

CELULOZA I TEHNOLOGIJA PAPIRA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

Papir

Povijest papira

Prije izuma papira, čovječanstvo je koristilo razne materijale za bilježenje znakova i slika poput kore drveća, kamena, svilene tkanine i bambusa.

U starom Egiptu (oko 3000 pr. n. e.), jezgra (srčika) biljke papirus bila je izrezana u listove, oni su stavljani jedni do drugih, a zatim poprečno preko njih novi sloj listova srčike i sve je zajedno sprešano i osušeno. Lijepilo se i više takvih listova zajedno pa su se mogli dobiti dugački listovi za pisanje. Takav materijal za pisanje spremao se i prenosio u obliku svitaka. Na njima se za pisanje koristila tinta (crna: čađa i crvena: hematit).



biljka papirus, lat. *Cyperaceae*



Muzejski primjerak dokumenta na papirusu:

<https://www.britishmuseum.org/blog/preserving-papyrus-caring-4000-year-old-documents>

Papir je na bazi drva počeo se pripremati u Kini, smatra se da su vlakna izumljena oko 200. godine pr. n. e.

Pretpostavlja se da se pokušavalo dobiti prikladne materijale za pisanje upotrebom celuloznih koji bi mogli biti razdvojeni u vlakna. Konačni je produkt dobiven od kore drveća iz obitelji dudova ("kaji") i, nakon mućenja u vodenoj suspenziji, uspjeli su se oblikovati listovi papira od vlakana u prisutnosti neke (nepoznate) ljepljive tvari. Zatim su listovi osušeni. Taj je postupak opisao Ts'ai Lung 105. godine n. e.

610. godine n. e. postupak proizvodnje papira dolazi u Japan preko Koreje, oko 750. godine u arapski svijet, a u Europu (Španjolska) dolazi u 12. stoljeću. Sirovina koja se u Europi dugo koristila za proizvodnju papira bila je od korištenih tekstilnih materijala (lan, konoplja, pamuk), eng. *rag paper*.

1844. godine: nastala je metoda za izradu mehaničke celuloze, izumio ju je Keller (Njemačka), a nešto kasnije nastali su sulfitni (1866.) i Kraft (1879.) proces za izradu kemijske celuloze koji su izumili su Tilghman (Velika Britanija) i Dahl (Njemačka).

Muzejski primjerak dokumenta na papiru od korištenih tekstilnih materijala:

<https://www.brooklynmuseum.org/opencollection/objects/93593>



PRIPREMA PAPIRNE MASE

Papir - definicija: *homogeni sloj nastao prepletanjem celuloznih vlakana, oblikovan i doraden u stroju za papir.*

Proizvodnja papira sa stoji se iz sljedećih faza:

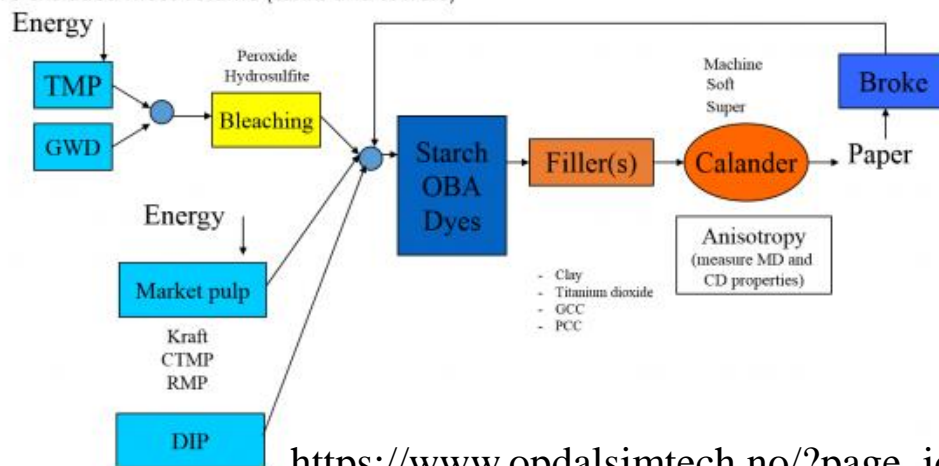
- a) dobivanje vlaknastih sirovina – drvenjače, poluceluloze, celuloze
- b) priprema papirne mase iz sirovih vlakanaca
- c) stvaranje papirnog lista
- d) dorade gotovog papira

