéselőjelének ellentétes elektródja felé vándorolnak az elektroforézis jelenségének megfelelően.

A zéta-potenciál mérésére az előbbi elven alapuló, a BMF RKK MTI-ben található, látható fényrel üzemelő mérőberendezést használtuk, melynek méréstartománya ± 200 mV, mérési pontossága $\pm 0,2$ mV.

Kémiai összetétel	lúgosan kezelt pamutrost	fehérített pamutrost	pamut linter	fehérítetlen szalmacellulóz	fehérített szalmacellulóz	lucfenyő rostcellulóz
holocellulóz tart. (%)	98,3	99,49	-	88,2	95,61	-
alfacellulóz tart. (%)	98,74	98,83	97,6	63,2	86,61	71,4
hemicellulóz tart. (%)	0	0,63	0,5	21	8,79	14,1
lignintartalom (%)	0,53	0,11	0	3,9	2,43	10,6
extrakt tartalom (%)	0,45	0,41	0,4	4,1	1,83	2,8
hamutartalom (%)	0,82	0,78	0,7	3,9	0,55	0,9
zéta-potenciál	-25	-31	-19	-35	-36	27

5.táblázat A rostanyagok kémiai összetételének vizsgálati eredményei

A 6-féle rostanyag kémiai összetételének eredményeit tekintve, több szélső értéket is meghatározhatunk. A lignin tartalom tekintetében a modellsorozat egyik végén a gyakorlatilag ligninmentes (közel 100%-os cellulózból álló) pamutminták, másik végén a lucfenyő minta áll, közel 11%-os lignintartalommal.

Megállapítható, hogy mind a lucfenyő-, mind a szalmacellulóz minták esetében a feltárás előrehaladtával a csökkenő lignintartalomhoz és polióztartalomhoz (hemicellulóz) növekvő cellulóztartalom járul.

Sajátos összetételű a két búzaszalma-cellulóz minta, hiszen minimális ligninmennyiségük mellett jelentős polióztartalommal rendelkeznek, melynek kémiai összetétele a lucfenyő rostanyagtól összetételében is különbözik.

4.4 A különböző rostanyagok őrlése

Az előállított fehérített és fehérítetlen cellulózzrost fajták a további vizsgálatok céljaira, feltárásuk után laboratóriumi hollandiban kerültek őrlésre. Az őrlés és a rostanyagok különböző rendűségű felületének változása közötti kapcsolat megállapításához, ki kellett választani egy megfelelő laboratóriumi őrlőberendezést, amely az ipari őrlőberendezésektől eltérő jellege és hibái mellett is lehetővé teszi a vizsgálati anyagok összehasonlítását és azok reprodukálhatóságát. A kutatás céljaira az ismert és rendelkezésre álló berendezések közül a Valley-hollandi felelt meg leginkább. A laboratóriumi és az üzemi őrlőberendezések között az őrlés módjában ugyan mutatkoznak eltérések, de a kutatómunka céljával kitűzött vizsgálatok üzemi körülmények között csak nehezen valósíthatóak meg. Ennek elsődleges oka a vizsgálati anyagok kis mennyisége, de nagy varianciája, másrészt az üzemi őrlés során elkerülhetetlenül fellépnek különféle külső

behatások, mint pl. anyagváltozás, szennyezések, a gépek üzemeltetése során előálló egyenlőtlenségek.

Az őrlőberendezés felépítését és jellemzőit a 4.1. fejezetben ismertettem. A dobkés állandó fordulatszámaival, a szuszpenzió azonos sűrűségével és az őrlési idő mérésével biztosítható a teljesen azonos körülmények közötti őrlés. További előnye, hogy nagyobb mennyiségek őrlésére is alkalmas, így az adott őrlésfokonként vett minták teljes mennyisége egyszerre készülhetett el.

A cellulózminták őrléséhez a nedves rost szárazanyagtartalmát ismerve mértük be a szabványos mennyiséget. Az őrlés során a szuszpenzióból 5-10 percenként három párhuzamos mintát vettünk, és mértük a SR-fokot. A Shopper-Riegler fok (SR) a rostsuszpenzió víztelenedésére jellemző szám, melynek értéke korrelációt mutat a rostok hosszúságával és felületi tulajdonságaival (Zsoldos, 1980). Az összehasonlíthatóság miatt a modellsorozat minden eleméből 0-perces, azaz foszlatott állapotú, majd 35-, 55-, és 75 SR-fok körülre kiőrölt rostmintákat készítettünk.

Az őrlésfok változását az ahhoz szükséges idő függvényében ábrázolva, őrlésgörbék határoztam meg. Az interpolált görbéket Microcall Origin nevű programmal készítettem és meghatároztam az interpolált függvények regressziós értékét. Az őrlés átlagos sebességét, vagyis a teljes őrlésidő alatt bekövetkező maximális őrlésfokváltozást (v_{SR}) is kiszámítottam az alábbi módon.

$$v_{SR} = \frac{\Delta SR}{\Delta t} = \frac{SR_{max} - SR_{min}}{t_{max}} \quad (13)$$

ahol:

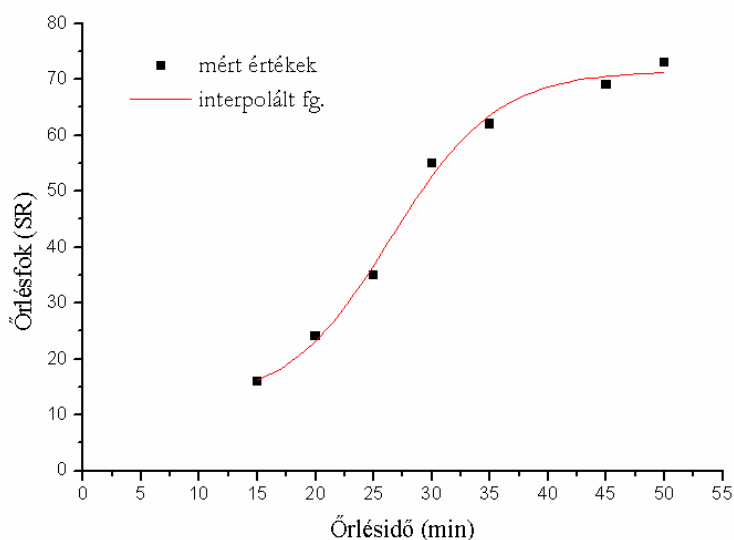
- v_{SR} : őrlési átlagsebesség, [SR/min]
- SR_{max} : maximális őrlésfokérték, [SR]
- SR_{min} : a foszlatott rost őrlésfokértéke, [SR]
- t_{max} : maximális őrlésidő [min]

A megfelelő mennyiség kiőrölése után a nedves cellulózmintákból egy részt Ernst-Hage típusú laboratóriumi lapképzőbe vittünk át, és 15 db, kb. 80 g/m²-es lapot készítettünk. A minta másik részét a lapképző-berendezéssel leszivattuk és hűtőszekrényben, nedves állapotban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, (hűtőszekrényben) tároltuk a további vizsgálatokig. A cellulózzrost minták pH értéke az őrlés során használt csapvíznek megfelelően 6,5-7 körül volt, ami a lapképzés szempontjából megfelelő, de a felületvizsgálatokhoz a minták ismételt pH beállítására volt szükség a 4.1-ben leírtak szerint.

4.4.1 A pamutcellulóz minták őrlésének sajátosságai

Az őrlésgörbék már maguk is jellemző képet adnak az egyes cellulózrost mintákról. A pamutcellulózok esetében megállapítható, hogy a lúgos feltárású, fehérített cellulózrost minta gyorsabb ütemben őrlődik, mint a fehérítetlen, az eltérés 14,03%. Az őrlésfokváltozás átlagos üteme a fehérítetlen minta esetében 0,98 SR/min, a fehérített mintánál 1,14 SR/min. Ez a sajátosság a többi rostanyag esetében is megfigyelhető és megegyezik az ipari tapasztalatokkal is. Az eltérést az magyarázza, hogy a viszonylag kíméletes fehérítés során a primer sejtfal fellazul, míg a lignin és az extrakt anyagok egy része eltávolításra kerül. Ennek következtében a fehérített rostok duzzadása, és így a rostok őrlése könnyebben megy végbe, mint a zártabb struktúrájú fehérítetlen cellulózokban, ahol a kisebb felület akadályozza az intermolekuláris kötések kialakulását.

A **lúgosan feltárt, fehérítetlen pamutcellulózrost** őrlésgörbéjét a mérési átlagokra interpolált, exponenciális ún. Boltzman függvénnyel közelítettem (21. ábra). A mérési értékek elemzésénél az őrlésfok és az őrlés idő közötti korrelációs együttható értéke 0,9588 volt, a magas érték indokolja a meghatározható függvénykapcsolat feltételezését. A mérések eredményeit a melléklet m1. táblázata tartalmazza.



21. ábra A lúgosan kezelt pamutrost őrlésgörbéje

Az interpolációt mindegyik minta esetében Microcall Origin 5.0 nevű programmal végeztem. A legnagyobb regressziót az alábbi függvény adta az adott tartományon:

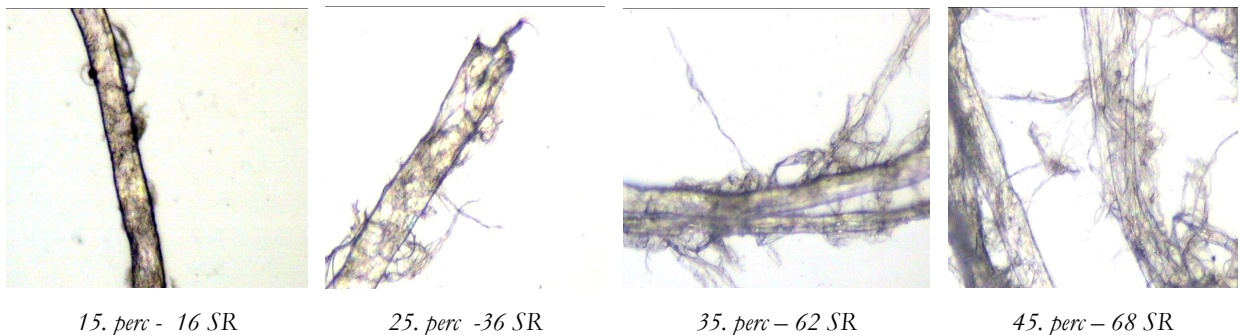
$$B_{(t)} = \frac{-59,73}{1 + e^{(t-26,49)/4,526}} + 71,49 \quad (14)$$

abol:

$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

A görbe három elkülöníthető szakaszra bontható, két érintőponttal ($t=20$ és $t=35$ min-nél), mely hasonló képet mutat az ipari körülmények között őrlt rostok őrlésgörbéivel. A görbe első, kis meredekségű szakaszában az őrlési sebesség kicsi, ekkor kezdődik a rost szétrétegződése, valamint jelentősebb duzzadása. Bár ez a szakasz a viszonylag natív jellegű minta esetében igen rövid, mivel a pamutrostok nagy hosszúságuk miatt csak 15 perc őrlés után váltak alkalmassá szabványos mintavételre az őrlésfok-méréshez. Ezt követően a primer sejtfal és szekunder sejtfal külső rétegén megindul a fibrillálódás, ez viszonylag gyors őrlésfokváltozást eredményez. Végül jelentőssé válik a roströvidülés. Ez a folyamat a görbe harmadik szakaszára jellemző.

Az őrlési folyamatok nyomonkövetésére a szuszpenzióból vett mintákat videomikroszkópos vizsgálatnak is alávettem. A 22. ábrán és a melléklet m1. ábrájának felvételein jól megfigyelhető a fentiekben leírt rostfelület változás.



22. ábra A különböző őrlésidőjű és őrlésfokú, lúgosan feltárt pamutrost minták videomikroszkópos felvételei

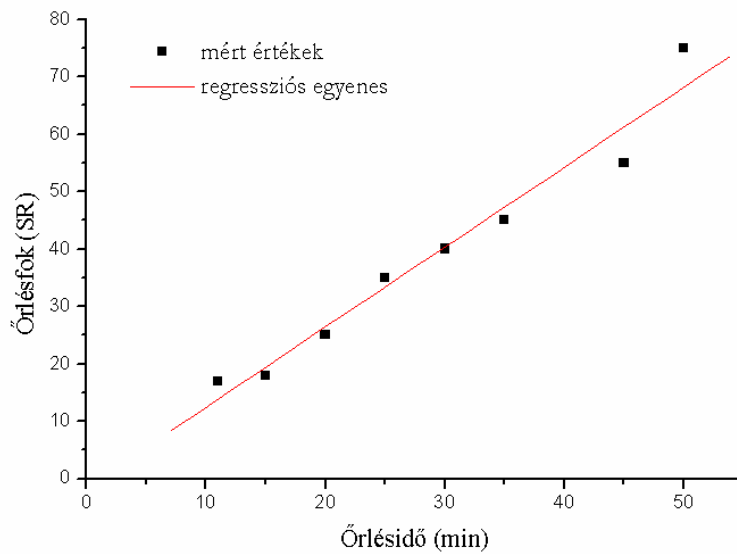
A **fehérített pamutrost** őrlésgörbéje (23. ábra) jelentősen eltér a fehérítetlen mintáétól. Az őrlésfok mérések átlagai igen magas korrelációt mutattak az őrlésidővel, a korrelációs együttható értéke: 0,9801, ez megegyezik a mérési pontokra illesztett regressziós egyenes meredekségével.

$$B_{(t)} = 1,392t - 1,451 \quad (15)$$

abol:

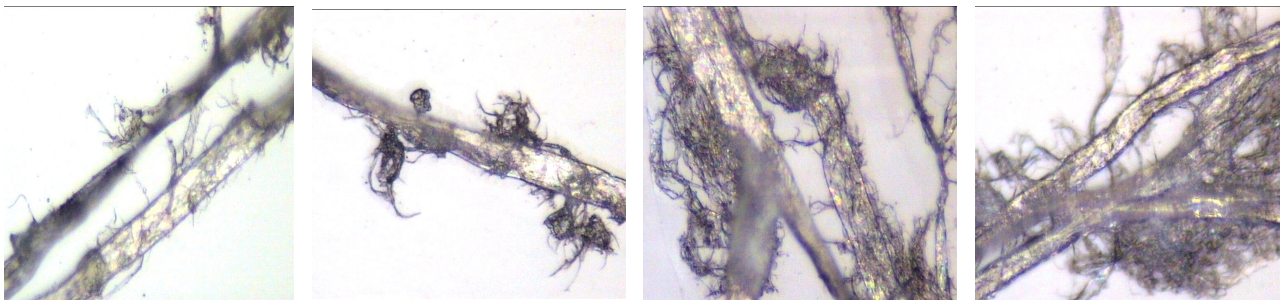
$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

A mérések eredményeit a melléklet m2. táblázata tartalmazza.



23. ábra A fehérített pamutrost őrlésgörbéje

A 23. ábrán látható egyenes kiegyenlítettőbb őrlési folyamatra utal. Ennek oka az, hogy a fehérítés során eltávolított járulékos anyagok helyén a primer sejtfal megnyílt és viszonylag könnyen megindulhatott a fibrillák és miofibrillák lehasadása. Ezt megerősítik a mintákról készült videomikroszkópos felvételek is (24. ábra).



11. perc - 17 SR

25. perc - 35 SR

35. perc - 45 SR

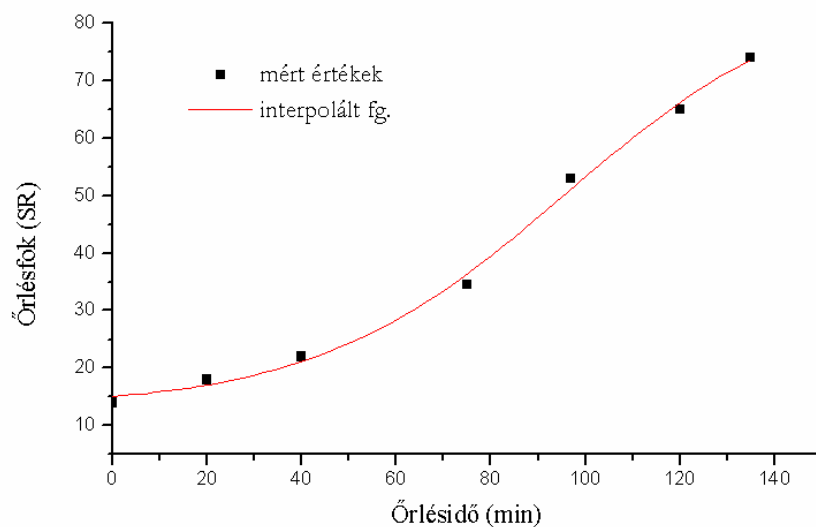
50. perc - 75 SR

24. ábra A különböző őrlésidőjű és őrlésfokú, lúgosan feltárt, fehérített pamutrost minták videomikroszkópos felvételei

A fehérített pamutrost mintákról készült kisebb nagyítású felvételeket a melléklet m2. ábrája tartalmazza. Ezeken a felvételeken jól kivehetők a pamut nagyhosszúságú, csavarodott rostjai, valamint a fent leírt folyamatok.

A **pamut linter** őrlésgörbéjét a mérési átlagokra interpolált, exponenciális ún. Boltzman-függvénnyel közelítettem (25. ábra). A mérési értékek elemzésénél az őrlésfok és az őrlésidő

közötti korrelációs együttható értéke 0,9798 volt, a magas érték indokolja a meghatározható függvénykapcsolat feltételezését. A mérések eredményeit a melléklet m3. táblázata tartalmazza.



25. ábra A pamut linterrost őrlésgörbéje

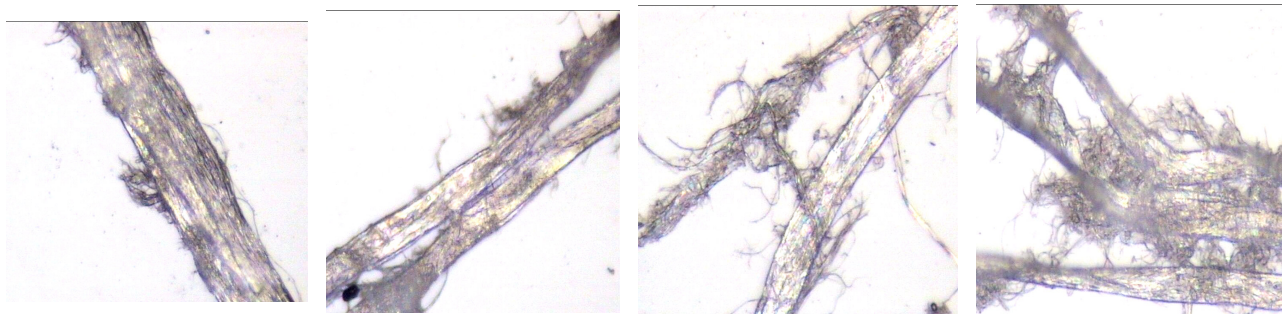
Az interpoláció során a legjobb illeszkedést az alábbi függvény adta az adott tartományban:

$$B_{(t)} = \frac{-74,26}{1 + e^{(t-95,73)/26,46}} + 87,34 \quad (16)$$

ahol:

$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

A 25. ábrán látható görbe ez esetben is három elkülöníthető szakaszra bontható ($t=60$ min és $t=120$ min pontokkal felosztva), bár az őrlés lényegesen lassabb, mint a fehérítetlen minta esetén, mindössze 0,5 SR/min volt. A 26. ábra és a melléklet m3. ábráján jól megfigyelhető a rostfelület változása.



0. perc - 14 SR

75. perc - 34,5 SR

97. perc - 53 SR

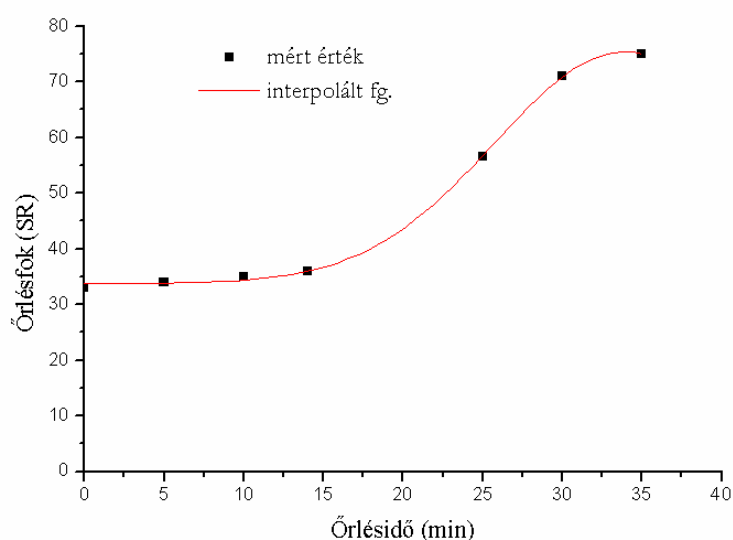
135. perc - 74 SR

26. ábra A különböző őrlésidőjű és őrlésfokú, pamut linter minták videomikroszkópos felvételei

4.4.2 A búzaszalma cellulózrost minták őrlésének sajátosságai

Az őrületlen állapotú szalmacellulóz kis rostátmérője, kisebb rosthosszúsága, valamint a parenchima és egyéb kísérő sejtjei miatt jobban érvényesülnek a kapilláris erőhatások, így a minta sokkal lassabban víztelenedett, mint a pamut vagy a fenyő cellulózminták. A nagyobb vízmegkötő, vízvisszatartó képesség nagyobb rostfelületre utal.

A fehéritetlen szalmacellulóz, mint azt a 27. ábra is mutatja, lassabban őrlődött, mint a fehéritett minta, melynek őrlésgörbéje a 28. ábrán látható. Az átlagos őrlésfokváltozás a fehéritetlen minta esetében 1,13 SR/min, a fehéritett mintánál 1,22 SR/min, ez a fehéritett minta 7,3%-kal gyorsabb őrledési ütemet jelent, bár ez a különbség nem olyan jelentős, mint a pamutrostok esetében.



27. ábra A fehéritetlen búzaszalma őrlésgörbéje

A pamut- és a búzacellulózok eltérését az magyarázza, hogy az alkalmazott fehérités során a hemicellulóz frakció, a lignin és a további inkruszt anyagok jelentős része eltávolításra kerül. Ennek következtében a fehéritett rostok duzzadása, és így a rostok őrlése könnyebben megy végbe, mint a több lignint tartalmazó fehéritetlen cellulózokban, ahol a lignin jelenléte akadályozza az intermolekuláris kötések kialakulását. Fontos észrevenni azt is, hogy a fehéritett rostanyag hamutartalma jelentősen kisebb, mint a fehéritetlen mintáé, ez valószínűleg a rostok duzzadását és ezáltal a víztelenedését befolyásolja.

A 28. ábrán feltüntetett és az m4. táblázatban közölt átlagos őrlésfok értékek és az őrlésidő közötti korrelációs együttható értéke 0,9545 volt, a magas érték ez esetben is meghatározható függvénykapcsolatot mutat. A fehéritetlen búzaszalma őrlésgörbéjét a mérési

átlagokra interpolált, exponenciális ún. Boltzman-függvénnyel közelíttem. A legnagyobb regressziót az alábbi függvény adta az adott tartományon:

$$B_{(t)} = \frac{-42,927}{1 + e^{(t-24,57)/3,15}} + 76,903 \quad (17)$$

aból:

$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

A görbe három elkülöníthető szakaszra bontható két érintőponttal ($t=18$ min és $t=32$ minben), mely hasonló képet mutat az ipari körülmények között őrlött rostok őrlésgörbéivel. A görbe első, kis meredekségű szakaszában az őrlési sebesség kicsi, ekkor kezdődik a primer sejtfal megnyitása, valamint leválása. Ez leginkább a parenchimasejtek hasadását és a kétdimenziós jellegű elsődleges fal leszakadását jelenti. A változatos sejttálmány (pl. az epidermisz sejtek jelenléte) szintén meghatározza az őrlés jellegét, valamint a szuszpenzió víztelenedését. Meglepő, hogy az első szakasz viszonylag hosszú, mivel a fentebb leírt folyamatok az ipari őrlések során sokkal rövidebb idő alatt következnek be (Filyate, 1978). A laboratóriumi őrlés során mért értékeket a rostanyag viszonylag kíméletes feltárása indokolhatja, melynek során a sejtek struktúráját csak kevésbé sikerült megbontani. A görbe második szakaszában a szekunder sejtfal bomlásának következtében megindul a jelentősebb fibrillálódás, ekkor gyorsabb ütemű az őrlés. Végül jelentőssé válik a roströvidülés, ami a görbe harmadik szakaszára jellemző. A folyamat a mikroszkópos felvételeken (28. ábra) is megfigyelhető.



0. perc - 33 SR

10. perc - 35 SR

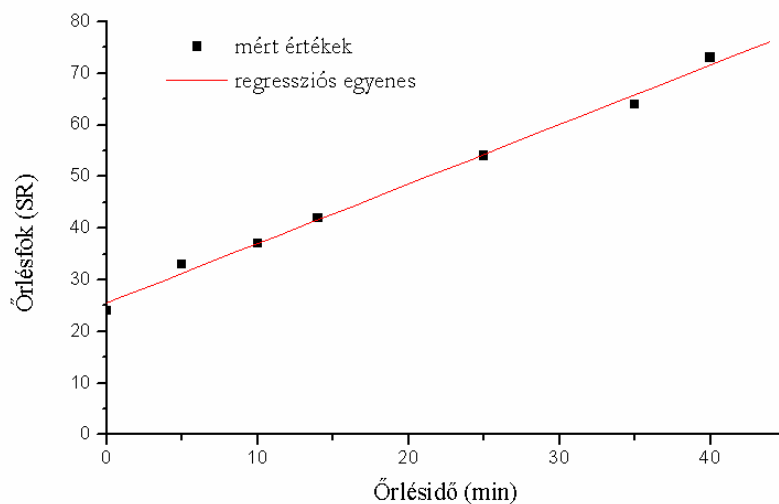
25. perc - 56,5 SR

35. perc - 75 SR

28. ábra A különböző őrlésidő és őrlésfokú fehéritetlen búzaszalma minták videomikroszkópos felvételei

A kis nagyítású, az m4. ábrán bemutatott felvételeken jól megfigyelhető, hogy a foszlatott, 0 perces mintánál a rostsejtek és a kísérősejtek általában sértetlenek, a mechanikai kezelés és a feltárás hatására csak néhány parenchima sejt és edény látszik sérülni. A szklerenchimarostok jelentős része még eredeti hosszúságában látható. A nagyobb nagyítású 28. ábra 0 perces felvételén jól kivehető a rost sima és sértetlen fala, valamint egy epidermisz sejt.

