

**NYUGAT - MAGYARORSZÁGI EGYETEM
SOPRON**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Papíripari cellulózrostok kolloidkémiai
szerkezetének vizsgálata**

Koltai László

**Sopron
2009**

Doktori Iskola: Cziráki József Faanyagtudomány és
Technológiák Doktori Iskola
Vezető: Dr. Winkler András DSc.

Program: Rosttechnikai Tudományok
Vezető: Dr. Winkler András DSc.

Tudományág: Anyagtudományok és technológiák

Témavezető: Dr. Németh Károly DSc.

1. Bevezetés

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. A papírok szilárdságát, rugalmasságát és permeabilitását – az alkalmazott gyártástechnológia mellett – a rostanyag összetétele, és az egyes növényi nyersanyagok feltárási módjai befolyásolják.

A cellulózgyártás során a feltárási folyamat, a vegyszerpenetráció, a feltárási kémiai reakcióinak 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.

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 adhézis 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.

2. A kutatómunka tudományos előzményei

A cellulózrostok kolloid szerkezetének vizsgálata, fajlagos felület értékeik meghatározása régóta foglalkoztatja a nemzetközi és hazai papíripari szakembereket.

A vizsgálatokat célszerű víz közegben végezni, mert szárítás hatására a rost szerkezete, felülete irreverzibilisen megváltozik. A papíripari cellulózrostok felületi tulajdonságainak, fajlagos felületének meghatározását és ezen jellemzők változását tárgyaló publikációk a negyvenes-ötvenes évektől szerepelnek nagyobb súllyal a nemzetközi és hazai szakirodalomban.

A Magyar Tudományos Akadémia Szál- és Rosttechnológiai Bizottságának a megbízásából a Kémiai Albizottság 1974-ben a szál- és rostrendszer 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 szempontjából meghatározó volt a vízközegű, részecske adszorpciós módszerek kifejlesztése.

A Budapesti Műszaki Főiskolán folyó többéves kutatássorozat eredmény az úgynevezett hármas módszer, mely Rohrsetzer Sándor és Erdélyi József nevéhez köthető. Ennek lényege, a pozitív töltéselőjelű részecskék felületi adszorpciója illetve adhéziója a negatív töltéselőjelű rostfelületen.

A módszer feltétele, 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 optimalizálni kell. A kísérleti körülményeket úgy kell megválasztani, hogy a részecskék flokkulációja ne következzen be, ennek érdekében stabil szollal, illetve szuszpenzióval kell dolgoznunk.

3. A kutatómunka célja

A kutatási munka célja az elméleti kolloidkémiai megfontolások alapján korábban kidolgozott, úgynevezett „hármas módszer”

kísérleti eljárás továbbfejlesztése, a vizsgálati paraméterek optimalizálása, eredményeinek összehasonlítása és ipari alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata.

A kutatás további célja annak megállapítása, hogy a rostok különböző felületi értékei milyen arányban változnak az őrlés hatására.

További kérdés, hogy kimutatható-e a fajlagos felület és a szilárdsági tulajdonságok szignifikáns kapcsolata? Meghatározható-e egzakt függvénykapcsolat az őrlésfok és az őrlésidő, valamint a felületi jellemzők és a lapok szilárdsági paraméterei között.

4. A vizsgálatok során alkalmazott módszerek

A vizsgálatok során különböző eredetű (pamut, búzaszalma, lucfenyő), eltérő feltérési módszerrel előállított, eltérő őrlésfokú papíripari cellulózrost különböző rendű adszorpció és adhézión fajlagos felületét határoztam meg metilénkék színezék, vas/III/-hidroxid szol, és titán-dioxid finomszuszpenzió alkalmazásával.

A mintasorozatot alkotó cellulózrostokat laboratóriumi Vallei-hollandi őrlőberendezésen őrltem szabványos körülmények között, így minden rostanyagból fosztatott, 30-, 50-, és 70 SR-fokos mintákat állítottam elő.

WAT-250 D(W96P) típusú videomikroszkóp segítségével vizsgáltam a rostok alakját, morfológiai jegyeit és a fibrillálódás mértékét.