Pri proizvodnji papira, upotrebljavaju se ove komponente:

1. celulozna vlakna
2. dodatne tvari:
 - a) punila
 - b) ljepila i keljiva
3. boje

PaperMac model

- have excluded most volume (tanks and towers)



https://www.opdalsimtech.no/?page_id=13

Zašto se upotrebljavaju dodatne tvari?

Činjenica da papirni list koji se sastoji samo od celuloznih vlakana nema zadovoljavajuću kvalitetu, uvjetuje upotrebu tzv. dodanih tvari. Svaki od ovih dodataka ima svoju funkciju i poboljšava svojstva gotovog papirnog lista.

Dodatne se tvari dodaju papirnoj masi prije nego što se ona unosi u papiro stroj: najčešće se to izvodi u uređaju za gnječenje („holenderu”, eng. *Hollander beater*) koji gnječi, pročišćuje i homogenizira vlaknastu kašu. Postoji uobičajeni redoslijed dodavanja ovih tvari: punila, ljepila, a na kraju boje.

Uređaj za gnječenje,
https://hr.m.wikipedia.org/wiki/Datoteka:Modern_stainless_steel_Hollander_beater.jpg



2a) punila

Punila su tvari koje se dodaju papiru jer mu daju određena poželjna svojstva:

- popunjavaju prostor među vlakancima
- povisuju stupanj glatkoće papira
- izjednačavaju nejednakosti strukture papira (kako u listu, tako i na njegovoj površini)
- povećavaju sposobnost papira za pisanje i tiskanje
- smanjuju prozirnost i tvrdoću
- poboljšavaju boju
- povećavaju težinu papira zbog veće specifične mase
- sprečavaju savijanje papirnog lista

U papirnu se masu dodaje 0,5-40 % punila što ovisi o vrsti papira. Uvijek se dodaju fino mljevena punila, pročišćena od svih primjesa. Punila su anorganski spojevi; najčešće karbonati, sulfati, oksidi i ponekad sulfidi. Punila mogu biti prirodna (npr. kaolin (vrsta gline), talk (magnezijev hidrosilikat), dijatomejska zemlja (silikatna sedimentna stijena) ili industrijski sintetizirana punila.

Karbonatna punila: CaCO_3 , MgCO_3 i BaCO_3

Sulfatna punila: BaSO_4 i CaSO_4

Oksidi: najviše se upotrebljava TiO_2

Organska punila: škrob

U papirnu se masu dodaje i karboksimetilceluloza, CMC

2 b) Ljepila i keljiva

Od mnogih se vrsta papira traži da imaju veliku gustoću, tj. da ne upijaju i ne propuštaju tekućinu, odnosno da su im pore zatvorene.

U tu se svrhu papirnoj masi dodaju ljepila kao koloidne otopine.

Ljepilo je kapljevita adhezivna tvar kojom se sljepljuju dva dijela sklopa ili više njih. Zbog dodatka ljepila, tinta ne probija papir niti se razlijeva po njemu.

Keljivo je tvar koja se dodaje u vlaknastu kašu ili se nanosi na površinu gotove papirnate vrpce radi reguliranja upijanja tekućine u papir.

U početku su ljepila bila životinjskog porijekla i razmazivala su se po površini papirnog lista. Mogu se upotrebljavati i ljepila biljnog i mineralnog porijekla. Često korištena ljepila: kolofonij, škrob, kazein, mnoge sintetičke smole itd.