A fehérített búzaszalma őrlésgörbéje – a fehérített pamutcellulózhoz hasonlóan – sokkal kiegyenlítettebb képet mutat (29. ábra). Az őrlésfok mérések átlagértékei igen erős korrelációt mutatnak az őrlésidővel, a korrelációs együttható értéke: 0,997, így a pontokra lineáris függvény illeszkedik az adott szakaszon az alábbiak szerint:



29. ábra A fehérített búzaszalma őrlésgörbéje

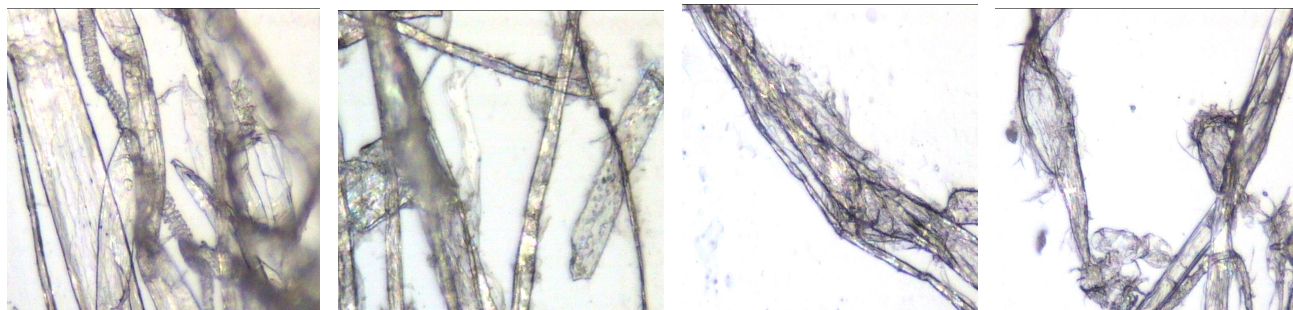
$$B_{(t)} = 1,152t - 25,467 \quad (18)$$

ahol:

$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

A mérések részletes eredményeit az m5. táblázat tartalmazza.

A fehérített rostanyag egyenletesebb őrlését a szuszpenzióból vett minták mikroszkópos felvételein is megfigyelhetjük (30. ábra és m5. ábra)



0. perc - 24 SR

10. perc - 37 SR

25. perc - 54 SR

40. perc - 73 SR

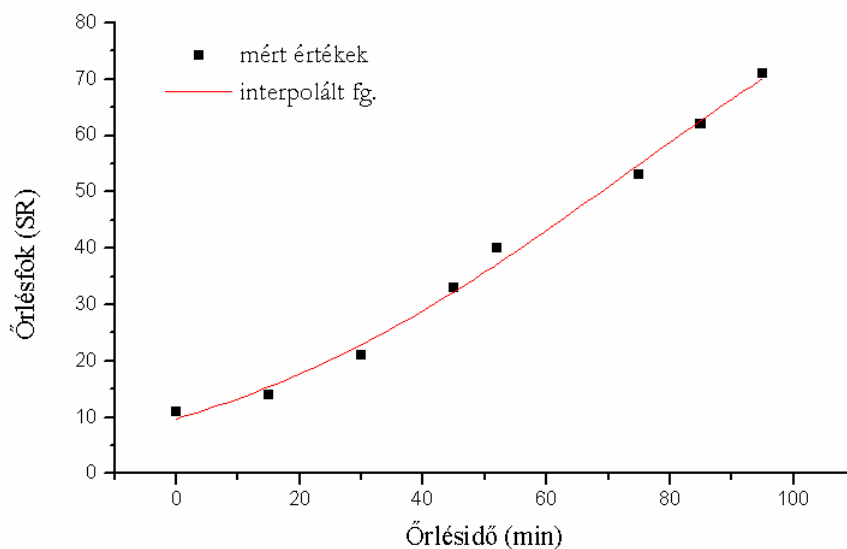
30. ábra A különböző őrlésidőű és őrlésfokú, fehérített búzaszalma minták videomikroszkópos felvételei

Az őrlésfüggvények gyakorlati haszna a további felületi mérésekkel és mechanikai paraméterekkel való összevetésükben van.

Felmerülhet a kérdés, hogy a fehéritett búzaszalma kezdeti őrlésfoka hogyan lehet kisebb, mint a fehéritetlen mintáé? A jelenség azzal magyarázható, hogy a fehérités után a rostanyag részleges száradása következett be, amely a felület jellegét befolyásolta. Az őrlési folyamat ugyanis jelentős mértékben függ a rostok duzzadási tulajdonságaitól. A rostok szárítása rontja ezt a tulajdonságot. A csökkenés, szárítás hatására elérheti a 21-38%-ot is. Huzamos idejű vizes áztatás hatására sem éri el a kezdeti duzzadás mértékét; ezt a jelenséget *Fljatye Jayme*-ra hivatkozva irreverzibilis szarusodásnak nevezik. Minél nagyobb a cellulóz kezdeti duzzadási értéke, és minél szárazabb, annál nagyobb az irreverzibilis szarusodás mértéke. A lignintartalom csökkenésével is fordítottan arányos a duzzadás. A duzzadás elősegíti a primer sejtfa felbontását, a belső felületek szabaddá tételét, következésképpen megnöveli a rost külső felületét, amely a cellulózláncok közötti kapcsolat számának növekedéséhez vezet, létrehozva a lapszilárdságot. Ezért fontos, hogy a duzzadás nagymértékű legyen, a rost külső rétegei ne tapadjanak össze, azaz ne szarusodjanak. (*Fljatye, 1978*)

4.4.3 A lucfenyő rostcellulóz minta őrlésének sajátosságai

A többi rostanyaghoz hasonló módon került sor a lucfenyő rostanyag őrlésére is. Az őrlési folyamatot az őrlésgörbe és a mikroszkópos felvételek is jól jellemzik. A 31. ábrán feltüntetett és az m6. táblázatban közölt átlagos őrlésfok értékek, és az őrlésidő közötti korrelációs együttható értéke: 0,9897 volt, a magas érték ez esetben is meghatározható függvénykapcsolatot mutat.



31. ábra A lucfenyő rostcellulóz őrlésgörbéje

A lucfenyő rostcellulóz őrlésgörbéjét a mérési átlagokra interpolált, exponenciális ún. Boltzman-függvénnyel közelítettem. A legnagyobb regressziót az alábbi függvény adta az adott tartományon:

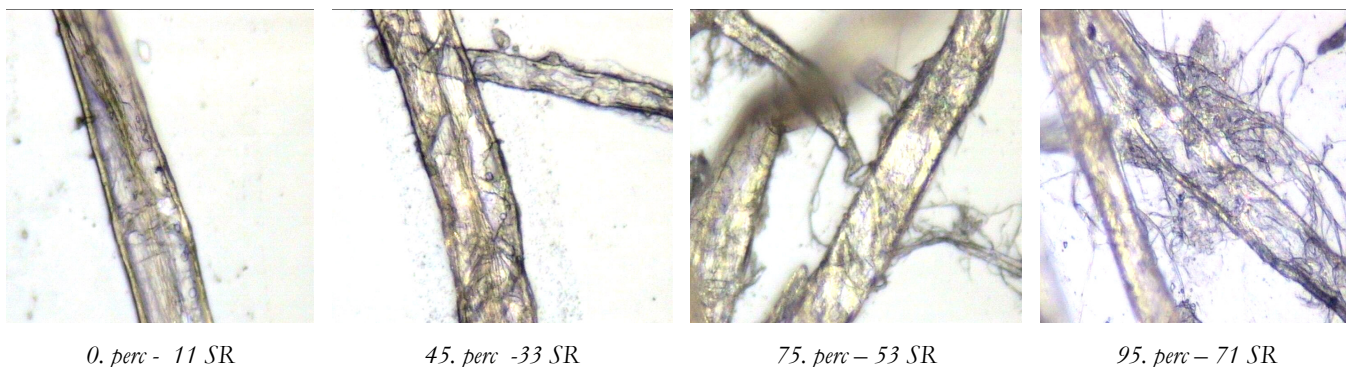
$$B_{(t)} = \frac{-112,16}{1 + e^{(t-72,24)/35,64}} + 108,8 \quad (19)$$

ahol:

$B_{(t)}$: őrlésfok, [SR]
 t : őrlésidő, [min]

Az őrlésfok növekedésének átlagos üteme 0,6315 SR/min volt.

A lucfenyő rostanyag egyenletesebb őrlését a szuszpenzióból vett minták mikroszkópos felvételein is megfigyelhetjük (32. ábra). A kisebb nagyítású felvételeket az m6. ábra tartalmazza



32. ábra A különböző őrlésidőjű és őrlésfokú, lucfenyő rostcellulóz minták videomikroszkópos felvételei

A felvételek alapján jól megfigyelhetőek a lucfenyőre jellemző morfológiai jegyek, mint az udvaros gödörkés sejtfalvastagodás, és a nagy szilárdságú parenchima sejtek részleges fibrillációja.

4.5 A rostanyagokból képzett lapok mechanikai vizsgálatai

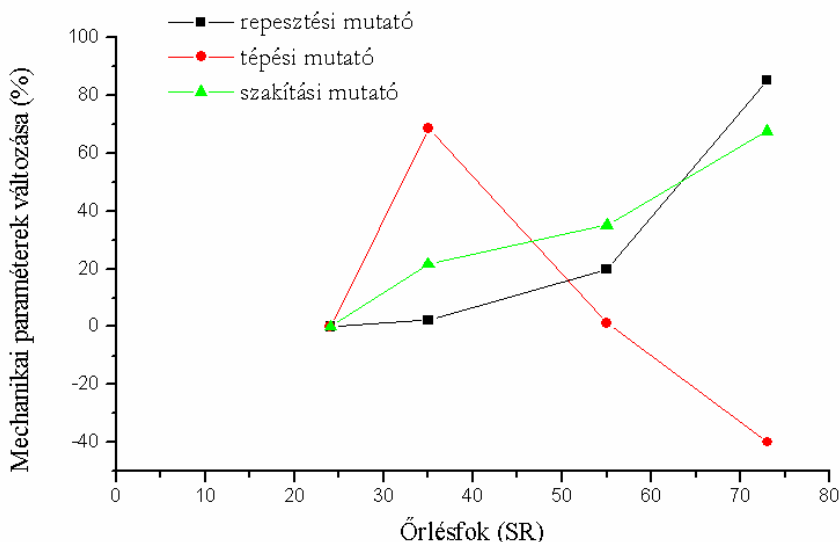
A papíripari termékek erőhatásokkal szembeni viselkedése, ellenállása nemcsak a fellépő mechanikai erőhatások nagyságától, hanem azok irányától és jellegétől is függ. Ezen erőhatások alapvetően két irányból érhetik a lapszerű terméket: annak síkjára merőlegesen, vagy azzal párhuzamosan. A papír szilárdsági tulajdonságai alatt a különböző erőhatásokkal szembeni ellenállást értjük, így beszélhetünk szakító-, repesztő-, vagy tépőszilárdságról (Nagy, Káldy, 1989).

A mechanikai paraméterek és a rostfelület közötti kapcsolat megállapítása érdekében, a már ismertetett módon előállított és őrlött rostanyagokból készített lapokat, klímatisztált laboratóriumban tároltuk 24 órán keresztül, majd szabványos mechanikai és fizikai vizsgálatokat

végeztünk el a próbalapokon a 4.1. fejezetben leírtak szerint. A mintavétel helye a lapon, és a minták darabszáma, valamint az értékelhető eredmények szórása a szabványoknak megfelelő volt.

4.5.1 A rostanyagokból képzett lapok mechanikai vizsgálatainak eredményei

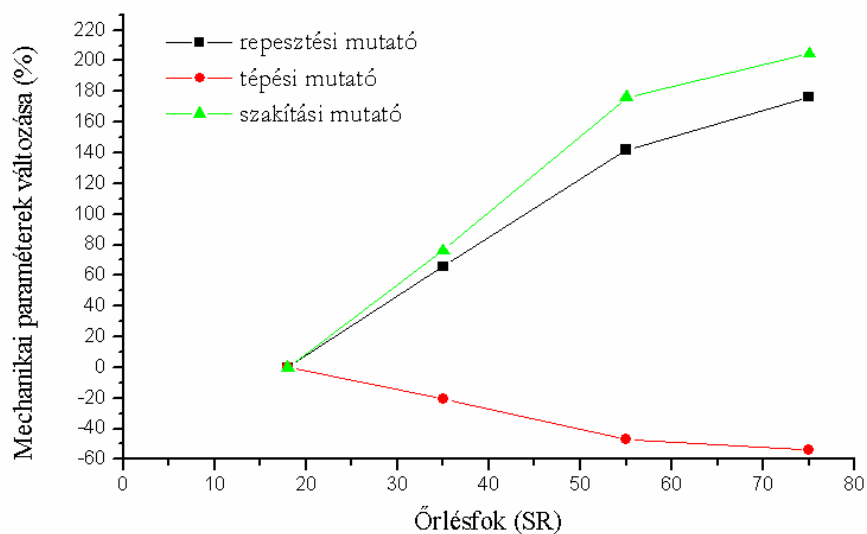
Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a mért és számított értékek közül csak a tépési-, szakítási-, és repesztési mutató változását vizsgáltam az őrlésfok függvényében. Ezek számértékeit és a kezdeti értékhez viszonyított relatív növekedésüket szemléltetik a jellegzőgörbék.



33. ábra A lúgosan kezelt pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

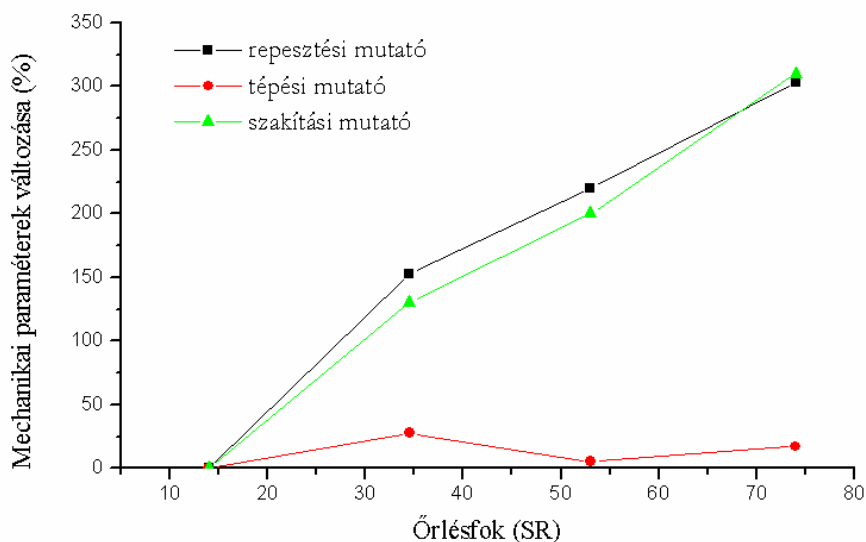
Az 33. ábrán feltüntetett, lúgosan kezelt pamutrost eltérő őrlésfokú mintáiból készített lapok mechanikai paramétereinek változása, az irodalmi adatokkal (Térpál, 1980) (Nagy, Káldy, 1989) megegyező tendenciát mutat. A tépési mutató esetén, 68%-os növekedése után egy csökkenő fázis következik, míg a repesztési és szakítási mutatónál eltérő ütemben növekedés figyelhető meg. A repesztési mutató 85%-os, a szakítási mutató 77%-os növekedést ért el a minták 75 SR-re történt őrlésekor. A részletes mérési eredményeket a melléklet m7. és m8. táblázata tartalmazza.

Az 34. ábrán feltüntetett fehérített pamutrost eltérő őrlésfokú mintáiból készített lapok mechanikai paramétereinek változása az előbbi, fehérítetlen mintától eltérő képet mutat. A tépési mutató növekedési szakasza kimarad, és csak csökkenő értékeket kaptunk, melynek maximális értéke közel 60%-os volt.



34. ábra A fehéritett pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

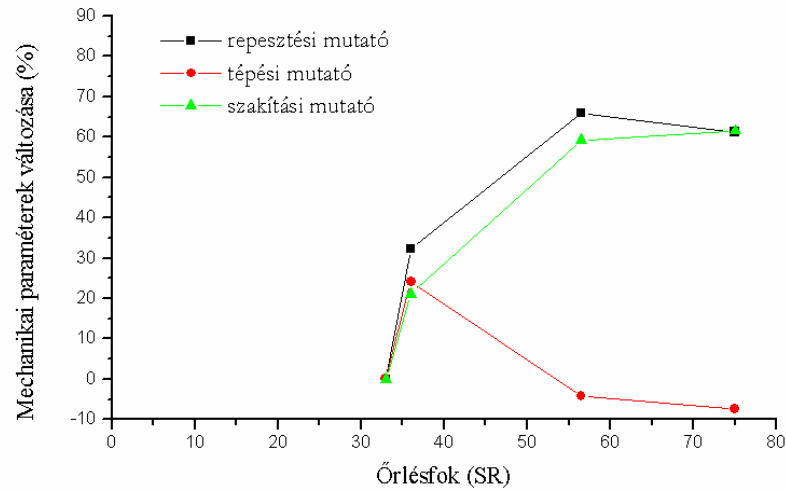
A repeztsési és szakítási mutatónál növekvő tendencia figyelhető meg. A repeztsési mutató 176%-os, a szakítási mutató 204%-os növekedést ért el a minták 75 SR-re történt őrlésekor, ez a fehéritetlen mintához viszonyítva közel két és félszeres növekedés. A mérések részletes adatait a melléklet m9. és az m10. táblázata tartalmazza.



35. ábra A pamut linterrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

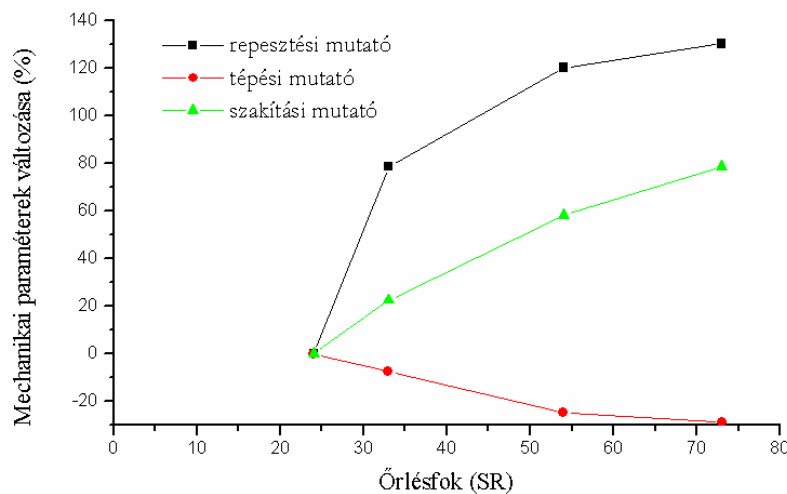
Az 35. ábrán feltüntetett pamut linterrost eltérő őrlésfokú mintáiból készített lapok mechanikai paramétereinek változása a fehéritett mintához hasonló képet mutat. A tézési mutató enyhe növekedési fázisa után (27%) csökkenő értékeket kaptunk. A repeztsési- és szakítási mutatónál a növekedés szinte azonos ütemű. A repeztsési mutató 303%-os, a szakítási mutató

310%-os növekedést ért el a minták 75 SR-re történt őrlésekor. A mérések részletes adatait az m11. és az m12. számú táblázat tartalmazza.



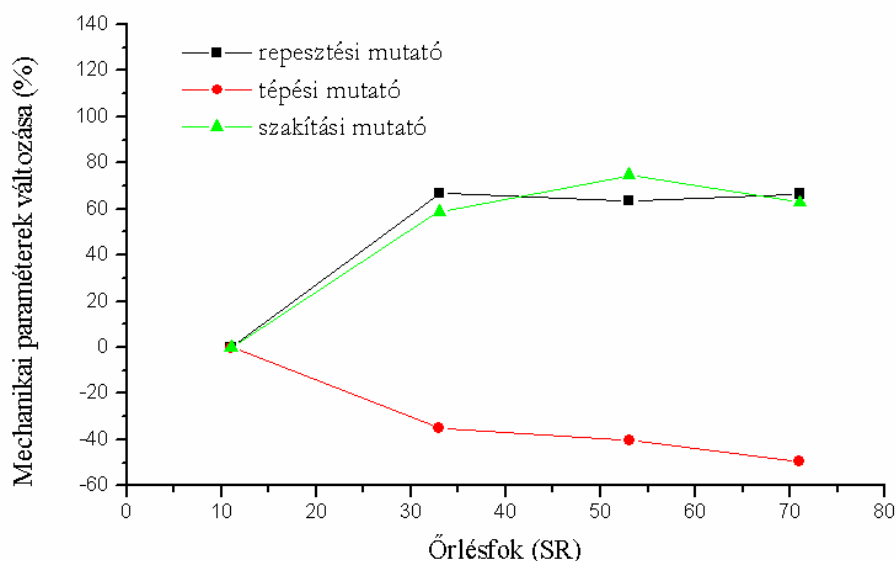
36. ábra A fehérítetlen búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

Az 36. ábra a fehérítetlen búzaszalma rostanyag eltérő őrlésfokú mintáiból készített lapok mechanikai paramétereinek változását szemlélteti. A tépési mutató jelleggörbéje a szakirodalmi adatoknak megfelelően, egy kezdeti felfutó szakasz után (25%) csökken. Ennek oka, hogy a szakítószilárdságot a roströvidülés jobban befolyásolja mint a fibrilláció, vagyis a kezdeti hosszú rostok esetében ez az érték még nagy, majd az őrlés hatására bekövetkező rostszakadás és vágás arányában csökken. A repesztés és a szakítás jelleggörbéje az előbbi, fehérítetlen mintához hasonló 70-80%-os növekvő ütemű képet mutat. A mérések részletes adatait az m13. és az m14. számú melléklet tartalmazza.



37. ábra A fehérített búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

A fehérített búzaszalma rostanyag esetében (37. ábra) a tépési jelleggörbe növekvő szakasza hiányzik. Ezt a jelleget, a feltárás során meggyengített rostfal okozza. A szakítási és repesztési jelleggörbe növekedési üteme is eltérő. A repesztési mutató közel 140%-os növekedéséhez képest a szakítási mutató 80% körüli növekedése társul, amely érték közel megegyezik a fehérítetlen mintáéval, vagyis a szakítást befolyásoló rostjellemzőket az alkalmazott fehérítési mód csak igen kis mértékben befolyásolta. A mérési adataitokat az m15. és m16. számú táblázat tartalmazza.



38. ábra A lucfenyő rostcellulózából készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében

A 38. ábrán látható lucfenyő rostcellulóz jelleggörbéi jól mutatják az erős, nagy szilárdságú parenchimasejtek őrlés hatására bekövetkező, csak kis mértékű roströvidülését és fibrillációját. A tépési mutató csökkenését a szakítási és repesztési mutató lassú növekedési üteme kíséri. Az utóbbi két mutató növekedése 80% körül maximálható a 75 SR-ra való őrlés hatására. A mérések részletes eredményeit a m17. és m18. számú melléklet tartalmazza.

4.6 A rostanyagok fajlagos felületének meghatározása részecske-adszorpcióval

Siffert és Metzger (1991) szerint tömör monomolekuláris réteg képződése megvalósítható a rostanyagok felületén, ha annak töltéselőjele ellentétes az adszorbeálódó részecskék töltéselőjével. Ekkor nagy vonzási potenciál lép fel a részecske és a felület között. Második részecskeréteg viszont akkor nem keletkezhet, ha a felülethez közeledő részecskéket a már létrejött, azonos töltéselőjelű adszorpciós réteg taszítja, vagyis, ha a részecskéket tartalmazó diszperzió stabilitása elegendően nagy az asszociáció, vagy koagulálás megakadályozásához

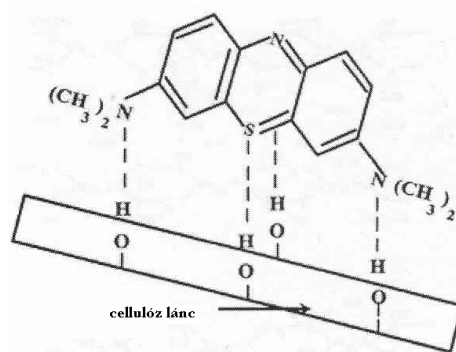
(Robrsetzer, 2000). Ha mindezek megvalósulnak, lehetővé válik a rostanyagok felületének adszorpciós vizsgálata.

Mint azt az irodalmi részben ismertettem, a cellulózrost kolloid szerkezetét jellemző fajlagos felület értékeinek különbözősége elsősorban a módszerek specifikus voltaival magyarázható, ez a tény a fajlagos felület kívánt pontossággal való meghatározásakor a különböző módszer alkalmazhatóságát is behatárolja. A fajlagos felület adszorpciós módszerekkel való meghatározása eltérő eredményeket ad attól függően is, hogy a rost makro- és mikropórusai milyen mértékben hozzáférhetőek a cellulóz által adszorbeálható anyagok számára. Ez esetben figyelembe kell venni az adszorbeálható molekulák méretének és a rostokban lévő pórusok méreteinek arányát, a száraz és duzzadt állapotú rostok fajlagos felülete közti különbséget, valamint azt, hogy a cellulóz bizonyos aktív csoportjai és kísérőanyagai (pl. a pektin) specifikusan adszorbeálják a felhasznált anyagokat, színezékeket.

Ezen körülmények, és a fajlagos felület meghatározási módszerek sajátos hibái miatt a különböző vizsgálati eljárásokkal kapott eredményeket csak kellő óvatossággal lehet összehasonlítani. A felületvizsgálati módszert nemcsak azon az alapon kell kiválasztani, hogy egyszerű és alkalmazható legyen, hanem egységben legyen a mérendő felület fizikai jellegével, ezért a fajlagos felület meghatározási módszerek nem általánosak. Ezért nem a rost fajlagos felületének abszolút nagysága a lényeges, hanem az értékek változásának jellege a papírgyártási folyamatok során. Ekkor nyílik lehetőség arra, hogy azonos kísérleti körülmények között, több fajlagos felület meghatározási módszert is alkalmazzanak, melyek relatív eredményei már összevethetőek. A vizsgálataink során alkalmazott „hármás módszer” - vagyis metilénkék, vas-hidroxid és titán-dioxid adszorbeált mennyisége alapján számított felületmeghatározás - előnye az, hogy duzzadt, nedves állapotban méri a rostfelületet. Száraz állapotban a belső üregek nagyrészt el vannak szigetelve, újranedvesítés után jóval kisebb teljes felület mérhető, mint szárítási periódus nélkül (Kabainé, 1986).