A megfelelő mennyiség kiőrlése után a nedves cellulózmintákból egy részt Ernst-Hage típusú laboratóriumi lapképzőbe vittem át és 15 db, kb. 80 g/m²-es lapot készítettem. A minta másik részét a lapképző-berendezéssel leszívattam és hűtőszekrényben, nedves állapotban, légmentesen lezárva, 274-276 K között, tároltam a további vizsgálatokig. A cellulózrost minták pH értéke az őrlés

során használt csapvíznek megfelelően 6,5-7 körül volt, ami a lapképzés szempontjából megfelelő, de a felületvizsgálatokhoz a minták pH beállítására volt szükség.

A cellulózrost mintákat 3,8-4,0 pH értékűre állítottam be 0,01 mol/l-es HCl illetve 0,01 mol/l-es NaOH oldattal.

A mintalapok klimatizálása után meghatároztam azok tépési-, szakítási- és repesztési paramétereit.

Az eltérő származású és különböző módon feltárt rostanyagok kémiai összetételét is vizsgáltam a cellulózrostoknál szokásos laboratóriumi eljárásoknak megfelelően.

A felületvizsgálatok során a vizsgálati körülményeket úgy alakítottam ki, hogy telített monomolekuláris réteg jöjjön létre azokon a rostfelületeken, ahová a részecskék hozzáférnek. A rétegtömörséget az azonos töltésselőjelű részecskék közti taszítás befolyásolja, így cél volt, hogy a taszítás elhanyagolható mértékűre csökkenjen.

Az előkészítő vizsgálatok során az elektrolitkoncentráció, a pH, a kezdeti- vagy egyensúlyi koncentráció, az adszorpciós idő és a hőmérséklet esetében telítési (Langmuir típusú) izotermák felvételét, és az optimális tartomány meghatározását végeztem el. A kísérletileg meghatározott adszorpciós izotermák telítési értékeiből, vagyis az adszorbeált részecskék mennyiségéből számítható a molekuláris, a kolloid és a durva felület.

A cellulózrost minták különböző rendű fajlagos felületei 0,77 nm-es részecske-átmérőjű, C.I.52015-típusú, egy kristályvizes metilénkék mikro-színezék, 5 nm-es vas-hidroxid, $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ szolrészecskék és átlagosan 524,5 nm-es, RFD-1 jelű titán-dioxid, (TiO_2) részecskék adszorpciójával határoztam meg. 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 rostfelület jellemzésére, a korábbi kutatásaink során használt fogalom rendszert 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 fentiektől 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 különbségeként adódik.

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

Munkám során összefüggést kerestem az azonos származású, de eltérő feltárású cellulózzrostok őrlhetősége és fajlagos felületváltozása között, valamint vizsgáltam a rost származásának és feltárási módjának a különböző rendű fajlagos felületértékekre gyakorolt hatását.

A rostanyagokból képzett lapok mechanikai paramétereinek és a rostanyag felületi jellegének változása közötti kapcsolat megállapításához korreláció számítást alkalmaztam.

5. 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 rostanyagok 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 fehérítés 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 (Fe(OH)_3) szollal mért kolloid méretű tartományokban. A különbség az őrlés előrehaladtával csökken, a minták 75 SR-os felületértékeiben a fehérítés 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 rostanyagok esetében a metilénkéssel 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 metilénkéssel 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 metilénkéssel 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 $0,3\text{-}4\text{ m}^2/\text{g}$ között változik, a másodrendű felület jellemzően nő az őrlésfokkal, értéke $2,1\text{-}35\text{ m}^2/\text{g}$ között változik, a harmadrendű felület a rostanyagok nagyobbik részénél csökken az őrlésfok előrehaladtával, értéke $17\text{-}8\text{ m}^2/\text{g}$ között változik, amely arra utal, hogy a molekuláris nagyságrendű rostfelület az őrlés előrehaladtával a kolloid mérettartományba megyyílik.

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 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 felület értékek 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 kapcsolatot határozható meg az első és másodrendű felületekkel.

6. A kutatómunkával kapcsolatos fontosabb 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 cellulózzrost kolloidkémiái szerkeze-tének meghatározása
Tudomány és innováció a jövő szolgálatában - workshop – KSZGYSSZ-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 – KSZGYSSZ-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 – KSZGYSSZ-BMF Budapest, 2008. november 7.

A kutatómunkához áttételesen kapcsolódó magyar nyelvű tudományos 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