Kolofonij – to je kompleksna smjesa smolnih kiselina i nekih nekiselinskih komponenata, dobiva se iz smola određenih vrsta bora.

Papir pokazuje veliku higroskopnost zbog hidrofилnog djelovanja prirodne celuloze. Higroskopnost smanjuje mehanička svojstva i omogućuje razlijevanje tinte.

Ljepilo povećava kontaktni kut između papira i vode i tako smanjuje mogućnost prodiranja vode kroz pore papira.

Učestala je upotreba kolofonija u papirnoj industriji, on se kuha s alkalijama kod temperature omekšavanja (80-90 °C). Oko 75 % kolofonija se osapuni i kao takav se koristi. Utvrđeno je da je dodatak aluminijevog sulfata neophodan za uspješno djelovanje kolofonija kao ljepila.

U papirnoj se industriji koriste sljedeće vrste kolofonijskih ljepila:

- a) bijelo kolofonijsko ljepilo
- b) tamno kolofonijsko ljepilo (služi za lijepljenje nebijeljene sulfitne celuloze)
- c) visokomolekulsko kolofonijsko ljepilo (služi za lijepljenje bijeljene celuloze)

3. Boje

Zbog nepogodne boje celuloznih vlakana, u industriji papira puno se upotrebljavaju različite boje.

Organske sintetske boje: lagano topljive u vodi, ali i nepostojane u vodi i na zraku. Talože se na vlakna pomoću ljepila i aluminijevog sulfata.

Kisele boje: pokazuju vrlo slabi afinitet za vezivanje na vlakno te se upotrebljavaju kod dobro lijepljenih papira.

Bazne boje lako se talože na vlakno. Živih su boja i njima se mogu bojiti i nebijeljeni papiri.

Direktna bojila ili supstantivna bojila: fizikalno se vežu izravno na celulozno vlakno, to su Na-soli sulfonskih kiselina. Direktno se vežu na vlakna bijeljene celuloze, a vrlo teško na nebijeljenu celulozu ili drvenjaču.

Pigmentne boje: anorganske boje koje boje masu, ali istovremeno služe i kao punila.

Sumporne boje: netopljive su u vodi, ali su topljive u alkalnom reducirajućem sredstvu, kao što je natrijev sulfid.