4.6.1 A hármás módszer lényege

Mint azt láthattuk, a kolloid és kvázikolloid részecskék és a cellulózrost közötti kölcsönhatás - ha a két felület töltéselőjele ellentétes - vonzásban nyilvánul meg. Ennek eredményeképpen a részecskék megkötődnek (adszorbeálódnak) a makrofelületen, mely folyamat egyensúlyra vezet. Ezek alapján a molekuláris, a kolloid és a durva fajlagos felület mérésének lehetőségét pozitív töltéselőjelű részecskéknek a negatív töltéselőjelű cellulóz felületén való adszorpciója (metilkénkék molekula) (39. ábra), illetve adhéziója (vas-hidroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ és a titán-dioxid, TiO_2) adja (m7. ábra). Az adszorptívumok jellemző adatait az 6. táblázat mutatja.



39. ábra A cellulóz-molekula és a metilénkék színezék kötésének sematikus ábrázolása

jellemző	adszorptívum		
	metilénkék	vas-hidroxid	titán-dioxid
részecskeátmérő (nm)	0,77	5,0	524
részecske helyigénye (nm ²)	0,593	25	2,745·10 ⁵
monorészecskés borítottság (mg·m ⁻²)	0,95	8.9	890

6. táblázat Az adszorptívumok jellemzői

A vizsgálati körülményeknek alkalmasnak kell lenniük arra, hogy telített monomolekuláris réteg jöjjön létre a rost, részecskék által hozzáférhető felületén. A monomolekuláris adszorpció szempontjából az elektrolitkoncentráció, a pH, a kezdeti- vagy egyensúlyi koncentráció, az adszorpció idő és a hőmérséklet azok a paraméterek, amelyeket vizsgálataink során optimalizáltunk. A kísérleti körülményeket ugyanis úgy kell megválasztani, hogy a részecskék flokkulációja ne következzen be, ennek érdekében stabil szollal, illetve szuszpenzióval kell dolgoznunk.

Az egy részecskére jutó felület az adszorbeált réteg tömörségével változik. A vizsgálati körülmények olyanok voltak, hogy telített monomolekuláris réteg jöjjön létre, de csak azokon a rostfelületeken, ahová a részecskék hozzáférnek. A rétegtömörséget az azonos töltéselőjelű részecskék közti taszítás befolyásolja, így a célunk az volt, hogy a taszítás elhanyagolhatóan kicsivé váljon. Ezt megfelelő elektrolit koncentrációval (KCl), vagy a közeg ionerősségének növelésével (HCl) értük el.

Mind az öt tényező, azaz az elektrolitkoncentráció, a pH, a kezdeti- vagy egyensúlyi koncentráció, az adszorpció idő és a hőmérséklet esetében telítési (Langmuir típusú) izotermák felvételét, és az optimális tartomány meghatározását végeztük el. A kísérletileg meghatározott

adszorpciós izotermák telítési értékeiből, vagyis az adszorbeált részecskék mennyiségéből számítható a molekuláris, a kolloid és a durva felület.

Fontos megemlíteni, hogy a módszer nem méri a rost felületének azon duzzadt tartományait, ahol a cellulózmolekulák kismértékű eltávolodását a közöttük lévő 2-4 molekulányi polimolekuláris vízréteg okozza, mivel ezekhez a felületekhez a legkisebb méretű metilénkéék részecskék sem férnek hozzá.

A cellulóz minták különböző rendű fajlagos felületei 0,77 nm-es részecske-átmérőjű metilénkéék, 5 nm-es vas-hidroxid, (Fe(OH)₃) szolrészecskék, és átlagosan 524,5 nm-es titán-dioxid, (TiO₂) részecskék adszorpciójával határozhatók meg (Robrsetzer, 2001). Az rostfelületre adszorbeált és adherált mennyiség mindhárom anyag esetében az alábbi módon számítható:

$$m^{\sigma} = \frac{V(C_0 - C_e) \cdot 1000}{m} \quad (20)$$

ahol:

- m^{σ} : adszorbeált tömeg [mg/g];
- V : korrigált térfogat [ml];
- C_0 : kezdeti koncentráció [g/l];
- C_e : egyensúlyi koncentráció [g/l];
- m : abszolút száraz rosttömeg [g]

A fajlagos felület kiszámításához nemcsak a molekulák méretét, hanem azt is ismerni kell, hogy melyik adszorptívum mekkora területet mér. Ennek meghatározását a monorészecske átmérőjéből a metilénkéék példáján keresztül szemléltetem.

Az 1 db metilénkéék molekulával mért terület 0,5929 (nm²), ha a metilénkéék monorészecske átmérőjét 0,77 nm-nek vesszük. Ebből 1 mol metilénkéékkel mért terület 0,5929 nm² · 6,02 · 10²³ (mol⁻¹), azaz 3,5692 · 10²³ (nm² · mol⁻¹), vagyis 3,5692 · 10⁵ (m² · mol⁻¹) értékre adódik. Az 1 g metilénkéékkel mért terület 3,5692 · 10⁵ (m² · mol⁻¹) / 373,9 (g · mol⁻¹), vagyis 9,546 · 10² (m² · g⁻¹). Ezek alapján az 1 mg színezékekkel mért terület 0,9546 (m² · mg⁻¹) értékűre adódik. Ehhez hasonló módon kiszámítható a vas-hidroxid részecskék és a titán-dioxid részecskék által mért terület is.

Az összes, azaz a molekuláris felületet a metilénkéék adszorpcióval határozhatjuk meg. A kolloid méretű felületet a vas-hidroxid részecskék, a durva felületet a titán-dioxid adszorpciója alapján számíthatjuk.

A megbízhatónak mondott gázadszorpciós módszerrel mért, BET (Brunauer-Emmet-Teller) egyenlettel kiszámított fajlagos felület értékelése is azt mutatja, hogy csak sík felületű, nem pórusos és nem duzzadó adszorbensek esetén ad fizikailag reális eredményeket (Robrsetzer 1995).

A cellulózrost azonban nem sík felületű, hanem csöves, pórusos szerkezetű anizometrikus anyag. A fibrillák összetapadása révén hézagok alakulnak ki a rostkötegek között, aminek következtében nem tárul fel a rendelkezésre álló összes felület, pedig ennek teljes nagysága fontos szerepet játszik a felületi tulajdonságok megítélésénél. A „három módszer” kiküszöböli ezt a hátrányt, hiszen a fajlagos felület meghatározása vízközegű oldatadszorpcióval történik. A belső felületek is elérhetővé válnak, mivel a víz szolvatálja a rostokat, ezáltal az összetapadt rostkötegek szétbomlanak és az oldott molekulák ezeken a felületeken is adszorbeálódhatnak. A teljes felület mérése csak a rostok tökéletesen duzzadt állapotában lehetséges (Kóó, Dékány, 1982).

Mint azt az irodalmi részben ismertettem, számos kutatás foglalkozott a cellulózrostok tulajdonságaival, és azzal, hogy ezek a jellemzők mennyiben függenek a feldolgozási módszerektől, anyagi minőségtől. Májig alapvető kérdés maradt azonban a szintetikus és természetes szálak és rétegek szerkezetének meghatározása. A kutatási eredmények alkalmazása a gyakorlatban nem mindig egyszerű, mert ezeknél a kutatási módszereknél szárított cellulózt használtak, ellentétben a papírgyártással, ahol általában nem szárítják meg előre a rostanyagokat. Mint tudjuk, a szárítás megváltoztatja a rostok szerkezetét. Az általunk alkalmazott „három módszer” nem követeli meg a száraz cellulóz használatát, adszorpción - még pontosabban heterokoaguláción - alapszik (Rohrsetzer, 1995).

A vizsgálatok során a hatféle rostanyagból négy-négy, összesen huszonnégy különböző fibrilláltságú mintát vizsgáltunk. A vizsgált rostok tehát morfológiailag, kémiai összetételükben, és fibrilláltság, valamint rosthosszúság szerint is különböztek.

A vizsgálatok gyakorlati megvalósításánál az optimalizálási és felületi eredmények legalább öt párhuzamos mérés átlageredményeként születtek. A rendelkezésre álló rostanyag mennyiség csak bizonyos esetekben tette lehetővé a vizsgálatok teljes megismétlését. A párhuzamos mérésekből abszolút szórást számoltam, melyeket a mérési eredményeket tartalmazó táblázatokban feltüntettem.

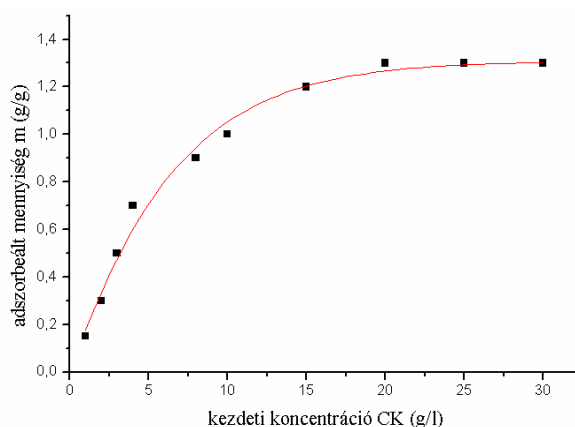
4.6.2 A titán-dioxid adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása

A vizsgálatokhoz használt titán-dioxid (TiO_2) finom szuszpenzió RFD-1 jelű TiO_2 porból készült. A szuszpenziót ülepitéssel fracionáltuk, elkülönítve a 0,2-1,6 μm átmérőjű részecskéket. A rostfelület durva strukturáltságának méréséhez 0,4-0,5 μm átmérőjű részecskéket használtunk. A TiO_2 diszperzió zétapozenciáját és a részecskék méreteloszlását ZetaSizer Version:PCS:V1.26-típusú, a Malvern Instruments England által gyártott berendezéssel határoztuk meg. A mellékletben szereplő m8. ábrán látható, hogy a részecskék számának 97,5%-a a 488,5 és a 561,8 nm átmérő közé esik. A szám szerinti átlagos méret 0,52 μm volt. Az izoelektromos pontot

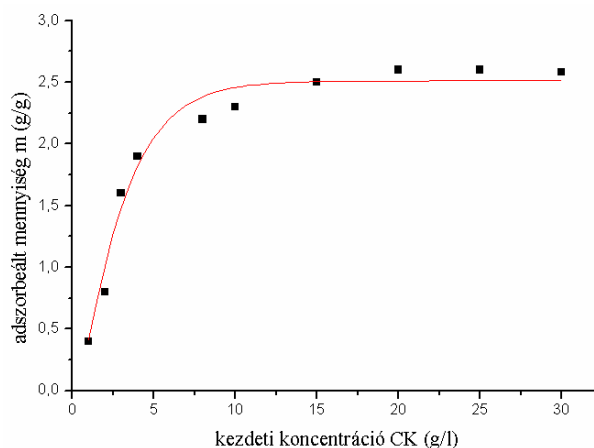
ZETAméter-rel határoztuk meg, amely a mérés eredménye szerint pH : 7,1-nél volt. A rendszer elektrokinetikai potenciálja pH : 4,5-nél +36 mV. Az ionerősség állandósítása miatt a szuszpenzióhoz kálium-nitrát (KNO₃) oldatot adagoltunk, melynek töménységét 10⁻³ mol.dm⁻³ értéken tartottuk mindegyik vizsgálatnál.

Siffert és Metzger (1991) a titán-dioxid és a cellulózrost kölcsönhatását vizsgálva megállapította, hogy a felületek közötti vonzási energia 0,2 nm távolságban közel 400 kT egység, 0,6 nm távolságban ennek értéke már csak 100 kT, ha a rost elektrokinetikai potenciálja -15 mV, a TiO₂-részecskéké pedig + 30 mV. Eredményeiket elektronmikroszkópos felvételekkel is igazolták, melyek bizonyították, hogy a fenti körülmények között tömör TiO₂ réteg alakul ki a felületen.

Ezek alapján a TiO₂ részecskék adszorpciójának megállapítására növekvő töménységű diszperziókat készítettünk (40. és 41. ábra), majd 0,2-0,3 g vízmentes rostnak megfelelő mennyiségű nedves cellulózrostot mértünk be. Az adszorpció során a szuszpenzióhoz adagolt KNO₃ oldat töménysége megegyezett a részecskék felületi tulajdonságainál alkalmazottal, vagyis 10⁻³ mol/dm³ volt. A részecskék közötti oldalirányú elektrosztatikus taszítás csökkentésére nem volt szükség a van der Waals vonzás nagyobb értéke miatt.



40. ábra Az adszorbeált titán-dioxid és a kezdeti koncentráció kapcsolata 36 SR-os fehéritetlen búz cellulóz esetén



41. ábra Az adszorbeált titán-dioxid és a kezdeti koncentráció kapcsolata 75 SR-os fehéritetlen búzaszalma cellulóz esetén

Az adszorpció gyorsítására 6 órán keresztül enyhe rázást alkalmaztunk, majd további 8 óra pihentetés után a közeget finom hálózatu réz szitaszöveten leszűrtük. A TiO_2 egyensúlyi töménységét a közeg bepárlásával, majd annak 378 K-en történő 3 órai szárítása utáni tömegméréssel állapítottuk meg (m19. és m20. táblázat). A részecskeméret alapján kalkulált 1g TiO_2 a rostfelületen közel $0,9 \text{ m}^2$ -t mér. Az adszorpciós izotermák felvételére 295-296 K hőmérsékletű, kondicionált légtérű laboratóriumban került sor.

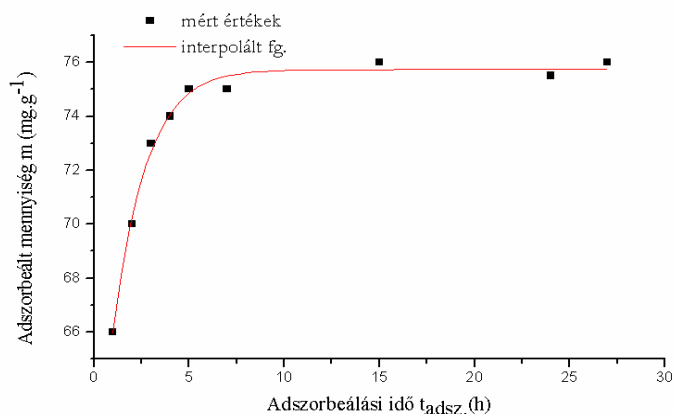
A mellékletben szereplő m9. videomikroszkópos felvételen jól látható egy titán-dioxiddal borított pamutrost, felületén egy fibrillaköteggel.

4.6.4 A vashidroxid adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása

A vizsgálatoknál használt vas-hidroxid szol, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ tömény vas-klorid (FeCl_3) oldat porított ammónium-karbonát $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ általi hidrolízisével készült. A szolt $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ töménységű sósavval (HCl) szemben dializáltuk NH_4 -ion mentességig. A 0,7 relatív vízgőztartalmú légtérben szárított $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kémiai összetétele $2\text{FeO}(\text{OH})\cdot x\text{H}_2\text{O}$, felületi töltéssűrűsége: $0,804 \text{ C m}^{-2}$. A hasáb alakú részecskék élhosszának átlagos mérete elektronmikroszkópos felvétel alapján $3,6 \times 3,6 \times 26 \text{ nm}$ volt.

A $\text{Fe}(\text{OH})_3$ részecskék adszorpciójának megállapítására növekvő töménységű diszperziókat készítettünk, majd 0,2-0,3 g vízmentes rostnak megfelelő mennyiségű nedves cellulózrostot mértünk be. Az adszorbeált mennyiségeket mutatja az 42. ábra. és az m21. táblázat.

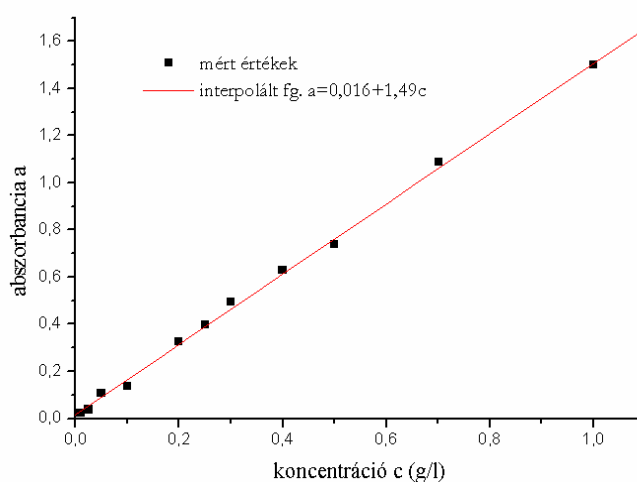
A tömör adszorpciós réteg kialakulásának feltétele, hogy a felületen tapadó, azonos töltéselőjelű részecskék között az oldalirányú taszítás kicsi legyen, az adszorbens és az adszorptívum ellentétes töltéselőjelű felületei közötti vonzáshoz képest. Ezért növekvő ionerősség mellett kellett felvenni az izotermákat. Ezt növekvő töménységű KNO_3 adagolásával értük el.



42. ábra Az adszorbeált vas-hidroxid és az adszorpciós idő kapcsolata 55 SR-es fehéritett búzaszalma rostanyag esetén

Ezek alapján az adszorpció során a szuszpenzióhoz 20 mM töménységű KNO_3 oldatot adagoltunk, hogy a felületen kötődő részecskék között az oldalirányú elektrosztatikus taszítást csökkentsük. Ez a töménység nem okozott koagulálást a szolban.

Az adszorpció közeg pH-ja 4,0 volt. Az adszorpció gyorsítására 6 órán keresztül enyhe rázást alkalmaztunk, majd további 8 óra pihentetés után a közeget finom hálózatos szitaszöveten leszűrtük. A $\text{Fe}(\text{OH})_3$ egyensúlyi töménységét 580 nm hullámhosszon spektrofotometrálnva, abszorbancia mérésével, a korábban felvett kalibrációs görbe alapján határoztuk meg (43. ábra és m22. táblázat).



43. ábra A vas-hidroxid kalibrációs egyenese

A mellékletben szereplő m10. ábra videomikroszkópos felvételén vas-hidroxiddal borított rostfelület látható.

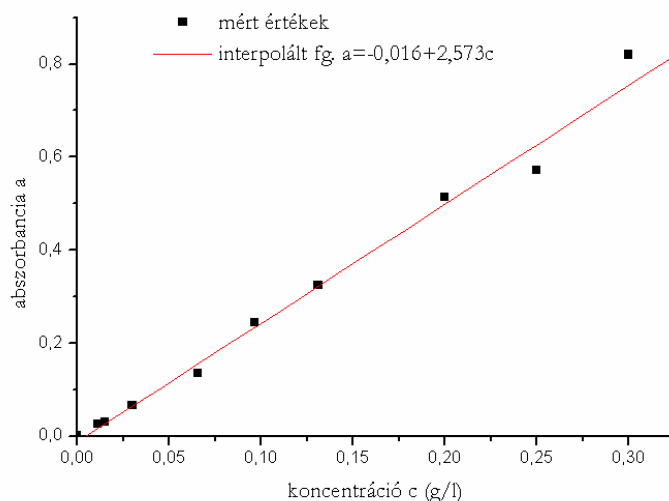
Az adszorpció izotermák felvételére 295-296 K hőmérsékletű, kondicionált légtérű laboratóriumban került sor.

4.6.5 A metilénkék adszorpció vizsgálati paramétereinek optimalizálása

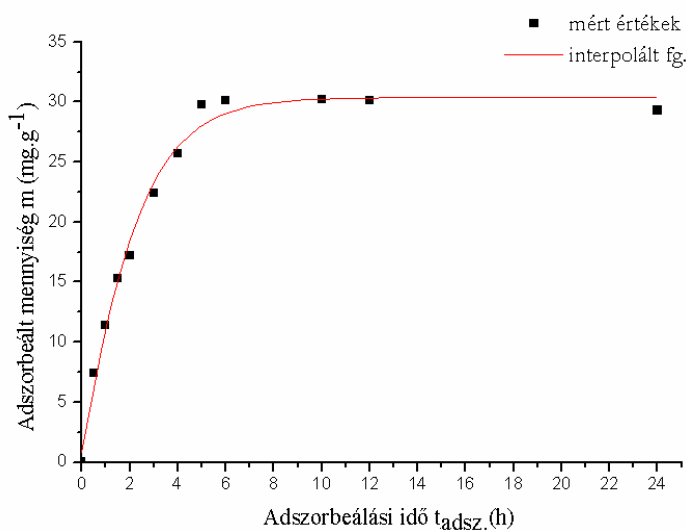
A rostanyagok metilénkék adszorpciójához C.I.52015-típusú, egy kristályvizes metilénkék mikro-színezéket használtunk ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{SH}_2\text{O}$), melyből a mérési paraméterek optimalizálásához oldatsorozatot készítettünk, pH=4,0 desztillált vízzel. (A víz pH-ját 0,1 mol/l-es HCl oldat segítségével állítottuk be.) A sorozat segítségével mértük az ismert kezdeti koncentrációjú oldatok abszorbanciáját, majd meghatároztuk a kalibrációs egyenest (44. ábra, és m23. táblázat).

A rosvizsgálatok optimalizálásához 200 ml-es Erlenmeyer-lombikba pH=4,0 desztillált vízzel készített, ismert kezdeti koncentrációhoz (C_K) szükséges adszorbeálódó, pozitív töltésű ionokat tartalmazó rendszert, azaz ismert koncentrációjú 20,0 cm³ térfogatú metilénkék oldatot adagoltunk. Ezt követte a 2,000 g nedves állapotú rostanyag lombikba helyezése. Üvegbot

segítségével – majd gumidugóval lezárva a lombikot - szuszpendáltuk a cellulóz mintákat. Az adszorpciós idő optimalizálásához az azonos összetételű rendszert eltérő ideig, legalább háromszor megrázva hagytuk adszorbeálódni (45. ábra, és m24. táblázat). Az egyensúly beállta után az elegyet finomszövésű papírgépi réz szitaszöveten üvegtölcsér segítségével leszűrtük kémcsövekbe. A szűrletekből 2,0 ml-t kipipettázva egy másik kémcsőben pH = 4,0-es desztillált vízzel a spektrofotométer mérési tartományának megfelelően hígítottuk. Ezen oldatokat SPEKTROMOM 204-es típusú spektrofotométeren, 1 cm-es küvettában $\lambda = 610$ nm-es hullámhosszon, wolfram fényforrás segítségével fotometráltuk. Ezek alapján megállapítottuk, hogy az azonos rostmennyiség telítési adszorpciós állapotát négy óra után éri el származástól függetlenül, ezért a továbbiakban ezt az adszorpciós időt alkalmaztuk. Az adszorpciós izotermák felvételére 295-296 K hőmérsékletű, kondicionált légtérű laboratóriumban került sor.

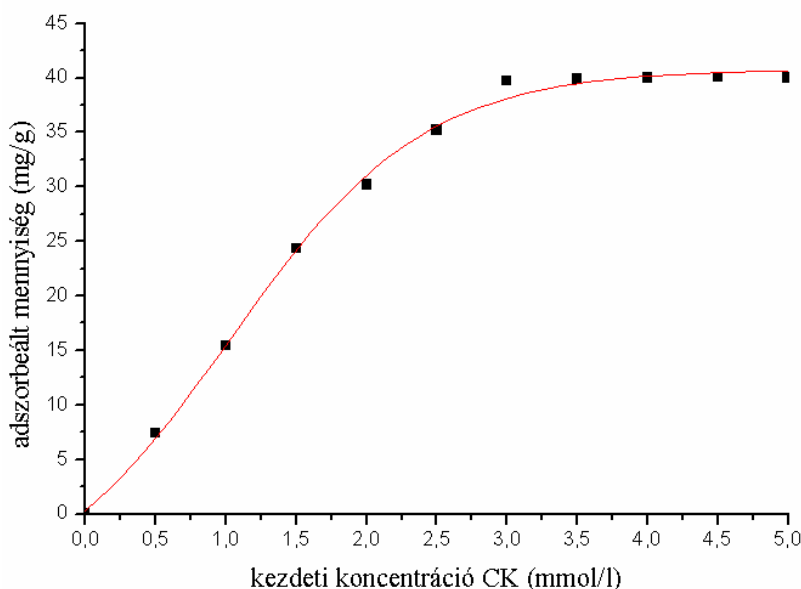


44. ábra A metilénkék kalibrációs egyenese



45. ábra Az adszorbeált metilénkék és az adszorpciós idő kapcsolata 55 SR-os lúgosan kezelt pamutrost esetén

A kezdeti koncentráció optimalizálásához vizsgáltuk a kezdeti koncentráció és az adszorbeált mennyiségek kapcsolatát, 5 óra adszorpció idő alatt adszorbeált színezék mennyiségét szemlélteti az 46. ábra és a melléklet m25. táblázata. A növekvő oldatkoncentrációk segítségével megállapítottuk, hogy a közepes őrséfsokú (55 SR körüli) minták esetébe a maximális telítettséget 3,0 mmol/l-es kezdeti koncentrációval érhetjük el.



46. ábra Az adszorbeált metilénkék és a kezdeti koncentráció kapcsolata 53 SR-os lucfenyő rostcellulóz esetén

A mellékletben szereplő m11. ábra videomikroszkópos felvételén metilénkék adszorpció utáni tracheidarost látható.

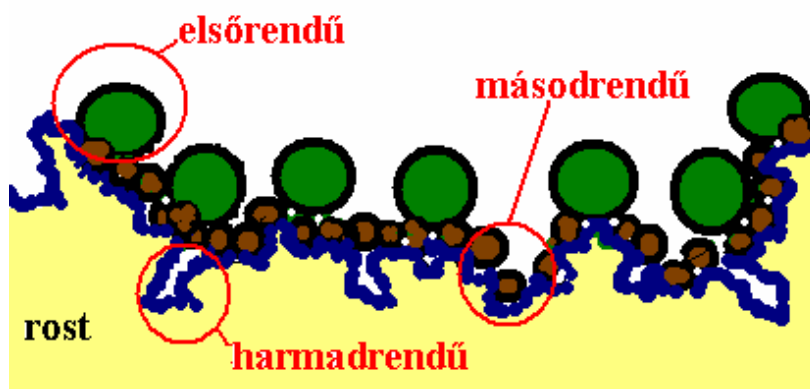
4.7. A különböző rendű felületek meghatározása

A különböző méretű adszorptívumokkal mért felületértékek a rost felületi struktúrájáról is képet adnak, ha az azonos mintán mért fajlagos felületértékeket összehasonlítjuk egymással. Bár a különböző módon meghatározott felületek csak nagy óvatossággal viszonyíthatóak, jelen esetben a vizsgálati körülmények optimalizálásával, a rostfelületre adszorbeált részecske-tereg telítettségével az együttes értékelés lehetősége indokoltnak tűnik.