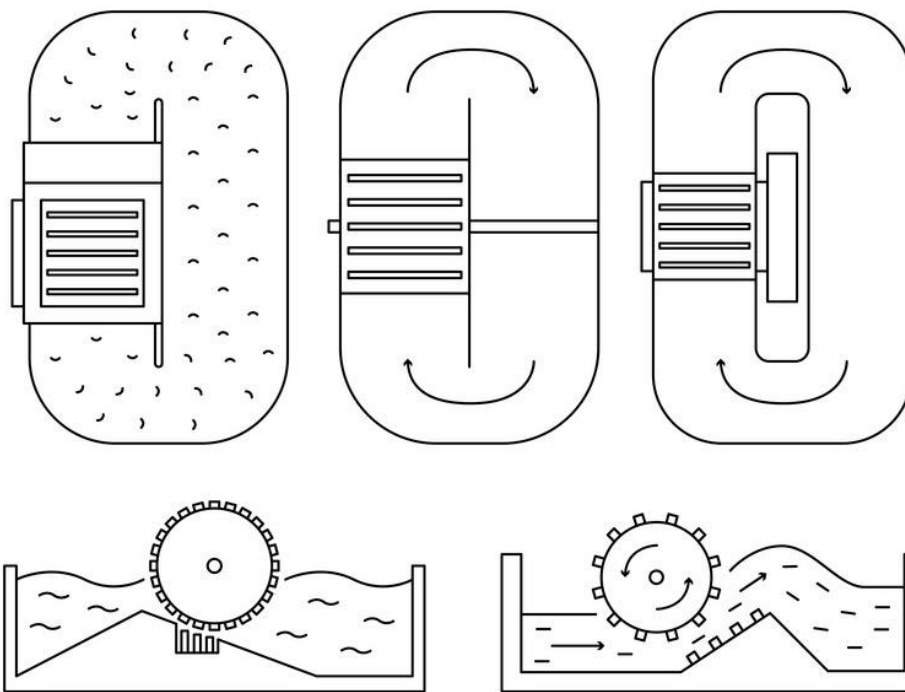
Priprema papirne mase

Priprema papirne mase može se razdijeliti u više faza:

1. razvlakivanje celuloze
2. rafiniranje celuloze
3. skraćivanje vlaknaca

Ove se operacije provode s više uređaja za gnječenje („holendera”) spojenih serijski. Stroj se sastoji od velikog duguljastog betonskog korita koje je sredinom pregrađeno na dva kanala. Stijene moraju biti od glatkog materijala zbog lakšeg kretanja materijala i održavanja čistoće.

U jednom ili u oba kanala leži rotirajući valjak koji melje celulozu odnosno papirnu masu. „Holender” nije mlin u klasičnom smislu, u njemu se masa tuče, tare ili gnječi.



Uredaj za gnječenje,

<https://www.vectorstock.com/royalty-free-vector/hollander-beater-and-papermaking-equipment-icon-vector-30162086>

Zatim masa ide u veliku posudu, poput tanjura kroz koji sredinom prolazi glavna osovina oko koje se vrte dva velika kamena. Zadatak stroja je da trljanjem razdvoji vlakna celuloze i da razmrsi prisutne čvorove. Celuloza u velikim balama ili rolama dolazi u „hidropulper” gdje se vrši razvlaknjivanje. Slijede rafineri u kojima se masa filtrira i hidratizira. Nakon prolaza kroz cirkulacijske posude, masi se dodaju punila, ljepila i boje, masa se vodi na čunjaste mlinove, gdje se po potrebi skraćuje vlakno.

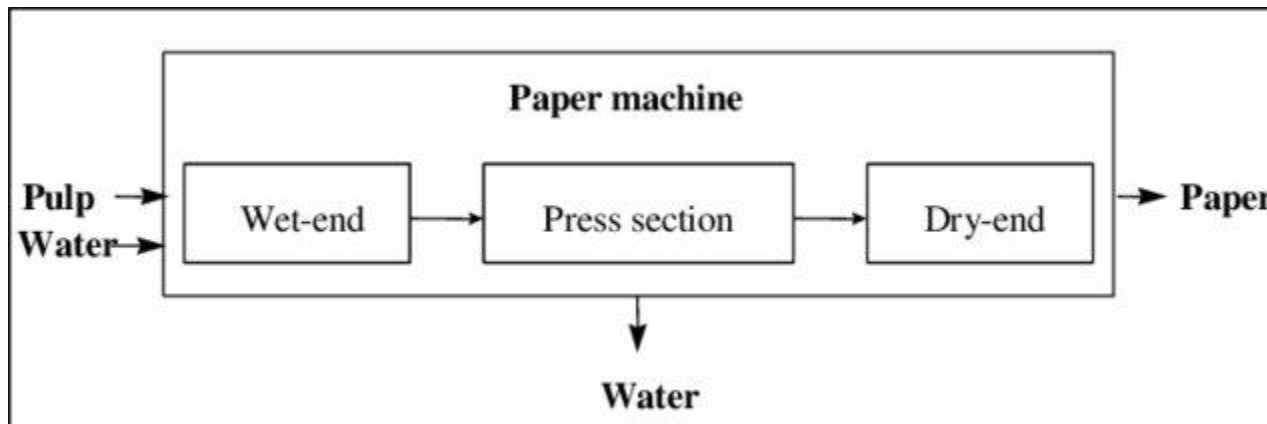
Papir se formira od suspenzije vlakana u vodi, različitih koncentracija ovisno o recepturi, tj. o vrsti i željenim svojstvima papira koji se pojedinim postupkom dobiva.

Nakon toga masa odlazi na **stroj za papir** (*niz povezanih strojnih dijelova i rotirajućih valjaka različite izvedbe na kojima se oblikuje i površinski doraduje neprekinuta papirnata vrpca; kontinuirani sustav pokretnih dijelova, valjaka za transport i namotavanje*):

-papir se formira filtracijom vlaknaste suspenzije na žičanom dijelu, tj. mrežicama (eng. *wire*)

-nakon toga se mokri proizvod preša (eng. *press*)

-sljedeći je korak sušenje

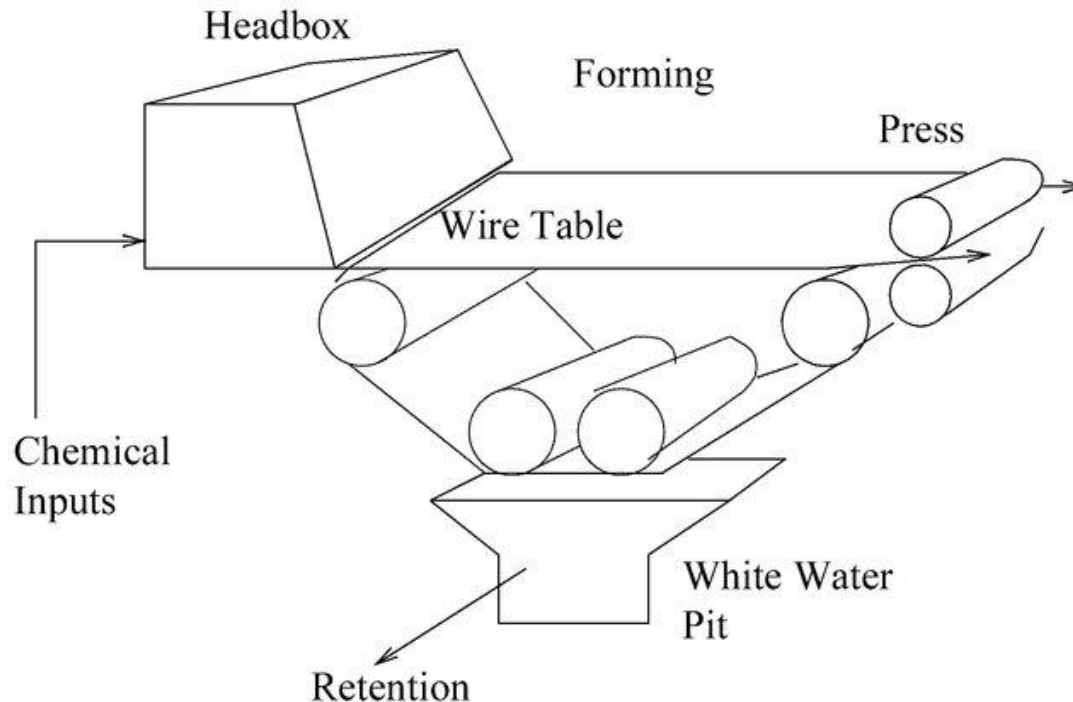


Stroj za papir

(ostali nazivi: papir-stroj, papirostroj)

1. mokri dio stroja za papir (eng. *wet end of paper machine*)