A rostfelület jellegének jellemzésére, a korábbi kutatásaink során használt (*Robrsetzer 2000*) fogalomrendszert indokoltnak láttam pontosítani és kiegészíteni.

Az adszorptívumok mérete alapján a molekuláris méretű, metilénkéssel mért felületet nevezzük molekuláris nagyságrendű felületnek, a kolloid nagyságú vas-hidroxiddal mért felületet kolloid felületnek, az 500 nm feletti átlagos részecske-átmérőjű titán-dioxiddal mért felület pedig durva felületnek.

A fentiektől megkülönböztetem a rostfelület rendűségének jellemzésére az elsőrendű, másodrendű és harmadrendű felület fogalmakat az alábbiak szerint: az elsőrendű felület nagysága megegyezik a durva felület nagyságával, a másodrendű felület a kolloid felület és a durva felület különbsége, a harmadrendű felület pedig a molekuláris és kolloid felület különbsége. A különböző rendű felületek meghatározásának módját az 47. ábra szemlélteti.



47. ábra A rostfelület különböző rendű részeinek meghatározása

A 47. ábrán a legnagyobb méretű körrel jelzett titán-dioxid részecskék mellett a vas-hidroxid részecskéket közepes, a metilénkék molekulákat kisméretű körrel jelöltem. A felületi eredmények értékelésénél a különböző rendű fajlagos felületek abszolút értékei mellett a kezdeti mintához viszonyított %-os növekedéseket is vizsgáltam.

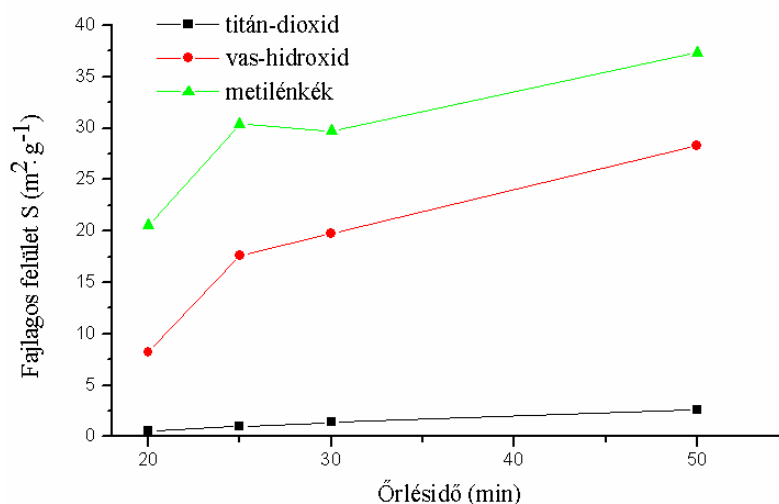
Az új fogalomrendszer lehetőséget ad a rostfelületet módosító eljárások hatásainak megítélésére, a papíripar számára kiemelt fontosságú enyvezés, töltés és színezés szempontjából.

5. A vizsgálatok eredményei és értékelésük

A hatféle rostanyagból az őrlés után kapott, huszonnégy féle, eltérő őrlésfokú és fibrilláltságú cellulóz minta kémiai, mechanikai és fajlagos felület vizsgálatának eredményei alapján összefüggést kerestem a hármas módszer alkalmazhatóságának, és a rostfelület adott módon mért fajlagos értékeinek, valamint a mintákból készített lapok mechanikai paramétereinek kapcsolatának megállapítására

5.1. Lúgosan kezelt pamutrost különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében

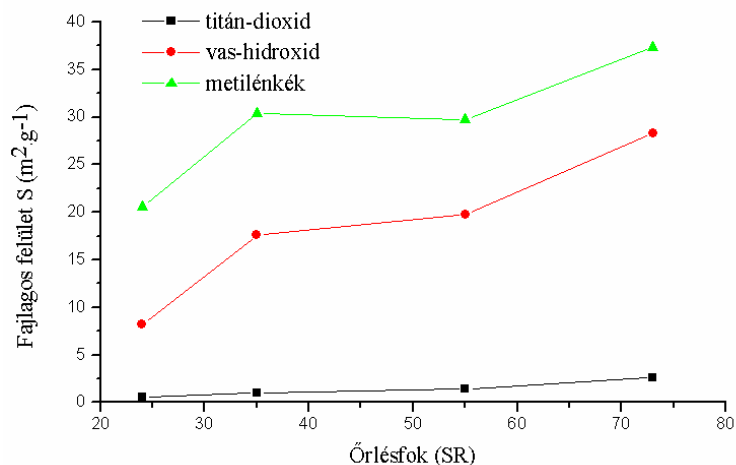
A pamut alapú rostanyagok különböző módon mért fajlagos felület eredményeit mind az őrlésidő, mind az őrlésfok függvényében ábrázoltam. A felületi értékek növekedése jól elkülöníthető ütemű az adott rostanyagoknál.



48. ábra A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskéekkel mért fajlagos felületének változása az őrlésidő függvényében

Az 48. ábrán a fajlagos felületek értékeit tüntettem fel, ezek az őrlési idő előrehaladtával - a hipotéziseimnek megfelelően - növekednek. A nagyméretű titán-dioxid csak kis felületet mér (5g/m² körüli érték), ez a rostfelület külső tartománya. A vas-hidroxid és a metilénkék már a fibrillakötegek közötti tereket is méri, ez indokolja a magas (25 és 35 m²/g-körüli) maximális felületértékeket.

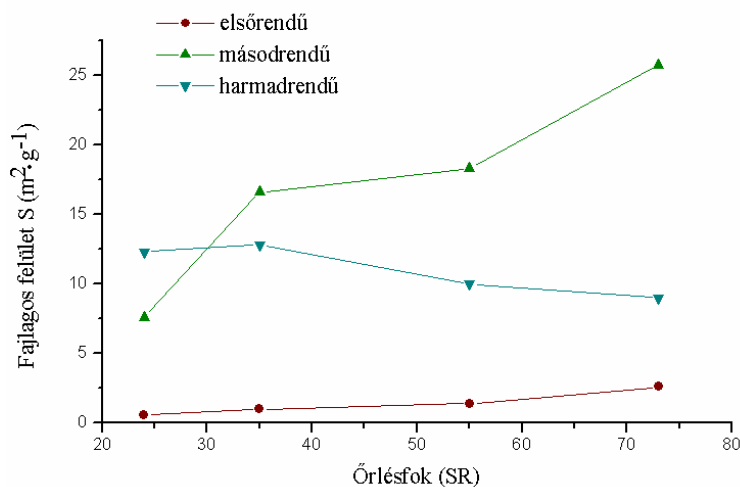
Érdeemes megfigyelni a kezdeti, gyorsabb növekedési ütem utáni lassúbb ütemű fázist. Az árnyaltabb kép és a további összehasonlíthatóság érdekében érdemes a felületértékek változását az őrlésfok függvényében is ábrázolni (49. ábra).



49. ábra A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskéekkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

A 48. és a 49. ábra görbéinek összehasonlításából jól látszik, hogy a felületi értékek növekedésének üteme mind az őrlésidő, mind az őrlésfok függvényében azonos, bár az őrlésfok függvényében ábrázolva a növekedés kiegyenlítettebb. A szoros korrelációt az őrlésfok és az őrlésidő között korábban már kimutattam, ezért a továbbiakban a felületértékeket az őrlésfok függvényében ábrázolom.

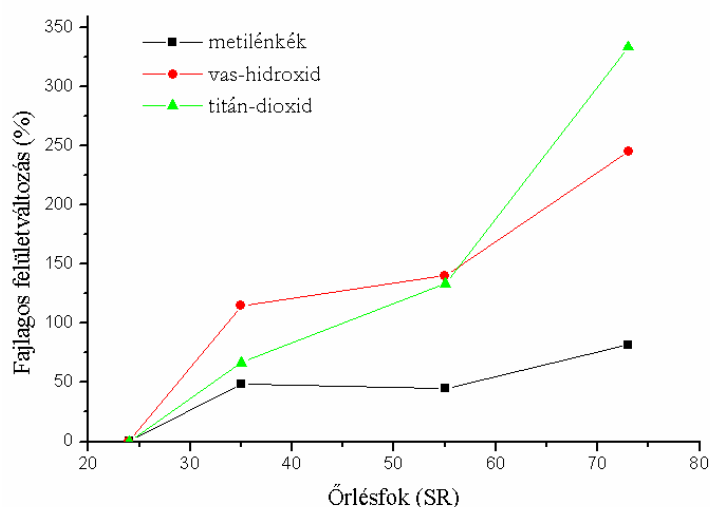
Az 50. ábrán a mért fajlagos felületekből számítással meghatározott első-, másod-, és harmadrendű felületértékeket ábrázoltam. Az elsőrendű felületérték megegyezik a titán-dioxiddal mért durva rendű felülettel, ennek értékei az előzőekkel azonos módon $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ körül maximálódnak.



50. ábra A lúgosan kezelt pamutrost különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében

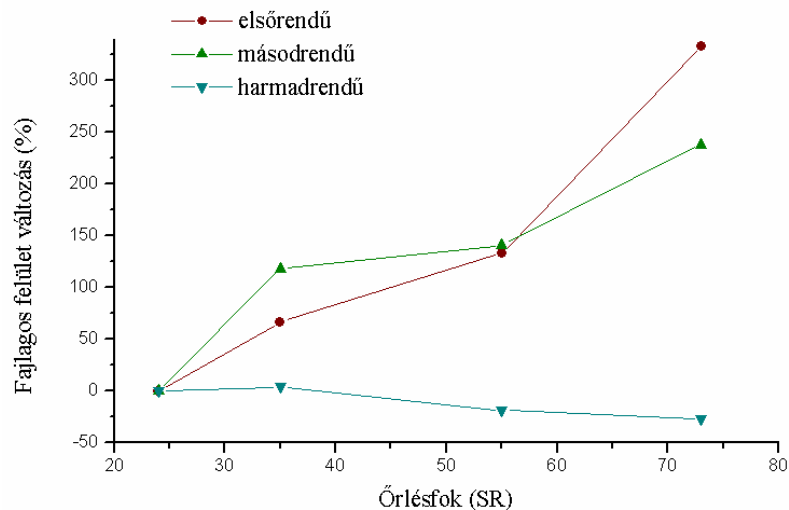
A 50. ábra görbéiről megállapítható az is, hogy a másodrendű felület nagymértékű növekedését a 35 SR után a harmadrendű felület csökkenése kíséri. Ezt csak az a jelenség indokolhatja, hogy az őrlés előrehaladtával a molekuláris nagyságrendű, harmadrendű felületek „felszínre kerülnek” a vas-hidroxid részecskék szempontjából, és kolloid nagyságrendű, másodrendű felületté válnak.

A változás jellegét az abszolút felületértékek mellett a relatív növekedési mutatókkal is jól jellemezhetjük. Az 51. ábra a kezdeti minta felületértékeihez képest megállapított %-os növekedések értékeit mutatja. (Ebből adódik a kezdeti őrlésfoknál szereplő 0 érték.)



51. ábra A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskéekkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest

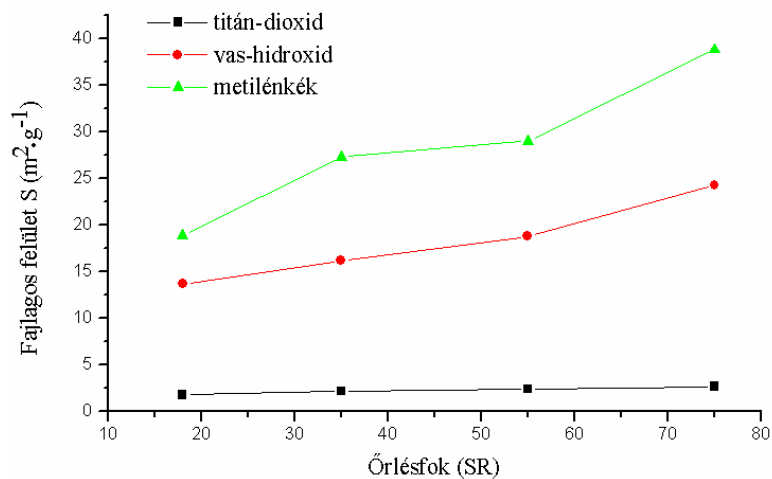
A lúgosan kezelt pamutroston végzett felületmérési eredményekből (m26. táblázat) megállapítható, hogy a titán-dioxiddal mért, úgynevezett durva felület növekedése a legnagyobb mértékű, közel 350%-os az őrlés végén. Ezt csökkenő sorrendben követi a - kolloid tartományban mérő - vas-hidroxid, melynek növekedése 250%-os, végül a molekuláris felületnövekedés maximális értéke mindössze 80%. Ezekből a tendenciákból feltételezhetjük, hogy az őrlés a molekuláris méretű belső felületeket csak kis mértékben nyitja meg. A folyamat jobban nyomon követhető a különböző rendű felületek relatív, %-os növekedési üteme alapján. Az 52. ábra diagramjai alapján megállapítható, hogy a legnagyobb mértékű növekedés a durva, elsőrendű felület esetében állapítható meg, melynek értéke közel 340%-os. A másodrendű felületek növekedése szintén jelentős, a 75 SR-re kiőrölt, lúgosan kezelt pamutminta esetében 240 %. A harmadrendű felület csökkenését a korábban említett okok indokolják, vagyis az a tény, hogy az őrlés során lejátszódó mechanizmusok nem csak a molekuláris jellegű felületeket, hanem a durva és kolloid felületeket növelik a fibrillálódás és roströvidülés során.



52. ábra A lúgosan kezelt pamutrost különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest

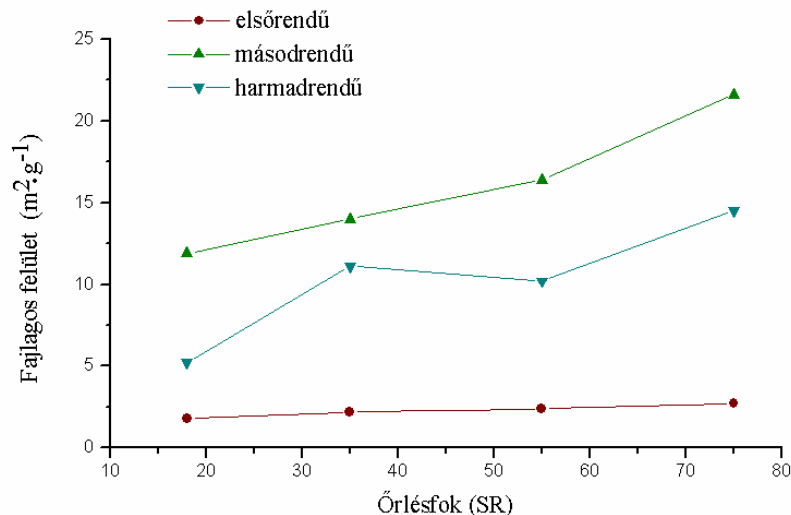
5.2 Fehérített pamutrost különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében

A lúgosan kezelt rostanyaghoz hasonlóan a fehérített rostanyag esetében is növekvő tendencia figyelhető meg az őrlés hatására a különböző fajlagos felületértékeken (m27. táblázat).



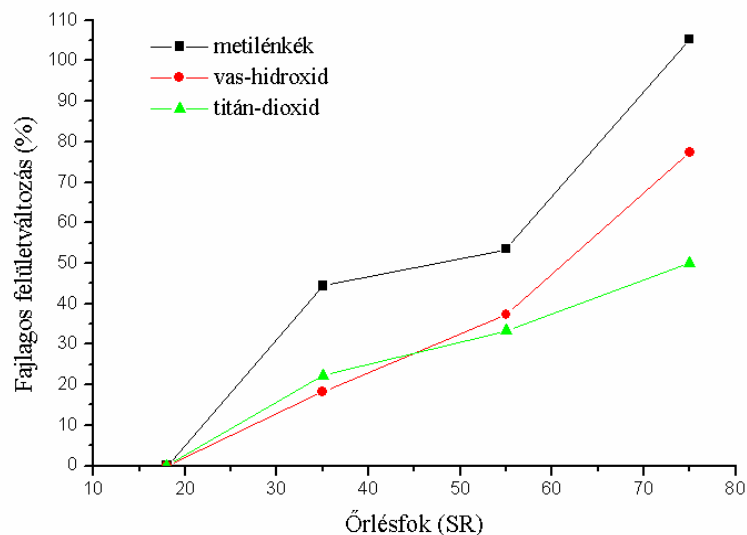
53. ábra A fehérített pamutrost különböző részecskékel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

Az 53. ábrán látható görbék kiegyenlítettebb növekedési üteme a fehérítetlen mintához képest a fehérítés hatásával magyarázható, melynek során a rostfalban lévő inkruszt anyagok eltávolításával a fibrillakötegek könnyebben távolodnak el egymástól. Ezzel indokolható az abszolút értékben is nagyobb fajlagos felület, melynek maximális értéke metilénkék esetében közel $39 \text{ m}^2/\text{g}$. A folyamatot a különböző rendű felületértékek változásával is jellemezhetjük.



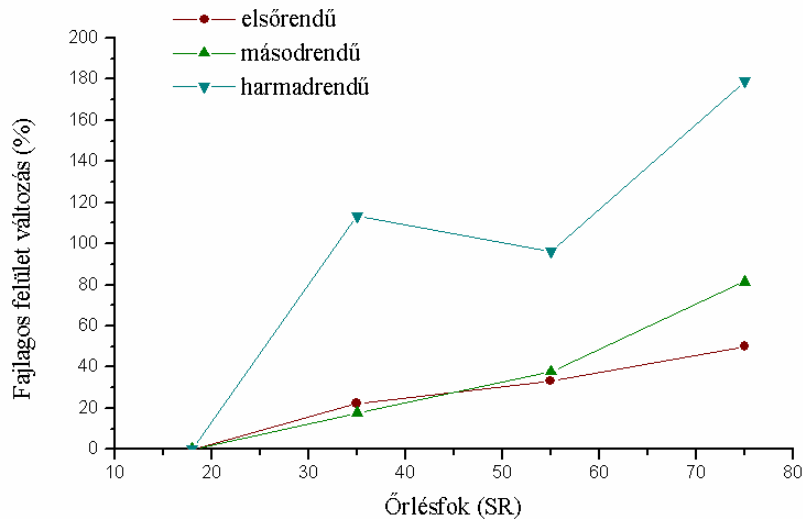
54. ábra A fehéritett pamutrost különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében

Az 54. ábráról megállapítható, hogy a fehéritett rostanyag elsőrendű felülete az őrlés során csak csekély mértékben változik, értéke a $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ körül mozog. A másodrendű felület adja a legnagyobb értéket, az őrlés végén ez $25 \text{ m}^2/\text{g}$, a harmadrendű felület ez alatt marad, de növekedést mutat, vagyis a fehéritett rostanyag esetén a molekuláris felületek is nagymértékben nőnek, de nem alakulnak át teljes mértékben kolloid méretű felületté.



55. ábra A fehéritett pamutrost különböző részecskékekkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 18 SR fokos mintához képest

Az 55. ábra szemlélteti, hogy a fehérités hatására a metilénkék felület az őrlés előrehaladtával nagyobb ütemben nő, mint a fehéritetlen mintánál. A vas-hidroxiddal és titán-dioxiddal mért felület növekedése azonban kisebb, előbbi esetében 90%, utóbbinál 60% növekedésről beszélhetünk. Ezt a kezdeti nagy fajlagos felületértékek indokolják.



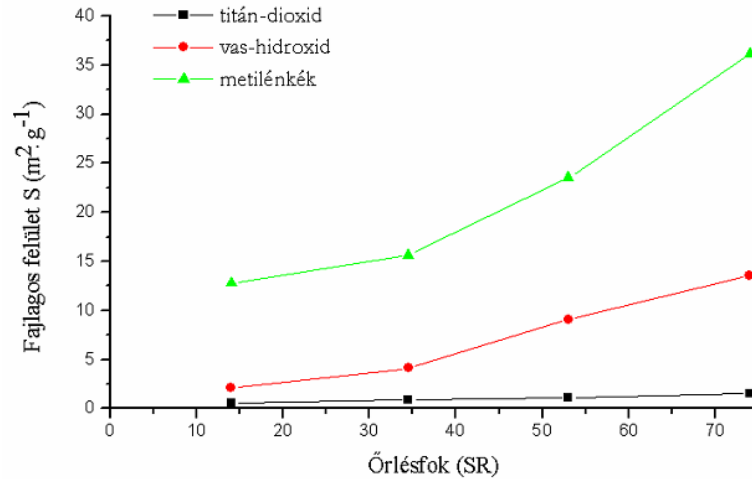
56. ábra A fehérített pamutrost különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 18 SR fokos mintához képest

A lúgosan kezelt és a fehérített minták felületértékeinek összevetéséből megállapítható, hogy a fehérítés hatására a rost szerkezete oly módon változik, hogy az őrlés során a molekuláris méretű felületek is felszínre kerülnek, hozzáférhetővé válnak a metilénkéék színezékrészecskék számára. Erre a fehérített minta esetén mért nagy molekuláris metilénkéék felületnövekedés utal. A lúgosan feltárt pamutrostnál a molekuláris értékek csak kis mértékű változása mellett, a durva nagyságrendű titán-dioxid nagy növekedését tapasztaltuk. Vagyis az őrlés önmagában nem alkalmas a molekuláris nagyságrendű felületek megnyitására, azt csak intenzív kémiai kezeléssel együtt biztosíthatjuk. A kémiai feltárás és fehérítés során kioldott kisértőanyagok a makro- és mikro fibrillák közötti mikroüregek számát növelik, erre a vas-hidroxid és a metilénkéék adszorpciós értékekből következtethetünk.

Megállapítható tehát, hogy a pamut eredetű rostanyagok esetében a fehérített minta titán-dioxiddal (TiO_2) mért fajlagos felület értékei magasabbak, mint a lúgosan feltárt mintáé, a vas-hidroxiddal ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) és a metilénkéékkal mért felületértékek nem mutatnak jelentős különbséget, mint ahogyan a minták kémiai összetételében sincs jelentős eltérés.

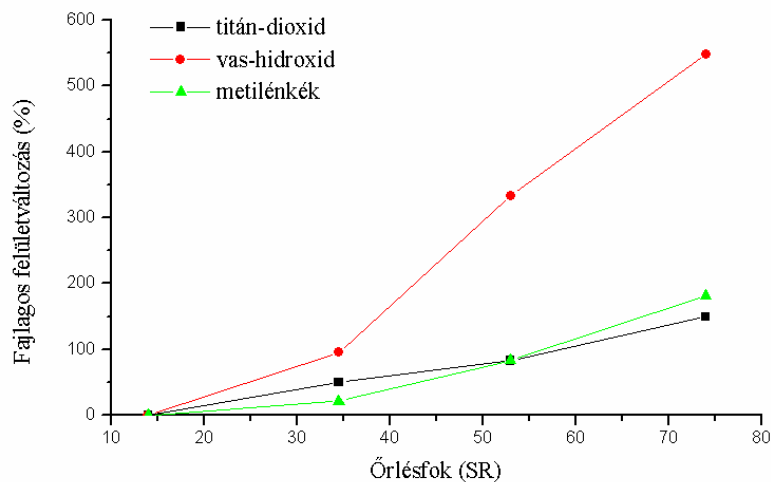
5.3 Pamut linter rostanyag különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében

Az ipari feltárású pamut rostanyag esetében is az elméleti megfontolásoknak megfelelően alakultak a fajlagos felület értékek.



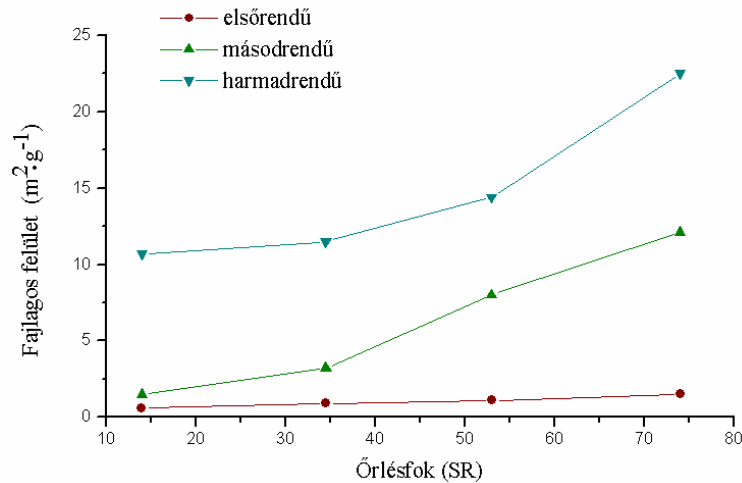
57. ábra A pamut linter különböző részecskékekkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

Az 57. ábrán is megfigyelhető a többi pamutmintához hasonlóan, hogy a metilénkék felület maximális értéke $40 \text{ m}^2/\text{g}$ körül van. A laboratóriumban feltárt mintákhoz képest azonban a vas-hidroxid felület kezdeti igen kis értéke $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Meg kell jegyezni, hogy ez a rostanyag a feltárás után kiszáritásra került, ami az kis kezdeti őrlésfokot is indokolja. A száradás során a korábban felszínre került rostfelületek összezáródtak, és csak intenzív őrléssel lehetett őket újra megnyitni. Ennek mértékéről, az 58. ábra és az m28. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a vashidroxiddal mért felület extrém módon, 500%-kal nőtt az őrlés előrehaladtával. Feltehetően a feltárás mellett a rostanyag származása, a pamutot adó gyapotnövény fajtája és termőhelye is befolyásolta a rostfelület mért értékeit.



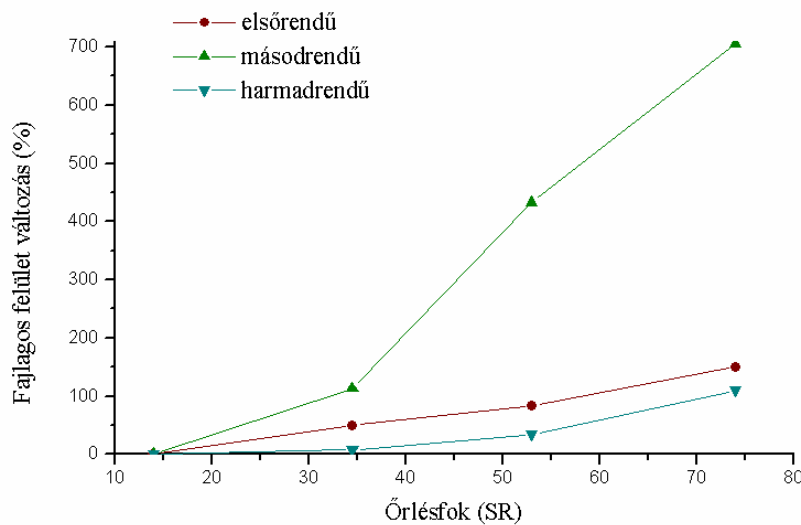
58. ábra A pamut linter különböző részecskékekkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 14 SR fokos mintához képest

A különböző rendű felületek változását az 59. ábra mutatja.



59. ábra A pamut linter különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében

A másik két laboratóriumi pamutmintától eltérően a pamutlinter esetében a harmadrendű felület változása igen nagy, maximális értéke 22 m²/g, míg a másodrendű felület legnagyobb növekedése 10 m²/g. A növekedés %-os értékeit a 60. ábra mutatja.



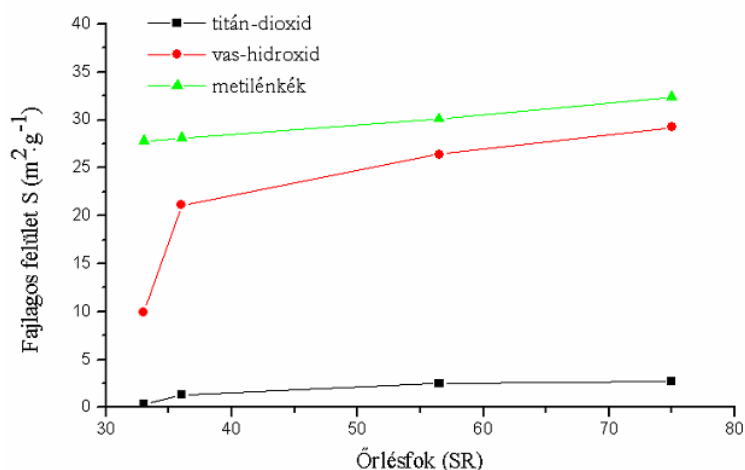
60. ábra A pamut linter különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 14 SR fokos mintához képest

A rost kolloid szerkezetét leginkább jellemző másodrendű felület érték az őrlés előrehaladtával rendkívül nagymértékű növekedést mutatott, melynek maximális értéke a 700%-ot is elérte. A kolloid és durva felületek azonban csak kismértékű 100% körüli növekedést mutattak.

Összességében megállapítható, hogy az ipari körülmények között feltárt pamut linter rostanyag felületi értékei jelentősen eltérőek a laboratóriumi körülmények között feltárt pamut mintákhoz képest.

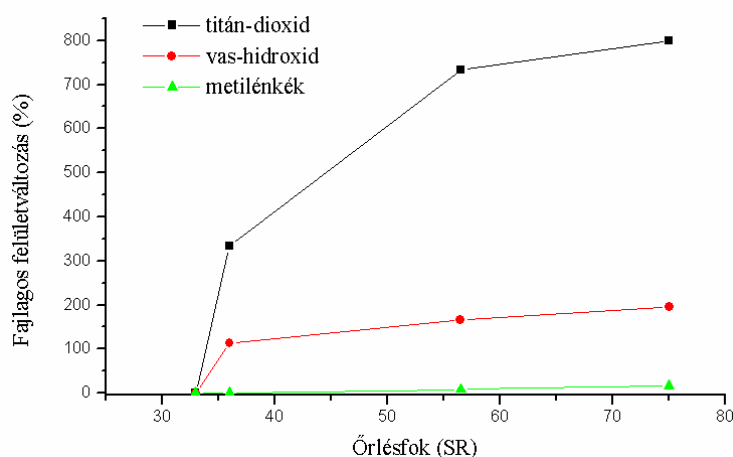
5.4 Fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében

A fehéritetlen búzaszalma esetében (61. ábra, m29. táblázat) is nő az őrlés előrehaladtával a különböző méretű adszorptívummal meghatározott fajlagos felület. A legnagyobb értéket itt is a legkisebb méretű metilénkék molekulával mértük, amely az őrlés végén 30 m²/g értéken maximálódott.



61. ábra A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző részecskéekkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

A rostanyagra jellemző volt a titán-dioxiddal és a vas-hidroxiddal mért felület igen nagy növekedése, melynek ütemét a 62. ábra szemlélteti.

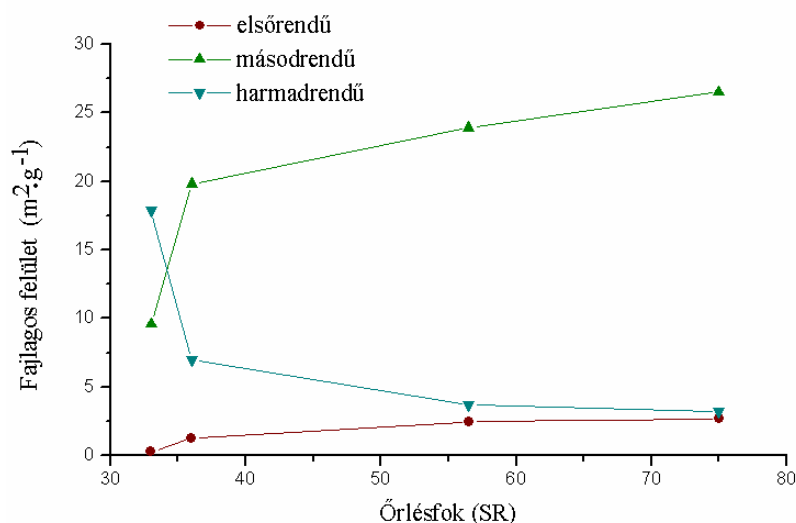


62. ábra A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző részecskéikkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 33 SR fokos mintához képest

A fehéritetlen mintánál a metilénkékkel meghatározott felületérték csak igen kis mértékben növekszik, viszont a rost fibrillációját jobban jellemző, titán-dioxiddal mért felület

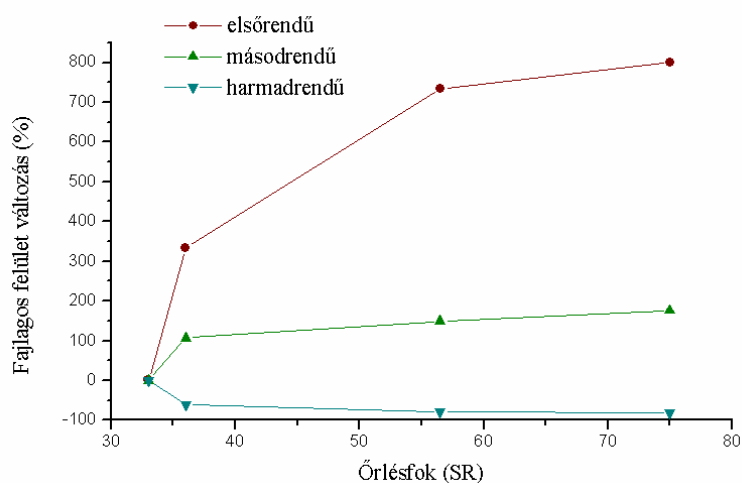
800%-os, a vas-hidroxiddal mért felület közel 200%-os növekedést mutat. Ennek mértékét az őrlés során vett rostminták mikroszkópos felvételein is megfigyelhetjük.

A mért adatokból számolt különböző rendű felületek is jellemzőek a fehérítetlen rostanyagra.



63. ábra A fehérítetlen búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében

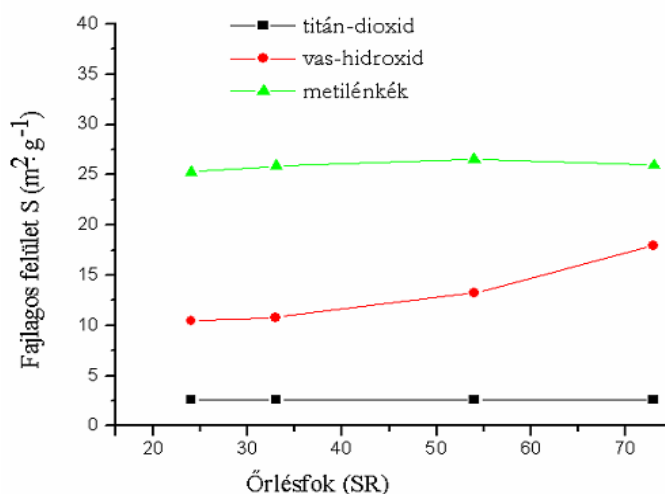
A fehérítetlen búzaszalma esetében is megfigyelhető az a jelenség, amit a fehérítetlen pamutrostnál már bemutattam. Az őrlés előrehaladtával a másodrendű felület növekedését a harmadrendű felület csökkenése kíséri, míg az elsőrendű felület kis mértékben nő (64. ábra). A jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy a feltárás során képződött molekuláris nagyságrendű mikro üregek és kapillárisok az őrlés során felszínre kerülnek és a kolloid tartomány növekedését adják.



64. ábra A fehérítetlen búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 33 SR fokos mintához képest

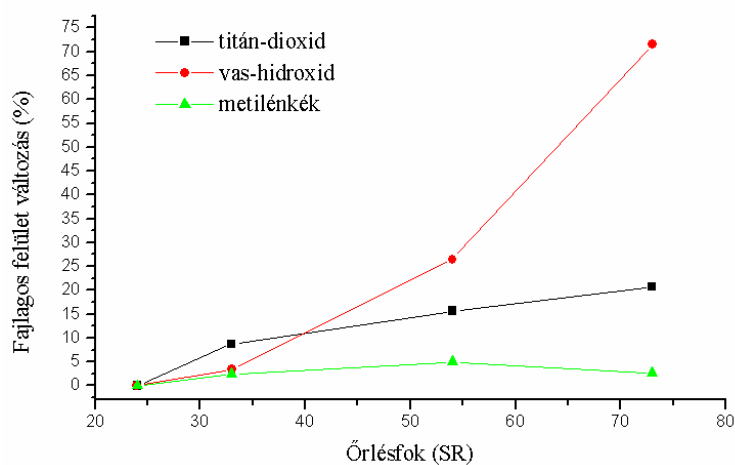
A fent leírt folyamat %-os változását szemléltetem az 64. ábrán. A harmadrendű felület közel 100%-kal csökken, míg a másod rendű felület növekedésének üteme 800%.

5.5 Fehéřített búzaszalma rostanyag különbözı módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében



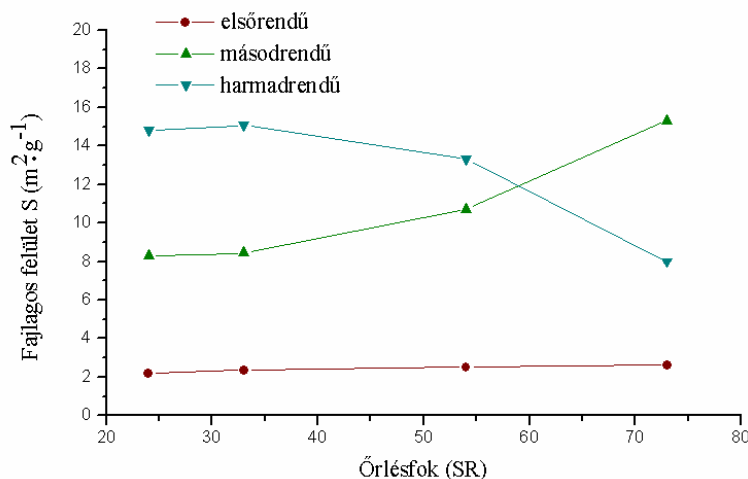
65. ábra A fehéřített búzaszalma rostanyag különbözı részecskéekkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

A búzaszalma rostanyagok esetében a fehéřített minta titán-dioxiddal mért fajlagos felület értékei nagyobbak, mint a fehéřítetlen mintáé, a vashidroxiddal és a metilénkékkel mért felületértékek nem mutatnak jelentıs különbséget. A fehéřített búzaszalma esetében a metilénkékkel mért felület értékei csak kis mértékű növekedést mutattak, értékeik a 25,2 –25,9 m²/g közötti tartományban mozogtak (65. ábra, m30. táblázat). A titán-dioxiddal meghatározott felületértékek a fehéřített rostanyagokra jellemző magas, 2,17 m²/g kezdeti értékrıl növekedtek. A legnagyobb növekedést – ez esetben is – a vas-hidroxiddal mértük. A növekedés százalékos ütemét a 66. ábra mutatja.

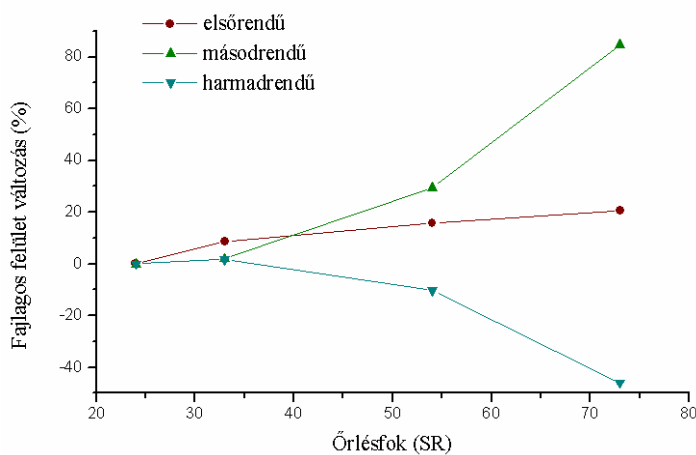


66. ábra A fehéřített búzaszalma rostanyag különbözı részecskéekkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest

Mint azt a fajlagos felületek abszolút értékénél is láttuk, a vas-hidroxidos felület növekedése nagy, 71% volt. A fehérített rostanyag esetében mért növekedési ütemek azonban jóval kisebbek, mint a fehérítetlen minta esetében. Ennek oka az, hogy a feltárás hatására a kezdeti felületértékek is nagyobbak, így az intenzív őrlés nem nyitott meg jelentős új területeket.



67. ábra A fehérített búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében

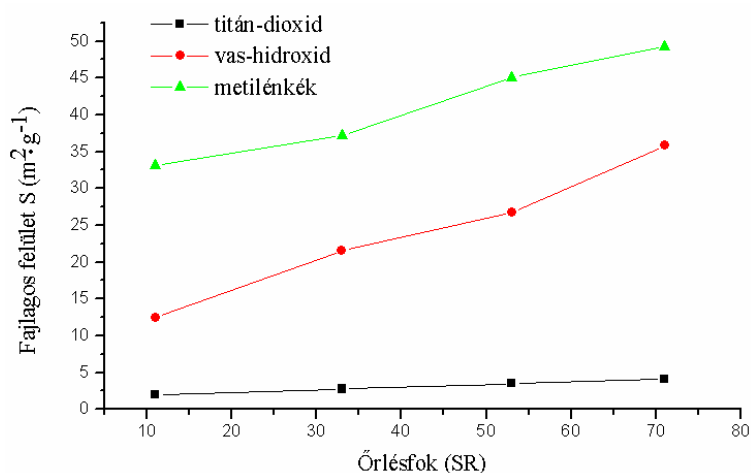


68. ábra A fehérített búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest

A 67. és a 68. ábra értékei azt mutatják, hogy a harmadrendű felület csökkenését ennél a mintánál is a másodrendű felület hasonló ütemű növekedése kíséri. Megfigyelhető az is, hogy a harmadrendű felület 40%-os csökkenése mellett a másodrendű felület 80%-kal növekedett, míg az elsőrendű felület 10%-kal nőtt. A változást itt is a belső rostfelület mikrorepedéseinek és mikroüregeinek felszínre kerülésével magyarázhatjuk.

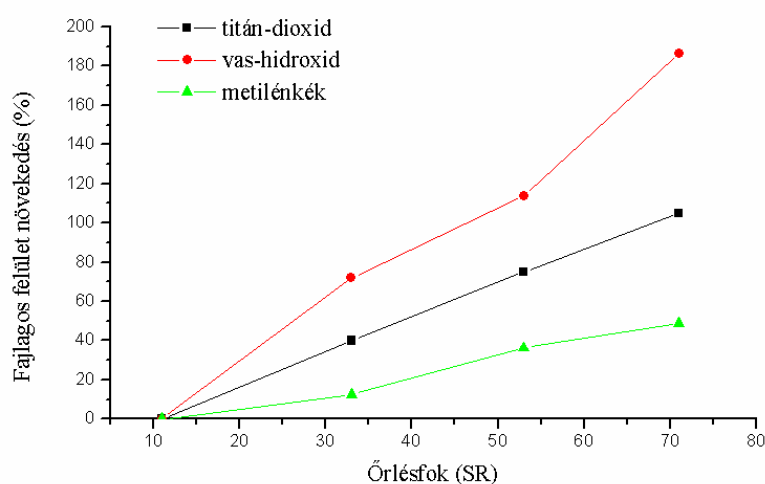
5.6 Lucfenyő rostcellulóz különböző módon meghatározott felületértékeinek változása az őrlés függvényében

A 69. ábrán, a lucfenyőből előállított rostanyag fajlagos felületértékei közül érdemes kiemelni a metilénkék kezdeti, igen nagy, 33,1 m²/g-os értékét.



69. ábra A lucfenyő rostcellulóz különböző részecskéikkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében

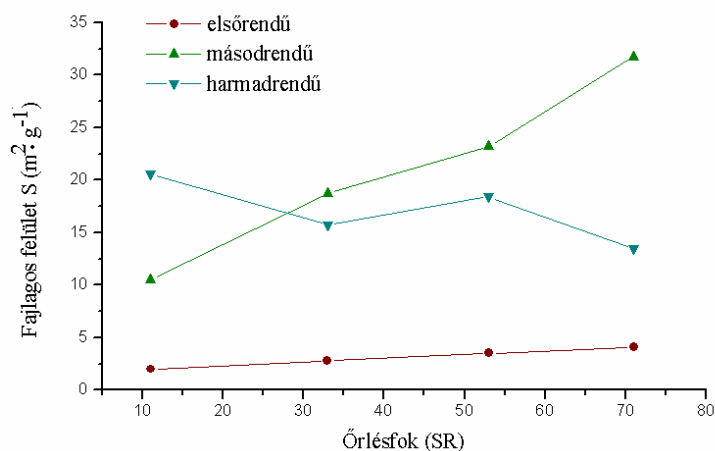
A rostanyag feltárása során jelentős mértékben kioldott lignin és inkruszt anyag helyén nagy felület vált szabaddá a molekuláris méretű színezékrészecskék számára. Az őrlés a molekuláris felületet tovább növelte, egészen 49,3 m²/g értékig, ez a mintasorozat legnagyobb fajlagos felület értéke. A részletes mérési eredményeket a melléklet m31. táblázata tartalmazza.



70. ábra A lucfenyő rostcellulóz különböző részecskéikkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 11 SR fokos mintához képest

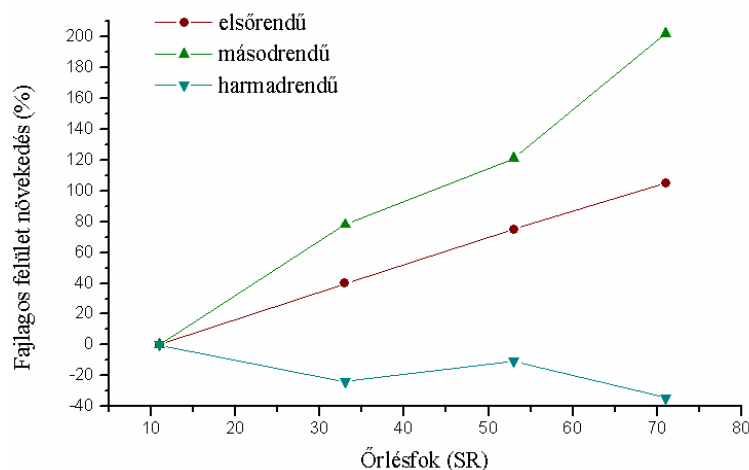
A 70. ábrán - a korábbi eredményeknek megfelelően - a vas-hidroxiddal mért fajlagos felület százalékos növekedés üteme a legnagyobb értékű, 201 %-os, ugyanakkor a titán-dioxidos

felület 100%-os növekedése is jelentősnek tekinthető. A metilénkék, a magas kezdeti felületértékek miatt a legkisebb mértékű növekedést mutatta.



71. ábra *A lucfenyő rostcellulóz különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében*

A származtatott felületértékek esetében a másodrendű felület növekedését a harmadrendű felület változó ütemű csökkenése kíséri (71. ábra), ennek százalékos változása a 72. ábrán figyelhető meg.



72. ábra *A lucfenyő rostcellulóz különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 11 SR fokos mintához képest*

Összegezve a mintasorozat titán-dioxiddal, vas-hidroxiddal és metilénkéssel mért fajlagos felületek és a származtatott első-, másod-, és harmadrendű felületek őrlés hatására bekövetkező változását megállapítható, hogy az adszorbensekkel mért fajlagos felületek a rostanyagokra jellemző ütemben nőnek az őrlés előrehaladtával. A legmagasabb felületértékeket a metilénkék adszorpcióval határoztuk meg, melynek maximális értéke a lucfenyő rostcellulóz esetében 49,3 m²/g. A vas-hidroxiddal meghatározott felületek maximális értékét, ami 35,8 m²/g, szintén a lucfenyő rostcellulóz esetében mértük. A fajlagos felületek növekedésének százalékos vizsgálata során az egyes adszorbensek változásának ütemei jelentős különbségeket mutatnak. A legnagyobb mértékű, kirívóan magas, 800% fölötti változás a fehérítetlen rostanyag esetén mutatkozott, titán-

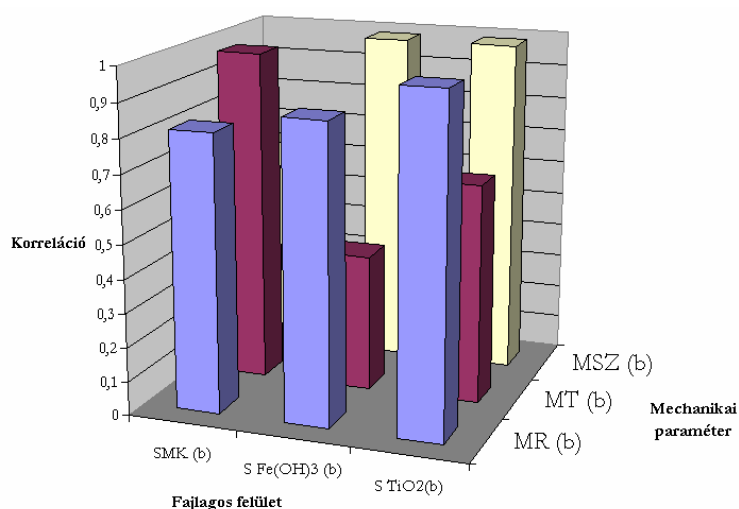
dioxidos mérés során. A növekedések jellemző értéke titán-dioxid esetén 50 – 300% között mozog. Vas-hidroxidos felületmeghatározás során a százalékos növekedési értékek 70-500%, a metilénkék adszorpció esetén 2-180% közöttiek.

Az elsőrendű felület számértéke azonos a titán-dioxiddal mért felülettel, így annak mértéke az őrlés előrehaladtával nő. A másodrendű felület esetében jellemzően nagy, 200% feletti növekedés figyelhető meg, míg a harmadrendű felület gyakran csökken az őrlés előrehaladtával. Ennek oka elsősorban az, hogy a molekuláris nagyságrendű rostfelületet leginkább a rost feltárása és kezelése befolyásolja, így az az őrlés során nem nő jelentősen, sőt gyakran megnyílik és hozzáférhető lesz a kolloid méretű adszorbensek számára.

6. A vizsgálatok eredményeinek összefoglalása

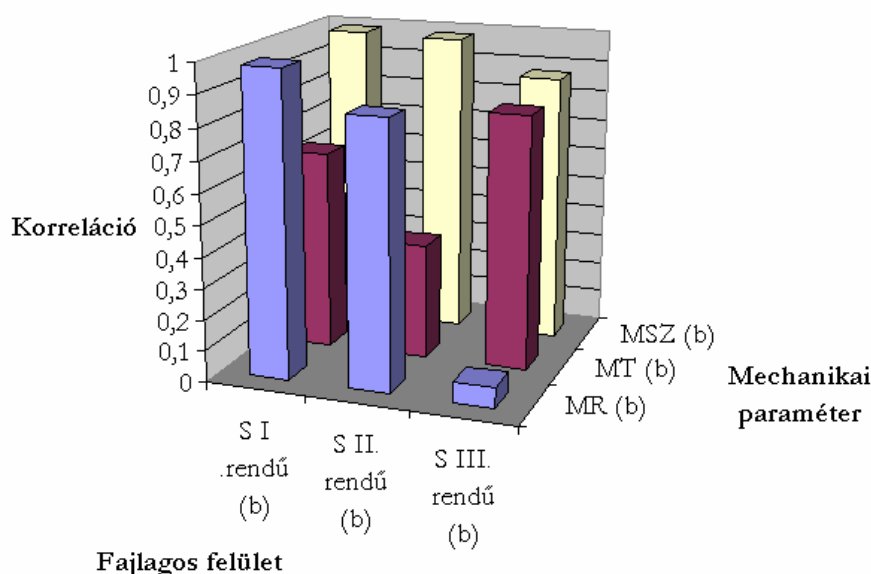
A laboratóriumi vizsgálatok során meghatározott fajlagos felületértékeket és azok őrlésfok függvényében kapott változását összevettem az azonos alapanyagú, de eltérő őrlésfokú rostanyagból készített lapokon mért mechanikai paraméterek értékeivel. A mérési eredmények száma nem tette lehetővé konkrét függvények meghatározását, mivel a változás jellege nem lineáris. Ezért az eredmények közötti összefüggés meghatározását korrelációs számításokkal végeztem el. A leíró statisztikai számításokhoz és a korreláció meghatározásához az adatokat Microsoft Excell program segítségével dolgoztam fel.

A különböző rostanyagok és lapok felületi és mechanikai paramétereinek korrelációjának értékeit oszlopdiagramokon ábrázoltam. Mivel a korreláció értékek pozitív vagy negatív előjele csak az adatsorok azonos vagy ellentétes irányú változására utal, ezért a kapcsolat szorosságát jellemző abszolút értékeket ábrázoltam.