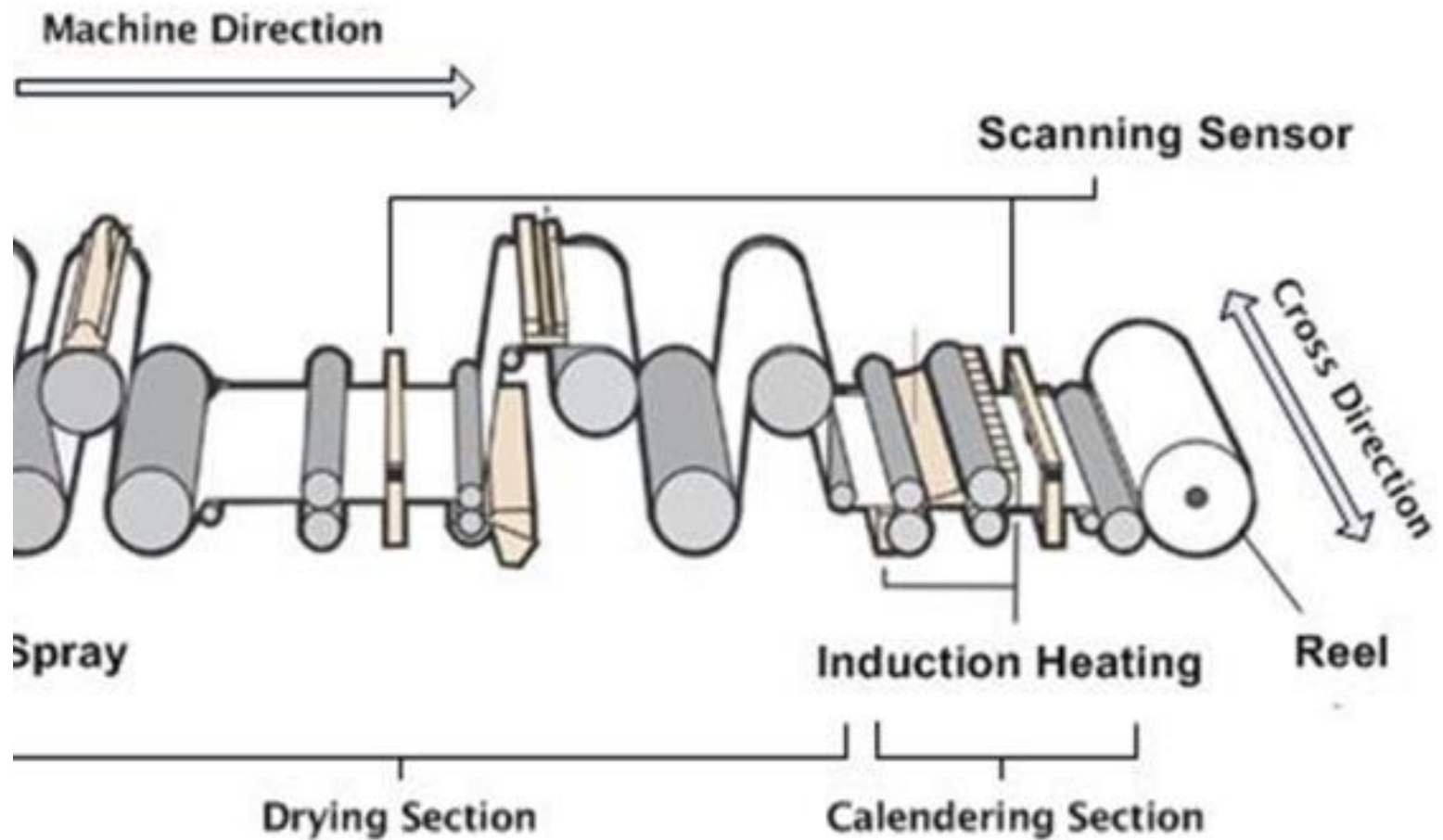
To je dio stroja za papir u kojemu su smještene sekcija za oblikovanje i sekcija za prešanje