73. ábra A lúgosan kezelt pamutrostból készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereinek és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

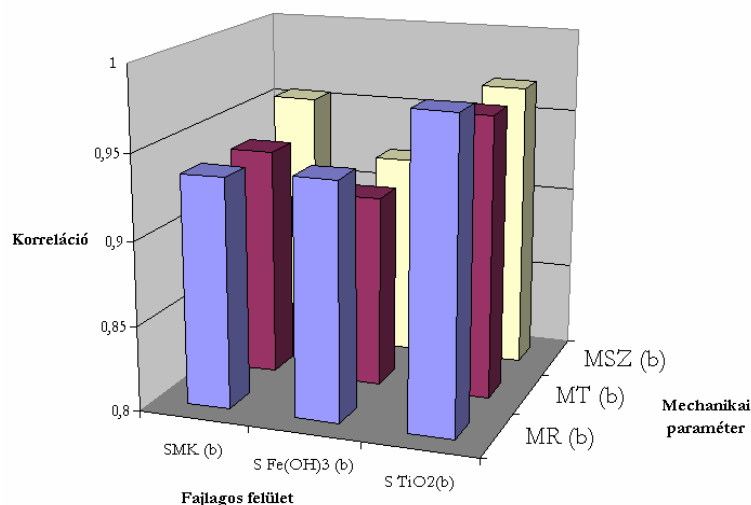
A 73. ábrán látható diagramból és a melléklet m32. táblázatának adataiból megállapítható, hogy a lúgosan kezelt pamut esetében, elsősorban a titán-dioxiddal mért fajlagos felület és a szakítási és repesztési mutató között van szoros kapcsolat, amelyet a 0,95% fölötti korreláció mutat. A vas-hidroxidos felület és a szakítási mutató, valamint a metilénkék és a repesztési mutató között szintén erős kapcsolatot feltételezhetünk. A továbbiakban megvizsgáltam a különböző rendű felületek és a mechanikai paraméterek kapcsolatát.



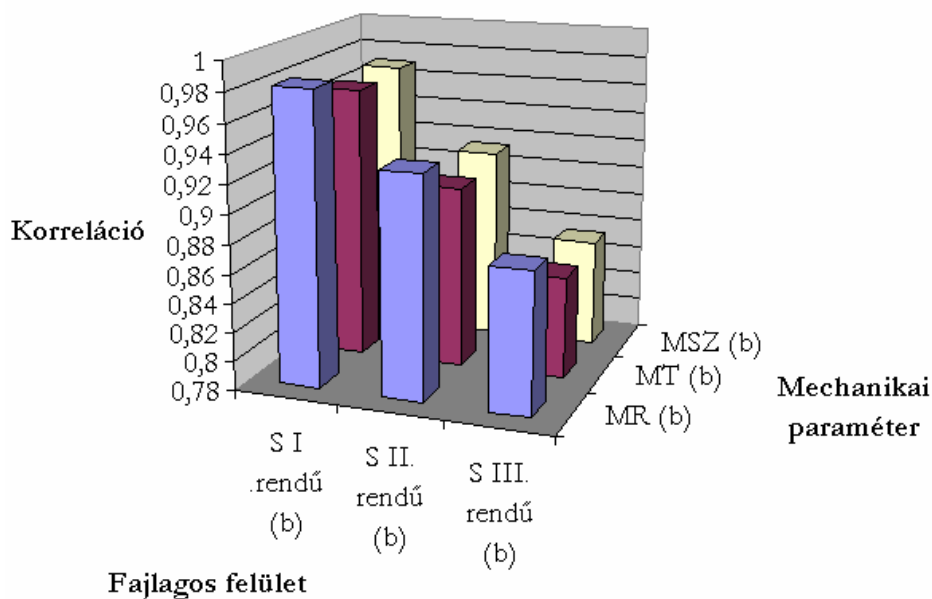
74. ábra A lúgosan kezelt pamutrostból készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

A 74. ábrán látható, hogy a lúgosan kezelt pamut őrlés hatására bekövetkező mechanikai paraméterváltozásai közül, az elsőrendű felület korábban tárgyalt magas korrelációs értékei mellett, a másodrendű felület mutat szoros kapcsolatot a szakítási mutatóval. Érdeemes megfigyelni, hogy a harmadrendű felület változása és a mechanikai paraméterek változása között viszonylag alacsony korrelációk vannak.

A fehérített pamut rostanyag őrlés hatására bekövetkező változása, a mechanikai paraméterek és a fajlagos felületértékek korreláció számításával jellemezve megállapítható, hogy a legerősebb kapcsolat a titán-dioxiddal mért fajlagos felület és a tépési- és repesztési mutató között van (75. ábra és m33. táblázat).



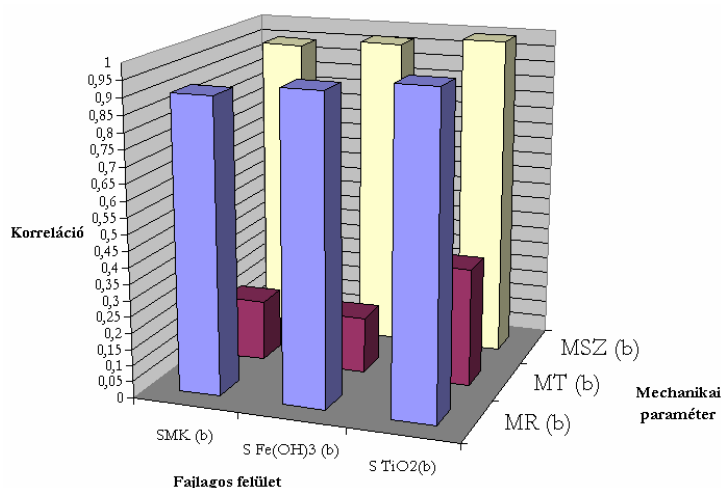
75. ábra A fehérített pamutrostból készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi



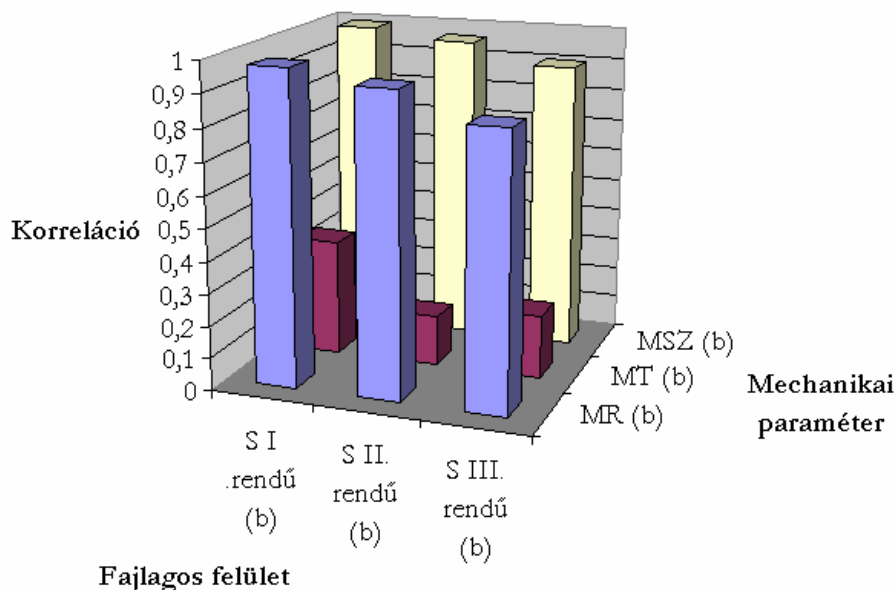
76. ábra A fehéritett pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereit és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációit

Az 76. ábrán a fehéritett rostanyag esetében is látható a másodrendű felület és a repesztési mutató kapcsolata, valamint az is megfigyelhető, hogy a harmadrendű felület és a mechanikai paraméterek között nincs szoros összefüggés.

Az ipari feltárású pamut linterrost esetében a mechanikai paraméterek és a fajlagos felületértékek kapcsolata sokkal határozottabb képet ad, mint a laboratóriumi minták esetében (77. ábra, m34. táblázat). A legszorosabb összefüggés a titán-dioxiddal mért felület és a szakítási és repesztési mutató között van. Érdeemes megemlíteni, hogy a tépési mutató mindhárom fajlagos felületértékkel igen alacsony, 0,5 alatti korrelációt mutat.



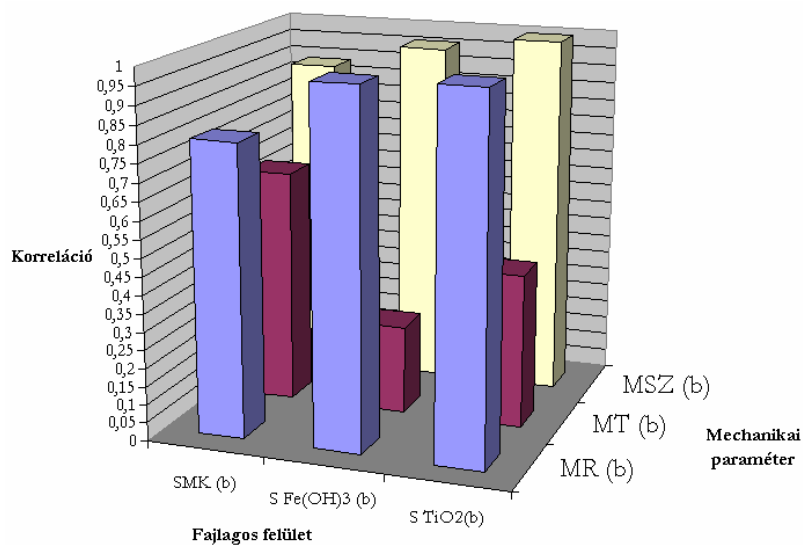
77. ábra A pamut linterrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereit és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációit



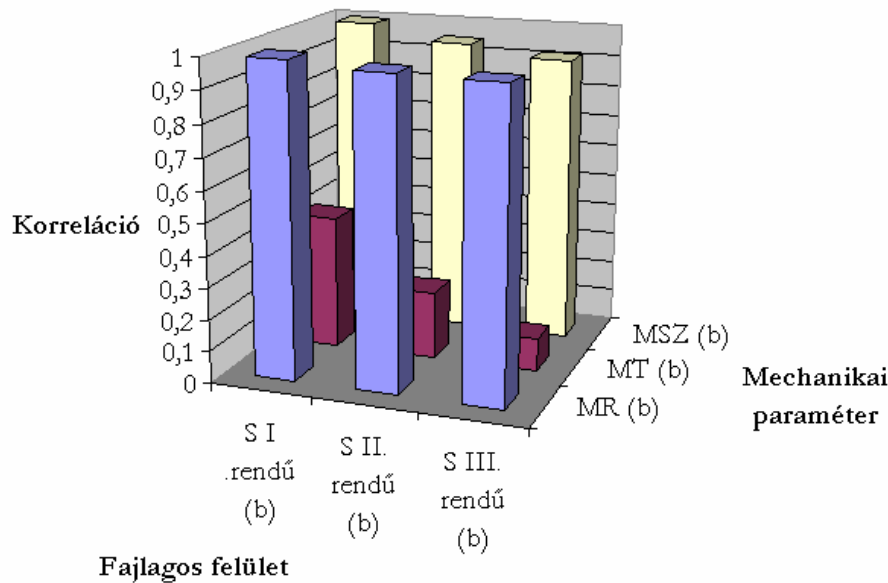
78. ábra A pamut linterrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereit és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációit

A különböző rendű felületek és a mechanikai paraméterek változásának viszonyában is megfigyelhető az igen alacsony korreláció a tépési mutató és a felületek között (78. ábra). A harmadrendű felületek esetében sem beszélhetünk szoros kapcsolatról a mechanikai paraméterekkel.

A fehérítetlen búzaszalma rostanyag esetében is szoros kapcsolat figyelhető meg a titán-dioxidos, valamint vas-hidroxidos felület és a repesztési és szakítási mutató között (79. ábra és m35. táblázat). A tépőszilárdságra jellemző mutató alacsony korrelációja szintén megfigyelhető.



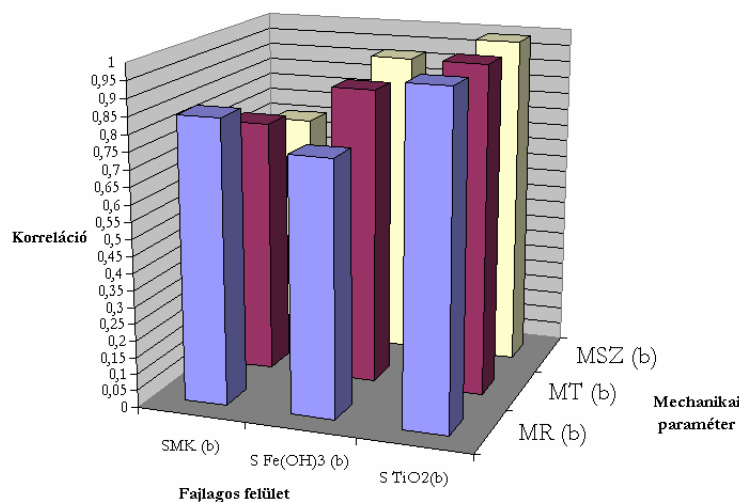
79. ábra A fehérítetlen búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereit és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációit



80. ábra A fehéritetlen búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

A különböző rendű felületek esetében (80. ábra) a szoros kapcsolat a két mechanikai paraméter és mind a három, eltérő nagyságrendű felület között megfigyelhető.

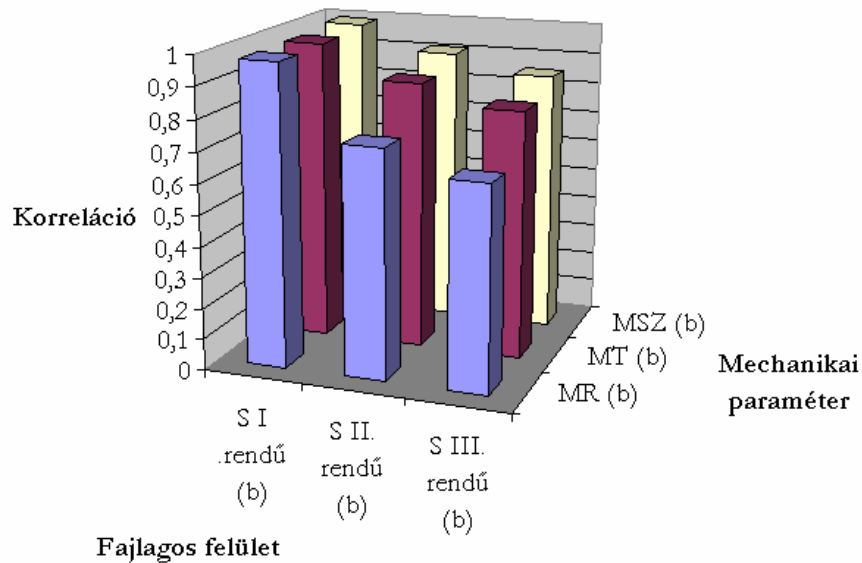
A 81. és a 82. ábra, valamint a melléklet m36. táblázata a fehéritett búzaszalma rostanyag korrelációs értékeit mutatja, melyek jelentősen eltérnek a többi mintáétól. A durva felület őrlés hatására bekövetkező változása szoros kapcsolatot mutat mind a három mechanikai paraméterrel, a vas-hidroxiddal mért felület változása azonban a tépési mutató változásával mutat kapcsolatot.



81. ábra A fehéritett búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

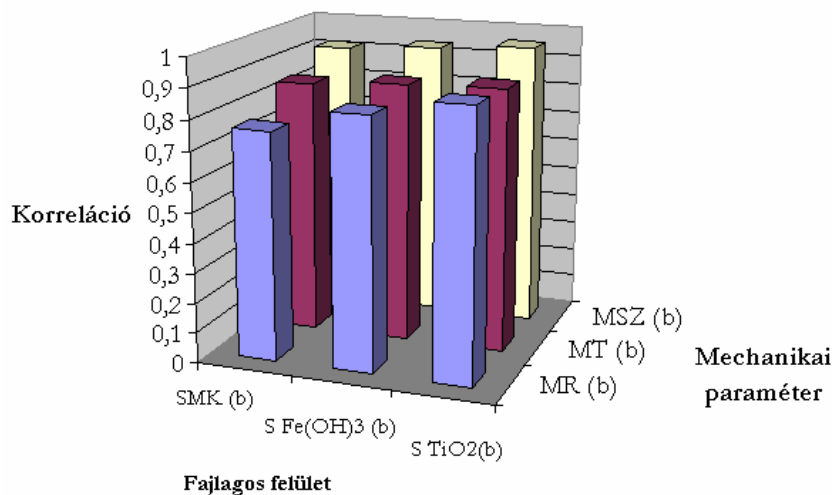
A 82. ábra adatai ugyan igazolják azt a tendenciát, ami az elsőrendű és másodrendű felület meghatározó szerepére utal, de a tépőszilárdság magas korrelációs értékei meglepőek. A kapott

eredmények értékelésénél nem szabad megfeledkezni arról a tényről, hogy a szárított rostanyag ipari eredetű.



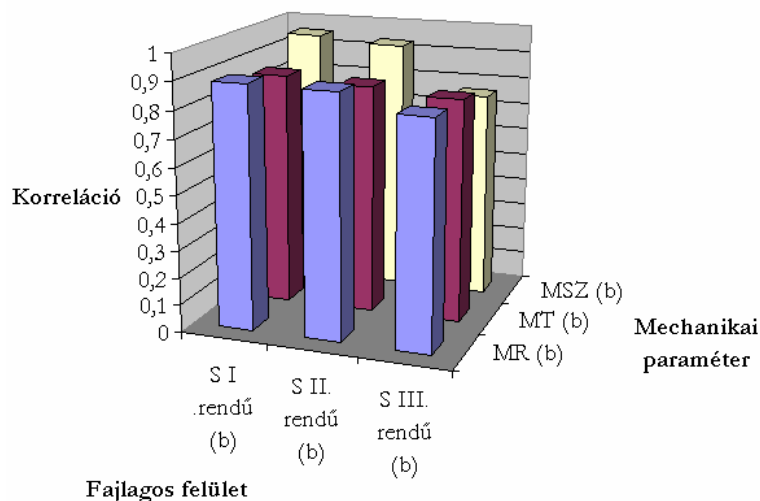
82. ábra A fehéritett búzaszalma rostanyagból készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereik és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

A laboratóriumi körülmények között feltárt lucfenyő rostanyag esetében is megállapítható, hogy a legszorosabb kapcsolatot a szakítási mutató és a titán-dioxiddal, valamint vas- hidroxiddal mért felületértékek vizsgálatánál kaptam, előbbinél 0,9549, utóbbinál 0,9347 volt a korrelációs együttható értéke (82. ábra, m37. táblázat), bár a tépési mutató is meglepően magas, 0,8 fölötti korrelációt mutatott. A metilénkéssel mutatott magas korrelációk a fenyőcellulózok esetében korábbi vizsgálataink során is jellemzőek voltak (Koltai, Borbély, Erdélyi, 2006).



83. ábra A lucfenyő rostcellulózából készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paramétereik és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

A különböző rendű felületek vizsgálatánál az első és másodrendű felületek szerepét ismerhetjük fel a lucfenyő rostcellulóz esetében is. A vizsgálati eredmények ez esetben is azt jelzik, hogy a repesztési és a szakítási mutatók szorosabb kapcsolatot mutatnak a fajlagos felületek változásával, mint a tépési mutató.



84. ábra A lucfenyő rostcellulózból készített lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

Összefoglalva a kapott eredményeket megállapítható, hogy a mechanikai paraméterek és a különböző adszorptívumokkal mért fajlagos felület értékek, valamint az ezekből származtatott különböző rendű értékek közötti kapcsolat vizsgálatánál a legmagasabb korrelációt a szakítási mutató és titán-dioxiddal és a vas- hidroxiddal mért felület összevetésekor kaptam. A legtöbb rostanyag esetében a tépési mutató gyenge kapcsolatot mutatott mind a három módszerrel meghatározott felületértékekkel. A metilénkéssel mért felület, jellemzően kis korrelációt mutatott a mechanikai paraméterekkel. Az elsőrendű felület értékei a titán-dioxiddal mért felület értékeivel megegyeznek, így az elsőrendű felület is szoros kapcsolatban áll a mechanikai jellemzőkkel.

A meghatározott kapcsolatokat azok erőssége szerint sorba rendezve, általánosan a következő állapítható meg: a legszorosabb kapcsolat a titándioxiddal mért, elsőrendű felület, valamint a másodrendű, kolloid nagyságrendű felület és a szakítási mutató között van. Mivel a szakítási igénybevételnél a lapot alkotó rostok közötti kapcsolatok száma és erőssége a meghatározó, a nagy felületen egymáshoz kapcsolódó rostokon a terhelés megoszlik, így növelve a papír szakítószilárdságát. Mindebből arra következtethetünk, hogy a szilárdsági értéket meghatározó rost-rost kapcsolat a rostfelület durva és kolloid tartományában valósul meg. Az őrlés során elsősorban a fibrillálódás növeli a fajlagos felületet, azonban a rostfelület molekuláris tartományában kisebb mértékű változást idéz csak elő, ezért nem jellemző a szoros kapcsolat a

molekuláris felületértékek és a mechanikai paraméterek között. A repesztési mutató első és másodrendű felület közötti szoros kapcsolata szintén a nagy fajlagos felület szerepével magyarázható. Mivel a papír repesztőszilárdságának meghatározásakor a minta adott pontjából kiindulva, egyidejűleg számos irányban ható erőhatásnak tesszük ki a lapszerkezetet, a keletkező feszültséget a lapot alkotó, egymáshoz kapcsolódó rostok viselik, így azok felülete – a kapcsolódási pontok száma miatt - döntő a repesztőszilárdság szempontjából.

A tépési mutató átlagosan alacsony korrelációs értékei alapján, csak gyengébb kapcsolatot határozhatunk meg az első és másodrendű felületekkel. Ennek oka az, hogy a tépőszilárdságot elsősorban a lapszerkezetet adó rostok hosszúsága és rugalmassága befolyásolja. A rost keresztirányú vágása, vagyis az őrlés során bekövetkező roströvidülés, a fajlagos felület értékét elhanyagolhatóan kis mértékben növeli a fibrillációhoz és a rost hosszirányú vágásához képest.

7. A kutatómunka tézisei

Kutatómunkám során az eltérő módon feltárt, különböző őrlésfokú, pamut, búzaszalma és lucfenyő rostanyagok vizsgálatai során az alábbi megállapításokra jutottam:

- 1) Metilénkék adszorpciós fajlagos felület-meghatározási módszer esetében megállapítottam, hogy az $1,0 \pm 0,5$ g abszolút száraz tömegű, 3,8-4,1 pH-jú rostanyag 297 K hőmérsékleten, $20,0 \text{ cm}^3$ térfogatú 3,0 mmol/l-es koncentrációjú metilénkék oldat esetében a telítési adszorpció eléréséhez szükséges idő 5 óra, a rostanyag típusától függetlenül.
- 2) A vizsgált cellulózrostok esetében magas korrelációt állapítottam meg az őrlésfok és az őrlésidő között az adott tartományon, mely értékek alapján empirikus, ún. exponenciális Boltzman függvényekkel vagy elsőfokú, lineáris függvényekkel interpoláltam az őrlésgörbéket.
- 3) A rostfelület jellemzésére használt fogalomrendszert pontosítva, megkülönböztettem a rostfelület rendűségének jellemzésére az elsőrendű, másodrendű és harmadrendű felület fogalmakat, amely alapján az elsőrendű felület nagysága megegyezik a durva felület nagyságával, a másodrendű felület a kolloid felület és a durva felület különbsége, a harmadrendű felület pedig a molekuláris és kolloid felület különbségeként adódik.
- 4) A hármas módszerrel meghatározott fajlagos felület és a rostanyag viszonyára vonatkozóan megállapítottam, hogy fehérités hatására elsősorban a foszlatott állapotú, alacsony őrlésfokú minták esetében mutatható ki felületnövekedés a titán-dioxid (TiO_2) szuszpenzióval mért durva nagyságrendű, és a vas-hidroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) szollal mért kolloid méretű tartományokban. A különbség az őrlés előrehaladtával csökken, a minták 75 SR-os felületértékeiben a fehérités hatása már nem mutatható ki.
- 5) A hármas módszerrel meghatározott fajlagos felület és az őrlésfok között erős, pozitív korrelációt állapítottam meg. Az őrlésfok növekedésével nő a különböző módon mért fajlagos felület a rostanyagra jellemző mértékben, azaz a pamut eredetű rost-anyagok esetében a metilénkével mért fajlagos felület $18\text{-}38 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a vas-hidroxidral mért fajlagos felület $2\text{-}28 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a titán-dioxiddal mért fajlagos felület $0,6\text{-}2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik. A búzaszalma rostanyagok esetében a metilénkével mért fajlagos felület $25\text{-}32 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a vas-hidroxidral mért fajlagos felület $10\text{-}29 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a titán-dioxiddal mért fajlagos felület $0,3\text{-}2,6 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik. A lucfenyő rostanyag esetében a metilénkével mért fajlagos felület $33\text{-}49 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a vas-hidroxidral mért fajlagos felület $12\text{-}36 \text{ m}^2/\text{g}$ között, a titán-dioxiddal mért fajlagos felület $2\text{-}4 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik.

- 6) A hármas módszerrel mért felületi értékekből számított első-, másod és harmadrendű felületek és az őrlésfok változás kapcsolatára vonatkozóan megállapítottam, hogy az elsőrendű felület jellemzően nő az őrlésfokkal, értéke $0,3-4 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, a másodrendű felület jellemzően nő az őrlésfokkal, értéke $2,1-35 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, a harmadrendű felület a rostanyagok nagyobbik részénél csökken az őrlésfok előrehaladtával, értéke $17-8 \text{ m}^2/\text{g}$ között változik, amely arra utal, hogy a molekuláris nagyságrendű rostfelület az őrlés előrehaladtával a kolloid mérettartományba megnyílik.
- 7) A hármas módszerrel mért felületi értékek és a rostanyagokból képzett lapok mechanikai paramétereinek őrlés hatására bekövetkező változását együttesen vizsgálva megállapítottam, hogy a legszorosabb kapcsolat a szakítási mutató és a titán-dioxiddal mért durva felület, valamint a szakítási mutató és a vas- hidroxiddal mért kolloid felület között határozható meg, jellemzően $0,92$ feletti korrelációs együtthatóval. A tépési mutató gyenge kapcsolatot mutat a titán-dioxiddal, vas-hidroxiddal és metilénkéssel meghatározott felületértékekkel, a metilénkéssel mért molekuláris felület jellemzően gyenge kapcsolatot mutat a mechanikai paraméterekkel. Következtetésem szerint a rost-rost kapcsolat elsősorban a rostfelület durva és kolloid tartományában valósul meg, az őrlés a rostfelület molekuláris tartományában kisebb mértékű változást idéz csak elő.
- 8) A hármas módszer eredményeiből számított, különböző rendű fajlagos felületértékek és a rostanyagokból képzett lapok mechanikai paramétereinek vizsgálatából megállapítottam, hogy a legszorosabb kapcsolat az elsőrendű felület, valamint a másodrendű felület és a szakítási mutató között van. A repesztési mutató első- és másodrendű felülettel szoros kapcsolatot mutat, amely szintén a nagy fajlagos felület szerepével magyarázható, a tépési mutató átlagosan alacsony korrelációs értékeket mutat, gyengébb kapcsolat határozható meg az első és másodrendű felületekkel.

8. A kutatómunkával kapcsolatos fontosabb publikációk

A kutatómunkához szorosan kapcsolódó magyar és idegen nyelvű, tudományos publikációk

Folyóirat cikkek magyar és angol nyelven

1. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok fajlagos felületének összehasonlító vizsgálata, Gallóné H. J. (szerkesztő): A Könnyűipari Műszaki Főiskola Csomagolás- és Papírtechnológiai Tanszékén 1997-ben végzett papírgyártó-feldolgozó ágazatos hallgatók szakdolgozatainak rövid kivonata.
Papíripar, XLII. évf. 2. sz. 1998.
2. Rohrsetzer, S.; Erdélyi, J.; Baksay, M.,; **Koltai, L.;** Annus, S.: Víztartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával, illetve adhéziójával
Magyar Kémiai Folyóirat 106. évfolyam, 4. szám, 2000. április
3. Erdélyi, J.; Baksay, M-né.; **Koltai, L.;** Annus, S.: Rostok fajlagos felületének meghatározása vízközegben
Papíripar, XLV. évf. 3. sz. 2001.
4. **Koltai, L.;** Majsai, K.; Gallóné, H. J.: Csomagolóipari papírok rostanyagának összehasonlító fajlagos felület és mechanikai tulajdonság vizsgálata I.- Elméleti alapok
Papíripar XLVIII.évf. 5. sz 2004.
5. **Koltai, L.;** Majsai, K.; Gallóné, H. J.: Csomagolóipari papírok rostanyagának összehasonlító fajlagos felület és mechanikai tulajdonság vizsgálata II. - Kísérleti rész
Papíripar XLIX.évf. 2. sz. 2005.
6. **Koltai, L.;** Borbély, E.; Erdélyi, J.: Papíripari rostanyagok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata víz közegben színezékrészecskék adszorpciójával,
Anyagvizsgálók Lapja, 16./1. 2006.
7. **Koltai, L.;** Baksay, M-né.; Rohrsetzer, S., : Determinations of the Colloidal Structure of Pulp Fibres by Adsorption in Liquid Medium - The role of pulping Process
Acta Polytechnica Hungarica, (ISSN 1785-8860) Vol. 5. No.3, 2008.
8. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok felületi jellegének meghatározása- I. Elméleti alapok
Papíripar LIII.évf. 1. sz. 2009.

9. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok felületi jellegének meghatározása- II. Vizsgálati eredmények

Papíripar LIII.évf. 3. sz. 2009. megjelenés alatt

Konferencia előadás:

1. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok fajlagos felületének összehasonlító vizsgálata
MTESZ-PNyME-BMF Fiatal Diplomások Fóruma-Budapest, 2004. november 23.
2. **Koltai, L., Majsai, K., Erdélyi, J.:** Papírok rostanyagának fajlagos felület és mechanikai tulajdonság vizsgálata
IN-TECH-ED'05 konferencia Budapest, 2005. szeptember 8-9.
3. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok kolloidkémiai szerkezetének vízközegű, adszorpció vizsgálati (a cellulóz származásának és előállításának szerepe)
BMF konferencia 2007.- Az új megközelítések egy tradicionális iparág innovációjában, Budapest, 2007. november 19.
4. **Koltai, L.:** Búzaszalma cellulózrost kolloidkémiai szerkezetének meghatározása
Tudomány és innováció a jövő szolgálatában - workshop – KSZGYSZ-BMF Budapest, 2008. november 7.

Tudományos konferencia kiadvány magyar és angol nyelven:

1. **Koltai L., Majsai K., Erdélyi J. :** Papírok rostanyagának fajlagos felület és mechanikai tulajdonság vizsgálata – Összefoglaló/Proceedings
IN-TECH-ED'05 Budapest, 2005. pp.275-279. (ISBN 963-7154-52-3)
2. **Koltai, L.; Baksay, M.; Rohrsetzer, S.:** Determinations of the Colloidal Structure of Pulp Fibres by Adsorption in Liquid Medium - The role of pulping Process
BMF-Conference 2007.- New Aspects in the Innovation of a Traditional Industry Budapest, 2007. pp.189-192. (ISBN 978-963-7154-66-9)
3. **Koltai, L.; Baksay, M.-né.; Gallóné, H. J.:** Búzaszalma cellulózrost kolloidkémiai szerkezetének meghatározása
Tudomány és innováció a jövő szolgálatában - workshop – KSZGYSZ-BMF Budapest, 2008, pp.65-70. (ISBN 978-963-7154-79-9)
4. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok videomikroszkópos vizsgálata
Tudomány és innováció a jövő szolgálatában - workshop – KSZGYSZ-BMF Budapest, 2008, pp.133-137. (ISBN 978-963-7154-79-9)

Tudományos konferencia poszter magyar nyelven:

1. **Koltai, L.:** Papíripari rostanyagok videomikroszkópos vizsgálata
Tudomány és innováció a jövő szolgálatában - workshop – KSZGYSZ-BMF
Budapest, 2008. november 7.

A kutatómunkához áttételesen kapcsolódó magyar nyelvű publikációk:

1. **Koltai, L.:** A papír szerepe a csomagolásban - Csomagolópapírok
Transpack- csomagolási, anyagmozgatási és logisztikai magazin, VII.évf./VI.sz.
2007. december
2. **Koltai, L.;** Oroszlány G.; Nagy E.: A papír szerepe a csomagolásban – Reklámtáskák papírból
Transpack- csomagolási, anyagmozgatási és logisztikai magazin, VIII.évf./I.sz.
2008. február
3. **Koltai, L.:** A papír szerepe a csomagolásban – Poharak papírból
Transpack- csomagolási, anyagmozgatási és logisztikai magazin, VIII.évf./II.sz.
2008. április
4. **Koltai, L.:** Hullámtermékek, több mint egy évszázada a csomagolóiparban – I. rész
Transpack- csomagolási, anyagmozgatási és logisztikai magazin, VIII.évf./III.sz.
2008. június
5. **Koltai, L.:** Hullámtermékek, több mint egy évszázada a csomagolóiparban – II. rész
Transpack- csomagolási, anyagmozgatási és logisztikai magazin, VIII.évf./V.sz.
2008. október

9. Irodalomjegyzék

1. Alpár, L.: (1975) Fejezetek a papírgyártásból: Anyagelőkészítés, lapképzés, Műszaki Könyvkiadó Budapest, pp.17-43.
2. Annus, S. (2000) Cellulózrostok főbb jellemző tulajdonságai II. Papíripar 44/1. pp. 15-19
3. Annus, S. (2000) Cellulózrostok főbb jellemző tulajdonságai III. Papíripar 44/4. pp. 135-140.
4. Annus, S. (2001) Cellulózrostok főbb jellemző tulajdonságai V. Papíripar 45/2. pp. 56-60.
5. Annus, S. ; Erdélyi, J.; Kóbor, L.; Szóke, A.; Térpál, S.; (2003) Papíripari szaklexikon, Papír-Press Egyesülés pp.69-70.
6. Assaf, A.G.; Haas, R.H.; Purves C.V.; (1944): A new interpretation of the cellulose-water adsorption isotherm and data concerning the effect of swelling and drying on the colloidal surface of cellulose. J. Am. Chem. Soc. 66, pp.66–73
7. Benkó, Zs.; Réczay I, (2008): Lignocellulózok enzimes degradációja, Magyar Kémikusok Lapja 63/7-8. pp. 212-217.
8. Broderic, G.; Paris, J.; Valade, J.L. (1996): Fiber development in chemmimmechanical pulp refining, Tappi Journal, 79/4. pp.193-201.
9. Browning, B.L. (1977): Analysis of Paper, (second edition), Marcel Dekker NY and Basel, pp. 273-275.
10. Buzágh, A.; (1951) Kolloidika, A kolloidkémia és a kolloidfizika kézikönyve I. Akadémiai Kiadó p. 510.
11. Buzágh, A.; (1952) Kolloidika, A kolloidkémia és a kolloidfizika kézikönyve II. Akadémiai Kiadó p. 403.
12. Campbell, W. B.(1947): The physics of water removal, Pulp and Paper Magazine of Canada, 48(3):pp. 103–109, 122,
13. Carrasco, F.; Mutje, P.; Pelach, M. A.:(1996): Refining of bleached cellulosic pulps: characterizationapplication of the colloidal titration technique, Wood Science and Technology, 1996/30, pp. 227-236
14. Emerton, R. W.: (1955) The specific external surface of fibre – some theoretical considerations, Pulp and Paper Magazine of Canada, 56/2. pp. 65-68.
15. Erdélyi, J.; Hernádi, S. (1972): Ojtott fenyőcellulóz örölhetőségének és a papír szilárdsági tulajdonságainak vizsgálata Papíripar 15/4. pp. 134-138.
16. Erdélyi, J.; Kutasi, T.; (1988): Bedeutung des Zeta-Potentials in den Papiertechnologischen Grundprozessen Zellstoff und Papier, 37/3. pp.101-103

17. Erdélyi, J.; (1993): Papíripari cellulózrostok és töltőanyagok felületének módosítása, doktori értekezés, pp. 7-23.
18. Fijatyev, D. M.; (1978) A papír tulajdonságai, Műszaki Könyvkiadó pp. 29-50.
19. Froix, M.F.; Nelson, R. (1975.): The interaction of water with cellulose from nuclear magnetic resonance relaxation times, *Macromolecules* 8., pp.726–730.
20. Fülöp, Gy.; Szilágyi, J.: (1998) A papírtermékek piaca Magyarországon, Kopint-Datorg Rt. pp.4-19.
21. Gáspár, M.; Réczey K. (2007): Hemicellulózok jellemzése és felhasználása, *Magyar Kémikusok Lapja* 62/3. p 162.
22. Hernádi, S. (2003): A papírban lévő pórusok szerkezete, azok mérete és meghatározásának módja, *Papíripar*, XLVII. évf. I.sz. pp.11-16
23. Hernádi, S.; (szerk.) (1980) *Papíripari anyagvizsgálat* Műszaki Könyvkiadó pp. 157-164.
24. Kabainé, F. M.; Völgyi, P.; Kovács, P.; Rohrsetzer, S.; (1986) Cellulóz rostsuszpenziók fajlagos felületének változása az őrlés folyamán, *Papíripar* XXX. évf. 5.sz. pp. 176-178.
25. Kaewpravit, C.; Hequet, E.; Abidi, N.; and Gourelot J.P.(1998): Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement Part I. *Methodology, Journal of Cotton Science*, 1998/2, pp.164-173
26. Kagan, B.;Kliger,G.A. (1965): The cellulose for paper making to a moisture content 1965/34. p. 853.
27. Karlson, O.; Westermarck, U. (1996): Evidence for Chemical Between Lignin and Cellulose in Kraft Pulps, *Pulp and Paper* , 22/10. pp. 397-400.
28. Kóbor L.(1970): Cellulóz- és papírgyártó ipari szakmai ismeretek, Könyvkiadó Minisztérium, Budapest, pp.18-76.
29. Koltai, L.: (2008) *Hullámtermékek, több mint egy évszázada a csomagolóiparban I.* Transpack VIII. évf. 3.sz. pp. 36-37.
30. Koltai,L.(1997): Papíripari rostanyagok fajlagos felületének összehasonlító vizsgálata, *KMF-Szakdolgozat*, D/4633. pp. 30-39.
31. Koltai, L, Borbély, E., Erdélyi, J.(2006): Papíripari rostanyagok kolloidkémiai szerkezetének vizsgálata víz közegben színezékrészecskék adszorpciójával, *Anyagvizsgálók Lapja* 16/1. pp 23-27.
32. Koó, I-né.; Dékány, I. (1982): Cellulózrostok felületének minősítése adszorpciós és immerziós mikrokcalorimetriás módszerekkel. *Papíripar*, 26./4. pp.130-133.
33. Kovács, I.; (1979) *Faanyagismeret*, Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, pp.49-58.

34. Kovács, L. (szerk), (1982): Lakk és festék zsebkönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, pp.106-107.
35. Kulcsár, Z.(1980): Papírtermékek vizsgálata, Papíripari Kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 1020-1025.
36. Kutasi, T. (2003): Könnyűipari enciklopédia – Papírgyártási technológia, BMF-RKK-6000/V jegyzet, Budapest, pp. 13-22.
37. Lele, I. (2003): A kiválasztott rostok és rostanyagok morfológiai vizsgálata, Papíripar, XLVII. évf. I.sz. p. 17.
38. Lengyel, P. (1980): A papírgyártás nyers- és segédanyagai, Papíripari kézikönyv (szerk:Vámos, Gy.), Műszaki Könyvkiadó pp. 49-51.
39. Manson, S. G.: The specific surface of fibers – Its measurement and application TAPPI, 33/8. pp. 403-409.
40. Merchant, M.V.:(1957): A study of water swollen cellulose fibers which have been liquid/exchanged and dried from hydrocarbons. TAPPI 40, pp. 771–781.
41. Molnár, S. (szerk.) (2000): Faipari Kézikönyv I. Faipari Tudományos Alapítvány, Sopron pp.47-63.
42. Mutje, P.; Pelach, M.A.; Vilaseca, F.; Garcia, J.C.; Jimenez, L. (2005): A comparative study of the effect of refining on organosolv pulp from olive trimmings and kraft pulp from eucalyptus wood, Bioresource Technology 96/10 pp. 1125-1129.
43. Németh, K.(1997): Faanyagkémia, Kémiai szerkezet, reakciók, Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest, pp. 19-27.
44. Obataya, E.; Tomita, B. (2002): Hygroscopicity of heat-treated wood II. – Reversible reductions in the hygroscopicity of wood due to heating, Mokuzai gakkaiishi 48/4. pp. 288-295.
45. Ouellette, R.J. (1988): Introduction to General, Organic, and Biological Chemistry, (second edition) Macmillan Publishing Company, New York, pp. 35-65.
46. Polyánszki, É.;Szőke, Z.(2008):Minden idők legsikeresebb hónapja a Dunapack Zrt. Életében, Papíripar 52/1. pp. 5-7.
47. Raab,D.; Englert, L.; Henschel, M.; (1976) Cellulóz- és papíripari ismeretek, Műszaki Könyvkiadó pp. 20-24. pp. 137-142.
48. Repellin, V.; Guyonnet, R. (2005): Evaluation of heat-treated wood swelling by differential scanning calorimetry in relation to chemical composition, Holzforschung 59. pp. 28-34.

49. Robertson, A. A.; Mason, S. G.(1949): Specific surface of cellulose fibers by liquid permeability method. Pulp Paper Magazine of Canada, 50(13), pp.103–110.
50. Rohrsetzer, S. (1991): Kolloidika, Tankönyvkiadó Budapest, pp.13-25.
51. Rohrsetzer, S.: (1989) Kolloidszerkezetek szerepe a papírgyártásban, Papíripar XXXII. évf. 1sz. pp. 25-29.
52. Rohrsetzer, S.; Annus, S.; Erdélyi, J.; Baksay, M; László, K.; (1999): Víz tartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával, illetve adhéziójával II. Magyar Kémiai Folyóirat 105. évfolyam, 3. szám, pp. 83-89.
53. Rohrsetzer, S.; Erdélyi, J.; Baksay, M; Koltai, L.; Annus, S. (2000): Víz tartalmú papíripari cellulózrostok kolloidkémiai szerkezetének megállapítása molekuláris kolloid és durva részecskék adszorpciójával, illetve adhéziójával II. Magyar Kémiai Folyóirat 106. évfolyam, 4. szám, pp. 159-164.
54. Rohrsetzer, S.; Kovács, P.; Kabai-Faix, M.; Papp, J.; Volgyi, P. (1995): Investigation of the inside and outside surfaces of pulp fibers by adsorption of molecular, colloidal and coarse size particles, Cellulose Chemistry and Technologie 29. pp. 65-75.
55. Segal, E. M.; Lotvinov, M. D.; Feigin, V. B.; and Babinskii, V. A. (1985): Filtration-drying of paper and board, Neftyanoe Mashinostroenie, 1985/ 8, pp. 13-15.
56. Shaw, D. J.; (1986): Bevezetés a kolloid- és felületkémiába Műszaki Könyvkiadó p.228.
57. Siffert, B., Metzger, L. M. (1991): Surface properties, Colloid and Surfaces, 53/79. pp.
58. Szántó, F.; (1987): A kolloidkémia alapjai Gondolat Könyvkiadó, p. 336.
59. Szentgyörgyvölgyi, R.(2007):Effect of the Digital technology of the Print production, BMF Conference Budapest,, 2007. nov. 19.th.
60. Térpál S., (1980): Anyagelőkészítés és őrlés, Papíripari Kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest p. 453.
61. Thode, E. F.: (1950): Influence of surface properties of fibers on papermaking, in Paper Mill News; 73/5. p. 12-14.
62. Vámos, Gy. (szerk) (1984): Papíripari ABC, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, pp.43-56.
63. Varsányi, Gy.; (1985): Fizikai Kémia II. Tankönyvkiadó p. 306.
64. Víg, A.; Sallay, P.; Rusznyák, I. (2008): Textilipari szálak anyagok megújuló forrásokból, Magyar Kémikusok Lapja 63/3. pp.85-89.
65. Vilar, V.J.P.; Botelho, C.M.S.; Boaventura, R.A.R., (2007): Methylene blue adsorption by algal biomass based materials, Journal of Hazardous Materials, 174/1-2, pp. 120-132.

66. Zsoldos, B.(1980): Rostos féltermékek vizsgálata, Papíripari Kézikönyv, Műszaki Könyvkiadó, Budapest pp. 999-1000.
67. Nagy, A.; Káldy, J. (1989): Papíripari anyag- és áruismeret III. gyakorlat, Könnyűipari Műszaki Főiskola jegyzete, pp. 19-56.

10. Ábrajegyzék

Ábraszám és cím	oldal
1. ábra A faanyagban lévő tracheidák elektronmikroszkópos felvételen	17
2. ábra Cellulózrostok és kísérősejtek alakjának és arányainak sematikus ábrázolása	18
3. ábra A cellulózrostelektronmikroszkópos felvétele és ultraszerkezetének sematikus ábrázolása	20
4. ábra A cellulózrost mikrofibrilláinak elektronmikroszkópos képe	21
5. ábra A cellulóz szerkezeti felépítése	21
6. ábra Hemicellulózok helyzete a rostfalban	22
7. ábra Fajlagos felület nagyságának változása a részecskesugár függvényében	28
8. ábra A cellulózrost felületi struktúrájának elektronmikroszkópos képe	29
9. ábra Rétegvastagság és a K tényező kapcsolata	36
10. ábra A Robertson-Mason-féle készülék	36
11. ábra A részecske-adszorpció elve különböző méretű részecskékkel	37
12. ábra A hidrogénkötésű vízmolekulák és a cellulózlánc méreteinek összevetése	40
13. ábra Vízmolekulák hidrogénkötése a cellulózrostok között	42
14. ábra A cellulóz hidratációja	42
15. ábra Az őrlés során bekövetkező változások alaptípusainak sematikus ábrázolása	46
16. ábra A papír szárítása	48
17. ábra A laptulajdonságok viszonylagos változása az őrlésfok függvényében	49
18. ábra A kutatómunka gyakorlatának menete	51

19. ábra	Hollandimalom laboratóriumi őrlőberendezés	52
20. ábra	WAT-250D (W96P) típusú videomikroszkóp monitorral	55
21. ábra	A lúgosan feltárt pamutrost őrlésgörbéje	64
22. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú lúgosan feltárt pamutrost minták videomikroszkópos felvételei	65
23. ábra	A fehérített pamutrost őrlésgörbéje	66
24. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú lúgosan feltárt, fehérített pamutrost minták videomikroszkópos felvételei	66
25. ábra	A pamut linterrost őrlésgörbéje	67
26. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú pamut linter minták videomikroszkópos felvételei	67
27. ábra	A fehérítetlen búzaszalma őrlésgörbéje	68
28. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú fehérítetlen búzaszalma minták videomikroszkópos felvételei	69
29. ábra	A fehérített búzaszalma őrlésgörbéje	70
30. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú fehérített búzaszalma minták videomikroszkópos felvételei	70
31. ábra	A lucfenyő rostcellulóz őrlésgörbéje	71
32. ábra	A különböző őrlésidejű és őrlésfokú lucfenyő rostcellulóz minták videomikroszkópos felvételei	72
33. ábra	A lúgosan kezelt pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	73
34. ábra	A fehérített pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	74
35. ábra	A pamut linterrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	74
36. ábra	A fehérítetlen búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	75
37. ábra	A fehérített búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	75
38. ábra	A lucfenyő rostcellulózból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a foszlatott mintához viszonyítva az őrlésfok függvényében	76

39. ábra	A cellulózmolekula és a metilénkék színezék kötésének sematikus ábrázolása	78
40. ábra	Az adszorbeált titán-dioxid és a kezdeti koncentráció kapcsolata 36 SR-os fehérítetlen búzascellulóz esetén	81
41. ábra	Az adszorbeált titán-dioxid és a kezdeti koncentráció kapcsolata 75 SR-os fehérítetlen búzaszalma cellulóz esetén	81
42. ábra	Az adszorbeált vas-hidroxid és az adszorpció idő kapcsolata 55 SR-es fehérített búzaszalma rostanyag esetén	82
43. ábra	A vas-hidroxid kalibrációs egyenese	83
44. ábra	A metilénkék kalibrációs egyenese	84
45. ábra	Az adszorbeált metilénkék és az adszorpció idő kapcsolata 55 SR-os lúgosan kezelt pamutrost esetén	84
46. ábra	Az adszorbeált metilénkék és a kezdeti koncentráció kapcsolata 53 SR-os lucfenyő rostcellulóz esetén	85
47. ábra	A rostfelület különböző rendű részeinek meghatározása	86
48. ábra	A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésidő függvényében	87
49. ábra	A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	88
50. ábra	A lúgosan kezelt pamutrost különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	88
51. ábra	A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest	89
52. ábra	A lúgosan kezelt pamutrost különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest	90
53. ábra	A fehérített pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	90
54. ábra	A fehérített pamutrost különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	91
55. ábra	A fehérített pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 18 SR fokos mintához képest	91
56. ábra	A fehérített pamutrost különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 18 SR fokos mintához képest	92
57. ábra	A pamut linter különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	93
58. ábra	A pamut linter különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 14 SR fokos mintához képest	93

59. ábra	A pamut linter különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	94
60. ábra	A pamut linter különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 14 SR fokos mintához képest	94
61. ábra	A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	95
62. ábra	A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 33 SR fokos mintához képest	95
63. ábra	A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	96
64. ábra	A fehéritetlen búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 33 SR fokos mintához képest	96
65. ábra	A fehéritett búzaszalma rostanyag különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	97
66. ábra	A fehéritett búzaszalma rostanyag különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest	97
67. ábra	A fehéritett búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	98
68. ábra	A fehéritett búzaszalma rostanyag különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 24 SR fokos mintához képest	98
69. ábra	A lucfenyő rostcellulóz különböző részecskékkel mért fajlagos felületének változása az őrlésfok függvényében	99
70. ábra	A lucfenyő rostcellulóz különböző részecskékkel mért fajlagos felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 11 SR fokos mintához képest	99
71. ábra	A lucfenyő rostcellulóz különböző rendű felületének változása az őrlésfok függvényében	100
72. ábra	A lucfenyő rostcellulóz különböző rendű felületének %-os változása az őrlésfok függvényében a 11 SR fokos mintához képest	100
73. ábra	A lúgosan kezelt pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	102
74. ábra	A lúgosan kezelt pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	103
75. ábra	A fehéritett pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	103
76. ábra	A fehéritett pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	104
77. ábra	A pamut linterrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	104

78. ábra	A pamut linterrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	105
79. ábra	A fehérítetlen búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	105
80. ábra	A fehérítetlen búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	106
81. ábra	A fehérített búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	106
82. ábra	A fehérített búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	107
83. ábra	A lucfenyő rostcellulózából képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	107
84. ábra	A lucfenyő rostcellulózából képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző rendű, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi	108

11. Mellékletek

Táblázatok

Őrlésidő (min)	15	20	25	30	35	45	50
Őrlésfok (SR)	16	24	35	55	62	68	73

m1. táblázat

A lúgosan feltárt pamutrost őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

Őrlésidő (min)	11	15	20	25	30	35	45	50
Őrlésfok (SR)	17	18	25	35	40	45	55	75

m2. táblázat

A fehéritett pamutrost őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

Őrlésidő (min)	0	20	40	75	97	120	135
Őrlésfok (SR)	14	18	22	34,5	53	65	74

m3. táblázat

A pamut linterrost őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

Őrlésidő (min)	0	5	10	14	25	30	35
Őrlésfok (SR)	33	34	35	36	56,5	71	75

m4. táblázat

A fehéritetlen búzaszalma cellulózzrost őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

Őrlésidő (min)	0	5	10	14	25	35	40
Őrlésfok (SR)	24	33	37	42	54	64	73

m5. táblázat

A fehéritett búzaszalma cellulózzrost őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

Őrlésidő (min)	0	15	30	45	52	75	85	95
Őrlésfok (SR)	11	14	21	33	42	53	62	71

m6. táblázat

A lucfenyő rostcellulóz őrlésfokának változása az őrlésidő függvényében

mechanikai paraméter	őrlésfok SR			
	24	35	55	73
négyzetmétertömeg (g/m ²)	58,5	78,8	78,9	71,2
repszési mutató (kPam ² /g)	2,28	2,33	2,73	4,22
tépési mutató (mNm ² /g)	22,6	38,1	22,9	13,6
szakítási mutató (nM/g)	37	45	50	62
nyúlás (%)	2	4,9	5,3	5,7
Bekk légáteresztés	217,6	134,7	38,9	2,4

m7. táblázat A lúgosan kezelt pamutrostból készült lapok mechanikai paramétere

mechanikai paraméterváltozás	őrlésfok SR			
	24	35	55	73
négyzetmétertömeg (g/m ²)	58,5	78,8	78,9	71,2
repszési mutató változása (%)	0	2,192	19,736	85,087
tépési mutató változása (%)	0	68,584	1,327	-39,823
szakítási mutató változása (%)	0	21,621	35,135	67,567
nyúlás változása (%)	2	145	165	185
Bekk légáteresztés változása (%)	0	-38,097	-82,123	-98,897

m8. táblázat A lúgosan kezelt pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 24 SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméter	őrlésfok SR			
	18	35	55	75
négyzetmétertömeg (g/m ²)	82,9	85,5	79,6	77,3
repszési mutató (kPam ² /g)	1,67	2,77	4,04	4,62
tépési mutató (mNm ² /g)	31,1	24,7	16,4	14,4
szakítási mutató (Nm/g)	21	37	58	64
nyúlás (%)	2,5	3,1	4,2	4,5
Bekk légáteresztés	237,2	149,5	48,6	4,1

m9. táblázat A fehéritett pamutrostból készült lapok mechanikai paramétere

mechanikai paraméterváltozás	őrlésfok SR			
	18	35	55	75
négyzetmétertömeg (g/m ²)	0	85,5	79,6	77,3
repszési mutató változása (%)	0	65,868	141,916	176,646
tépési mutató változása (%)	0	-20,578	-47,266	-53,697
szakítási mutató változása (%)	0	76,190	176,190	204,761
nyúlás változása (%)	0	24	68	80
Bekk légáteresztés változása (%)	0	-36,973	-79,511	-98,271

m10. táblázat A fehéritett pamutrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 18 SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméter	őrlésfok SR			
	14	34,5	53	74
négyzetmétertömeg (g/m ²)	80	80,1	80,1	79,9
repszési mutató (kPam ² /g)	0,61	1,54	1,95	2,46
tépési mutató (mNm ² /g)	12,8	16,35	13,5	15
szakítási mutató (Nm/g)	10	23	30	41
nyúlás (%)	3,3	3,7	3,9	3,8
Bekk légáteresztés	0	207	56,5	6,35

m11. táblázat A pamut linterrostból készült lapok mechanikai paramétere

mechanikai paraméterváltozás	őrlésfok SR			
	14	34,5	53	74
négyzetmétertömeg (g/m ²)	80	80,1	80,1	79,9
repszési mutató változása (%)	0	152,459	219,6721	303,2787
tépési mutató változása (%)	0	27,734	5,468	17,187
szakítási mutató változása (%)	0	130	200	310
nyúlás változása (%)	0	12,121	18,181	15,151
Bekk légáteresztés változása (%)	0	0	-72,7053	-96,9324

m12. táblázat A pamut linterrostból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 14 SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméter	őrlésfok SR			
	33	36	56,5	75
négyzetmétertömeg (g/m ²)	80,1	80,6	79,9	80,6
repszési mutató (kPam ² /g)	2,35	3,11	3,9	3,79
tépési mutató (mNm ² /g)	5,25	6,52	5,03	4,86
szakítási mutató (Nm/g)	42,1	51	67	68
nyúlás (%)	2,7	3	3,7	3,9
Bekk légáteresztés	17,2	15,5	6,7	5,7

m13. táblázat A fehéritetlen búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereit

mechanikai paraméterváltozás	őrlésfok SR			
	33	36	56,5	75
négyzetmétertömeg (g/m ²)	80,1	80,6	79,9	80,6
repszési mutató változása (%)	0	32,340	65,957	61,276
tépési mutató változása (%)	0	24,190	-4,190	-7,428
szakítási mutató változása (%)	0	21,140	59,144	61,520
nyúlás változása (%)	0	11,111	37,037	44,444
Bekk légáteresztés változása (%)	0	-9,883	-61,046	-66,860

m14. táblázat A fehéritetlen búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 33 SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméter	őrlésfok SR			
	24	33	54	73
négyzetmétertömeg (g/m ²)	77,3	75,4	80,2	73,7
repszési mutató (kPam ² /g)	1,49	2,66	3,28	3,43
tépési mutató (mNm ² /g)	5,06	4,68	3,82	3,6
szakítási mutató (Nm/g)	44,7	54,8	70,7	79,9
nyúlás (%)	1,76	1,53	2,02	1,34
Bekk légáteresztés	9,3	8,2	2,6	2,6

m15. táblázat A fehéritett búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereit

mechanikai paraméterváltozás	őrlésfok SR			
	24	33	54	73
négyzetmétertömeg (g/m ²)	77,3	75,4	80,2	73,7
repszési mutató változása (%)	0	78,523	120,134	130,201
tépési mutató változása (%)	0	-7,509	-24,505	-28,853
szakítási mutató változása (%)	0	22,595	58,165	78,747
nyúlás változása (%)	0	-13,068	14,772	-23,863
Bekk légáteresztés változása (%)	0	-11,82	-72,043	-72,043

m16. táblázat A feberítetlen búzaszalma rostanyagból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 24 SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméter	Őrlésfok SR			
	11	33	53	71
négyzetmétertömeg (g/m ²)	82,1	82,7	80,3	83,1
repszési mutató (kPam ² /g)	3,58	5,97	5,85	5,96
tépési mutató (mNm ² /g)	21,1	13,7	12,6	10,7
szakítási mutató (Nm/g)	51	81	89	83
nyúlás (%)	2,1	3,1	3,1	2,6
Bekk légáteresztés	356	23,7	7	4,4

m17. táblázat A lucfenyő rostcellulózsból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 11SR-fokos értékekhez képest

mechanikai paraméterváltozás	Őrlésfok SR			
	11	33	53	71
négyzetmétertömeg (g/m ²)	82,1	82,7	80,3	83,1
repszési mutató változása (%)	0	66,759	63,407	66,480
tépési mutató változása (%)	0	-35,071	-40,284	-49,289
szakítási mutató változása (%)	0	58,823	74,509	62,745
nyúlás változása (%)	0	47,619	47,619	23,809
Bekk légáteresztés változása (%)	0	-93,342	-98,033	-98,764

m18. táblázat A lucfenyő rostcellulózsból készült lapok mechanikai paramétereinek %-os változása a 11SR-fokos értékekhez képest

kezdeti koncentráció C_K (mmol/l)	adszorbeált mennyiség m^σ (g/g)
1	0,15
2	0,2
3	0,5
4	0,7
8	0,9
10	1
15	1,2
20	1,3
25	1,3
30	1,3

m19. táblázat A adszorbeált titán-dioxid mennyiségének függése a kezdeti koncentrációtól 36 SR-os fehéritetlen búzaszalmacellulóz esetén

kezdeti koncentráció C_K (mmol/l)	adszorbeált mennyiség m^σ (g/g)
1	0,4
2	0,8
3	1,6
4	1,9
8	2,2
10	2,3
15	2,5
20	2,6
25	2,6
30	2,58

m20. táblázat A adszorbeált titán-dioxid mennyiségének függése a kezdeti koncentrációtól 75 SR-os fehéritetlen búzaszalmacellulóz esetén

adszorpciós idő t_{adsz} (óra)	adszorbeált mennyiség m^{σ} (mg/g)
1	66
2	70
3	73
4	74
5	75
7	75
15	76
24	75,5
27	76

m21. táblázat A vas-hidroxid adszorbeált mennyiségének időfüggése

koncentráció c (g/dm ³)	abszorbancia a
2,5	2
1	1,5
0,5	0,74
0,4	0,63
0,3	0,494
0,25	0,397
0,2	0,325
0,1	0,136
0,05	0,107
0,025	0,038
0,01	0,022

m22. táblázat A vas-hidroxid kalibrációs egyenesének értékei

koncentráció c (g/dm ³)	abszorbancia a
0,300	0,821
0,250	0,551
0,200	0,512
0,131	0,325
0,100	0,251
0,066	0,135
0,030	0,065
0,015	0,031
0,011	0,025

m23. táblázat A metilénkék kalibrációs egyenesének értékei

adszorpciós idő t_{adsz} (óra)	adszorbeált mennyiség m° (mg/g)
0	0
0,5	7,4
1	11,4
1,5	15,3
2	17,2
3	22,4
4	25,7
5	29,8
6	30,1
10	30,2
12	30,1
24	29,3

m24. táblázat A metilénkék adszorbeált mennyiségének időfüggése

kezdeti koncentráció C_K (mmol/l)	adszorbeált mennyiség m^o (mg/g)
0	0
0,5	7,4
1	11,4
1,5	15,3
2	17,2
2,5	30,2
3	39,7
3,5	39,9
4	40
4,5	40,1
5	40

m25. táblázat A adszorbeált metilénkék mennyiségének függése a kezdeti koncentrációtól 53 SR-os lucfenyő rostcellulóz esetén

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	24	35	55	73	
Mk	20,5 ± 1,32	30,4 ± 1,76	29,7 ± 1,57	37,3 ± 1,85	0,8922
Fe(OH) ₃	8,2 ± 0,82	17,6 ± 1,12	19,7 ± 1,24	28,3 ± 1,39	0,9530
TiO ₂	0,6 ± 0,04	1,0 ± 0,08	1,4 ± 0,09	2,6 ± 0,11	0,9670
elsőrendű	0,6	1,0	1,4	2,6	0,9670
másodrendű	7,6	16,6	18,3	25,7	0,9453
harmadrendű	12,3	12,8	10,0	9,0	0,9413

m26. táblázat A lúgosan kezelt pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	18	35	55	75	
Mk	18,9 ± 1,15	27,3 ± 1,52	29,0 ± 1,72	38,8 ± 1,62	0,9683
Fe(OH) ₃	13,7 ± 0,82	16,2 ± 0,98	18,8 ± 0,96	24,3 ± 1,07	0,9831
TiO ₂	1,8 ± 0,21	2,2 ± 0,35	2,4 ± 0,54	2,7 ± 0,53	0,9868
elsőrendű	1,8	2,2	2,4	2,7	0,9868
másodrendű	11,9	14,0	16,4	21,6	0,9793
harmadrendű	5,2	11,0	10,2	14,5	0,8960

m27. táblázat A fehéritett pamutrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	14	34,5	53	74	
Mk	12,8 ± 1,02	15,6 ± 1,14	23,5 ± 1,25	36,1 ± 1,63	0,9637
Fe(OH) ₃	2,1 ± 0,19	4,1 ± 0,35	9,1 ± 0,75	13,6 ± 0,97	0,9849
TiO ₂	0,6 ± 0,03	0,9 ± 0,06	1,1 ± 0,08	1,5 ± 0,09	0,9943
elsőrendű	0,6	0,9	1,1	1,5	0,9943
másodrendű	1,5	3,2	8	12,1	0,9825
harmadrendű	10,7	11,5	14,4	22,5	0,9210

m28. táblázat A pamut linterrost különböző részecskékkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	33	36	56,5	75	
Mk	27,8 ± 1,34	28,1 ± 1,52	30,1 ± 1,75	32,4 ± 1,89	0,9981
Fe(OH) ₃	9,9 ± 1,05	21,1 ± 1,62	26,4 ± 1,74	29,2 ± 1,72	0,8523
TiO ₂	0,3 ± 0,01	1,3 ± 0,08	2,5 ± 0,09	2,7 ± 0,12	0,9055
elsőrendű	0,3	1,3	2,5	2,7	0,9055
másodrendű	9,6	19,8	23,9	26,5	0,8411
harmadrendű	17,9	7,0	3,7	3,2	-0,7511

m29. táblázat A fehéritetlen búzaszalma különböző részecskékkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	24	33	54	73	
Mk	25,26 ± 1,64	25,86 ± 1,38	26,52 ± 1,54	25,92 ± 1,57	0,5926
Fe(OH) ₃	10,45 ± 0,93	10,8 ± 0,87	13,22 ± 1,02	17,92 ± 1,14	0,9671
TiO ₂	2,17 ± 0,14	2,36 ± 0,15	2,51 ± 0,14	2,62 ± 0,18	0,9654
elsőrendű	2,17	2,36	2,51	2,62	0,9654
másodrendű	8,28	8,44	10,71	15,3	0,9600
harmadrendű	14,81	15,06	13,30	8,00	-0,9198

m30. táblázat A fehéritett búzaszalma különböző részecskékkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

fajlagos felület (m ² /g)	Őrlésfok				korreláció az őrlésfokkal
	11	33	53	71	
M _k	33,1 ±1,63	37,2±1,55	45,1±1,82	49,3±1,91	0,9901
Fe(OH) ₃	2,5 ±0,12	3,5±0,23	4,7±0,21	5,8±0,30	0,9975
TiO ₂	2,0 ±0,27	2,8 ±0,24	3,5 ±0,61	4,1 ±0,44	0,9998
elsőrendű	2	2,8	3,5	4,1	0,9998
másodrendű	0,5	0,7	1,2	1,7	0,9761
harmadrendű	30,6	33,7	40,4	43,5	0,9867

m31. táblázat A lucfenyő rostcellulóz különböző részecskéekkel mért fajlagos felületének értékei és ezekből számított eltérő rendű felületeinek változása az őrlésfok függvényében

	S _{MK} (b)	S _{Fe(OH)₃} (b)	S _{TiO₂} (b)	S _{I. rendű} (b)	S _{II. rendű} (b)	S _{III. rendű} (b)
M _R (b)	0,814797	0,871859	0,979193	0,979193	0,853925	-0,0667
M _T (b)	-0,26645	-0,4032	-0,64535	-0,64535	-0,37253	0,8192
M _{Sz} (b)	0,950541	0,986107	0,987217	0,987217	0,979801	0,8705

m32. táblázat A lúgosan kezelt pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

	S _{MK} (b)	S _{Fe(OH)₃} (b)	S _{TiO₂} (b)	S _{I. rendű} (b)	S _{II. rendű} (b)	S _{III. rendű} (b)
M _R (b)	0,935879	0,940154	0,981871	0,981871	0,933046	0,87781
M _T (b)	-0,90818	-0,91336	-0,96727	-0,96727	-0,90525	-0,85062
M _{Sz} (b)	0,914273	0,921093	0,970284	0,970284	0,913378	0,85442

m33. táblázat A fehéritett pamutrostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

	S _{MK} (b)	S _{Fe(OH)₃} (b)	S _{TiO₂} (b)	S _{I. rendű} (b)	S _{II. rendű} (b)	S _{III. rendű} (b)
M _R (b)	0,903338	0,938671	0,973206	0,973206	0,93436	0,848571
M _T (b)	0,1885	0,172681	0,364328	0,364328	0,157318	0,196087
M _{Sz} (b)	0,944267	0,965586	0,992681	0,992681	0,961814	0,901314

m34. táblázat A pamut linterostból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

	S_{MK} (b)	S_{Fe(OH)3} (b)	S_{TiO2}(b)	S_{I. rendű} (b)	S_{II. rendű} (b)	S_{III. rendű} (b)
M_R (b)	0,802366	0,97314	0,988015	0,988015	0,967335	-0,96242
M_T (b)	-0,64579	-0,24324	-0,42424	-0,42424	-0,21508	0,10213
M_{Sz} (b)	0,888001	0,956144	0,995782	0,995782	0,946671	-0,91468

m35. táblázat A fehéritetlen búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

	S_{MK} (b)	S_{Fe(OH)3} (b)	S_{TiO2}(b)	S_{I. rendű} (b)	S_{II. rendű} (b)	S_{III. rendű} (b)
M_R (b)	0,844487	0,755935	0,975463	0,975463	0,737205	-0,65921
M_T (b)	-0,75959	-0,88255	-0,97676	-0,97676	-0,87034	0,805078
M_{Sz} (b)	0,703201	0,919247	0,989567	0,989567	0,908191	-0,85234

m36. táblázat A fehéritett búzaszalma rostanyagból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

	S_{MK} (b)	S_{Fe(OH)3} (b)	S_{TiO2}(b)	S_{I. rendű} (b)	S_{II. rendű} (b)	S_{III. rendű} (b)
M_R (b)	0,760572	0,836937	0,840631	0,840631	0,835857	-0,82571
M_T (b)	-0,87962	-0,93015	-0,93579	-0,93579	-0,92879	0,836178
M_{Sz} (b)	0,916854	0,934786	0,954905	0,954905	0,931943	-0,76241

m37. táblázat A lucfenyő rostcellulózsból képzett lapok őrlésfok függvényében meghatározott mechanikai paraméterei és a különböző módon mért és számított, őrlésfok függvényében meghatározott fajlagos felület értékeinek korrelációi

Ábrák



15. perc - 16 SR



25. perc - 36 SR



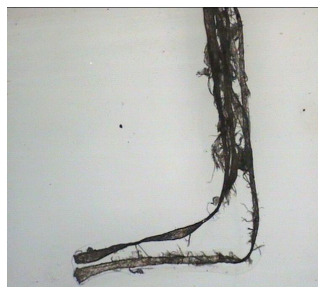
35. perc - 62 SR



45. perc - 68 SR

m1. ábra

A lúgosan feltárt pamutrost minták különböző őrlésidőjű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei



11. perc - 17 SR



25. perc - 35 SR



35. perc - 45 SR



50. perc - 75 SR

m2. ábra *A febrített pamutrost minták különböző őrlésidőjű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei*



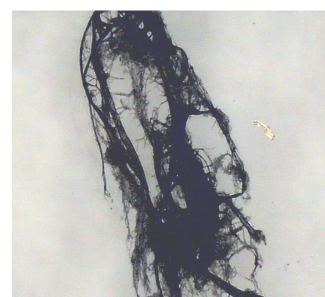
0. perc - 14 SR



75. perc - 34,5 SR

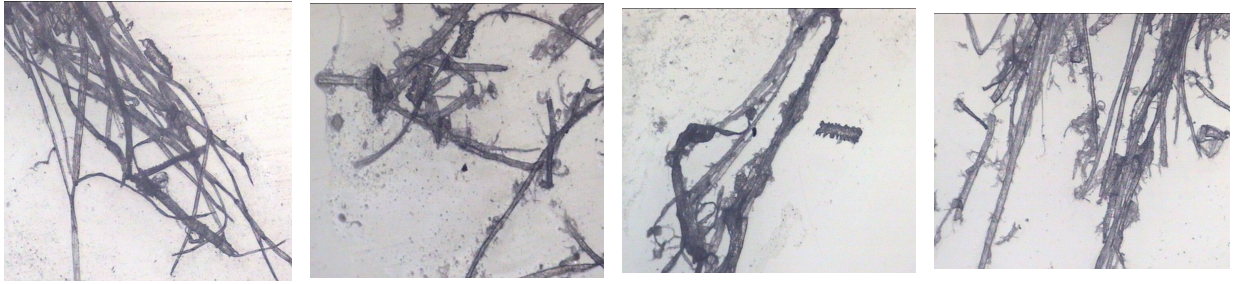


97. perc - 53 SR



135. perc - 74 SR

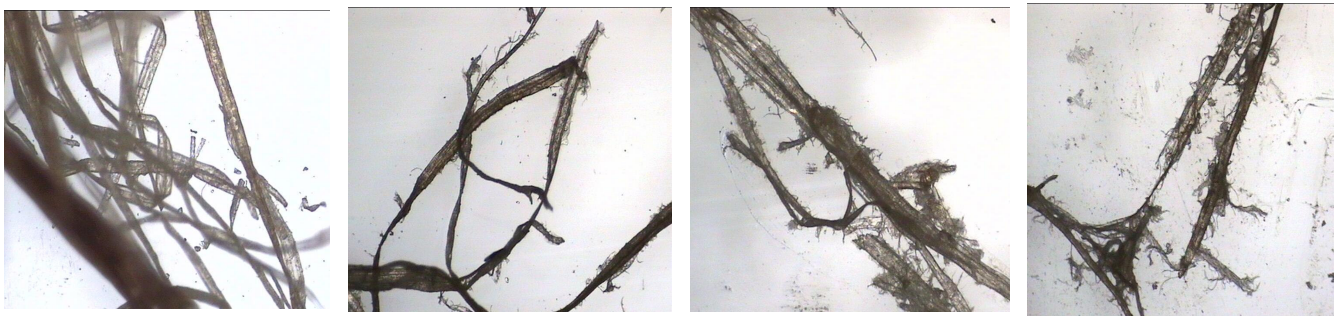
m3. ábra *A pamut linterrost minták különböző őrlésidőjű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei*



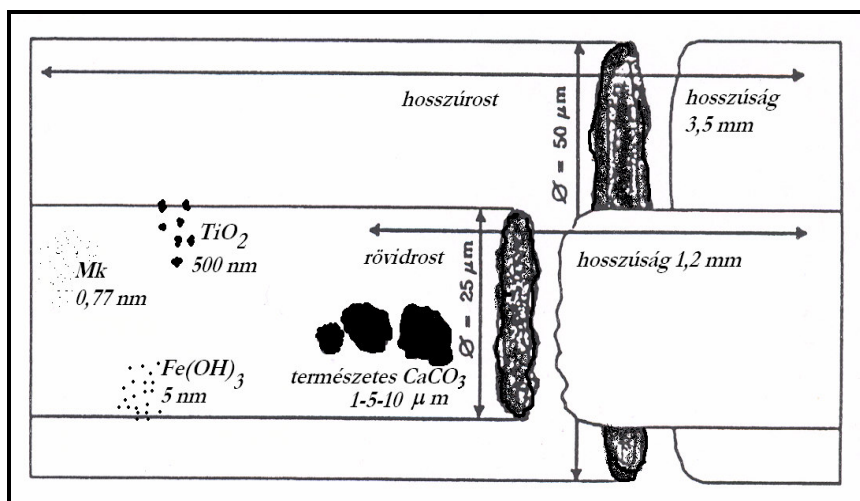
11. perc - 17 SR 25. perc - 35 SR 35. perc - 45 SR 50. perc - 75 SR
 m4. ábra A fehéritetlen búzaszalma rostok különböző őrlésidejű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei



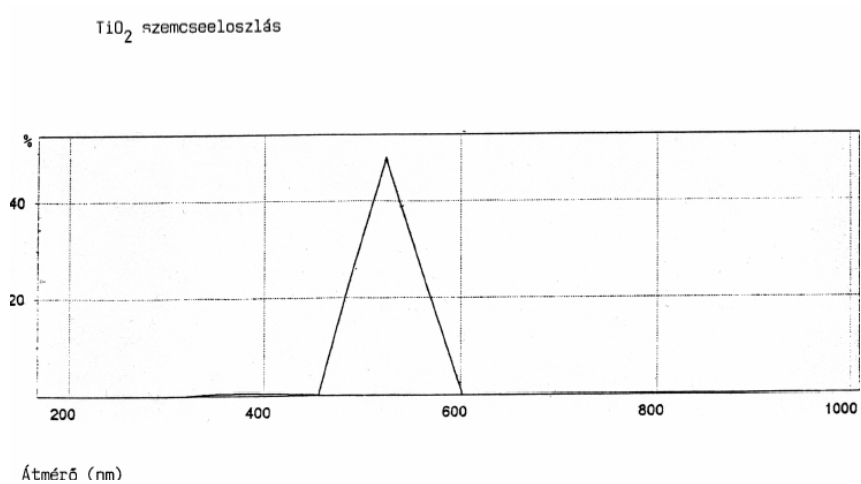
11. perc - 17 SR 25. perc - 35 SR 35. perc - 45 SR 50. perc - 75 SR
 m5. ábra A fehéritett búzaszalma rostok különböző őrlésidejű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei



0. perc - 11 SR 45. perc - 33 SR 75. perc - 53 SR 95. perc - 71 SR
 m6. ábra A lucfenyő rostcellulóz különböző őrlésidejű és őrlésfokú videomikroszkópos felvételei



m7. ábra Adszorptívumok, töltőanyagok és rostok méretarányainak sematikus ábrázolása



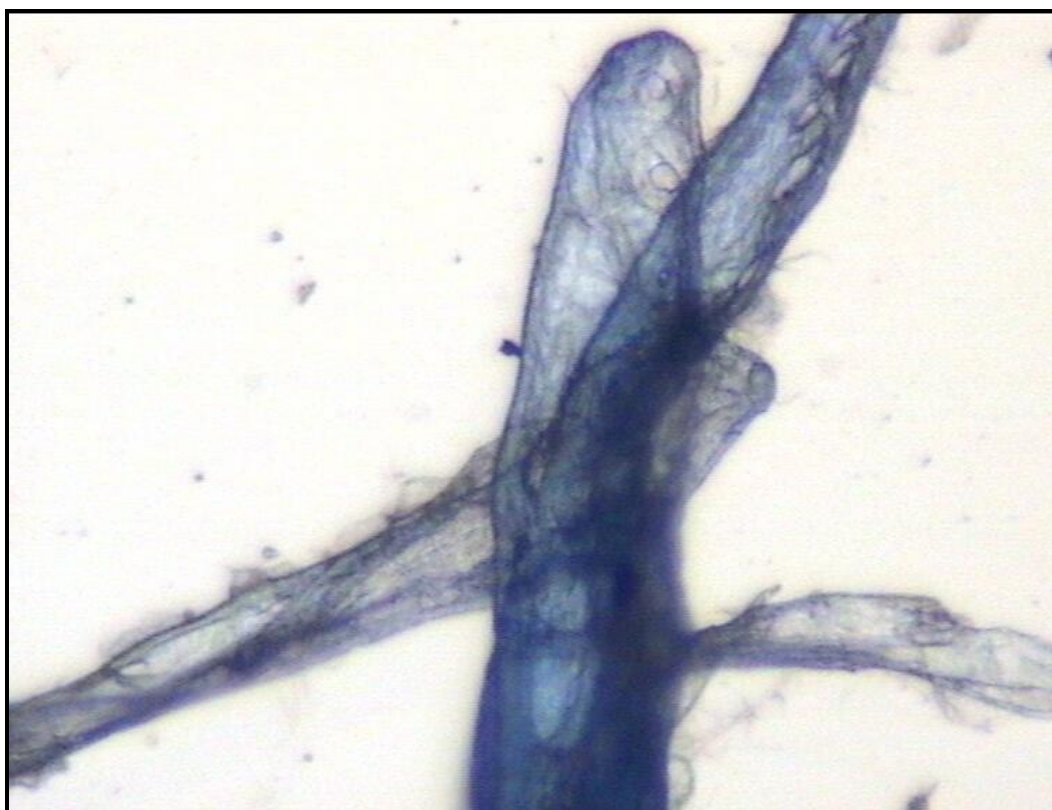
m8. ábra A titán-dioxid szemcseeloszlása



m9. ábra Titán-dioxiddal borított rostfelület fibrillákkal



m10. ábra Órölt lucfenyő tracheida vas-hidroxid adszorpció után



m11. ábra Órölt lucfenyő tracheida, metilénkék adszorpció után