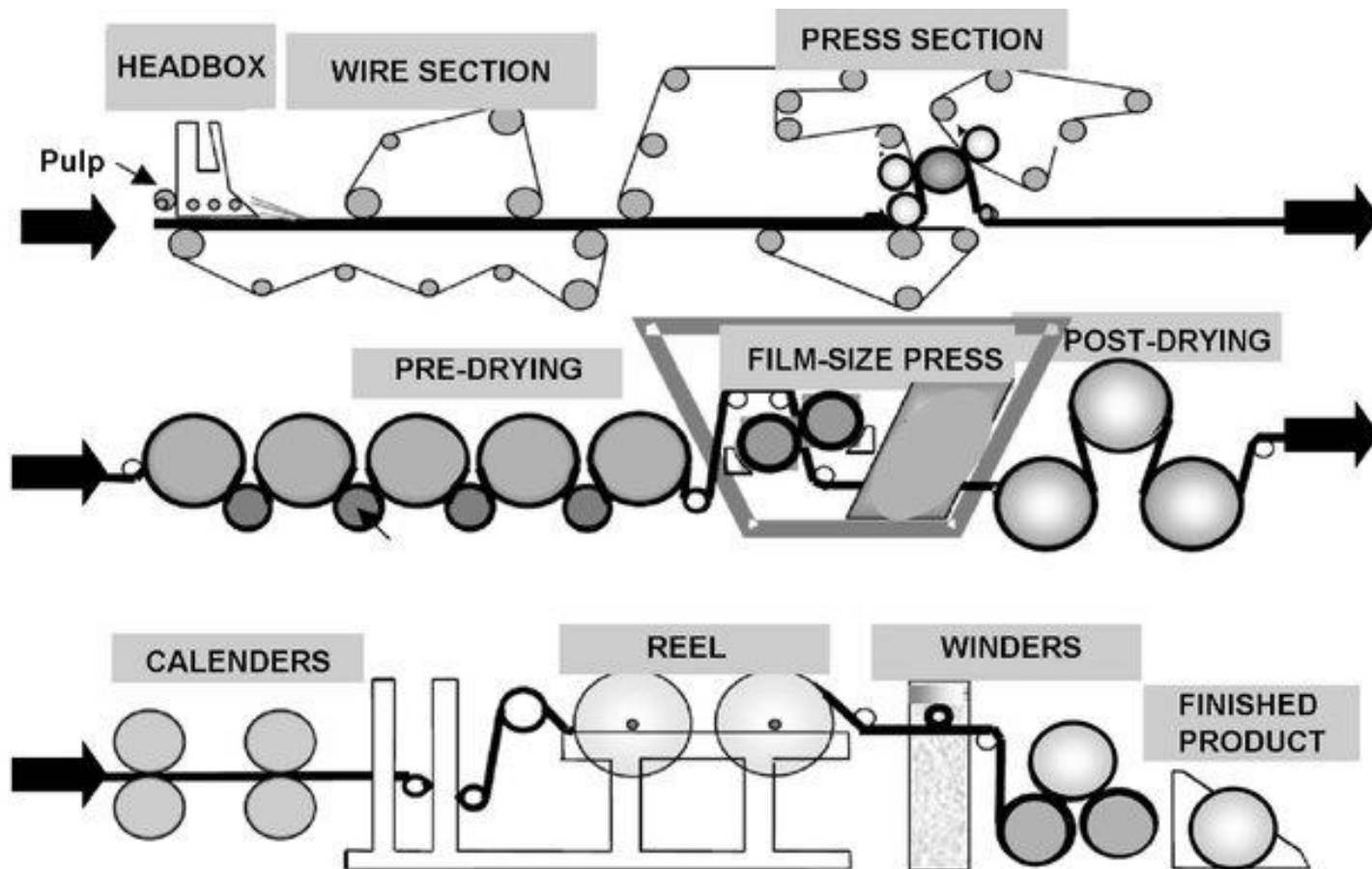


https://www.researchgate.net/publication/225661870_Linearized_controller_design_for_the_output_probability_density_functions_of_non-Gaussian_stochastic_systems/figures?lo=1

2. *suhi dio stroja za papir* (eng. *dry end of paper machine*)

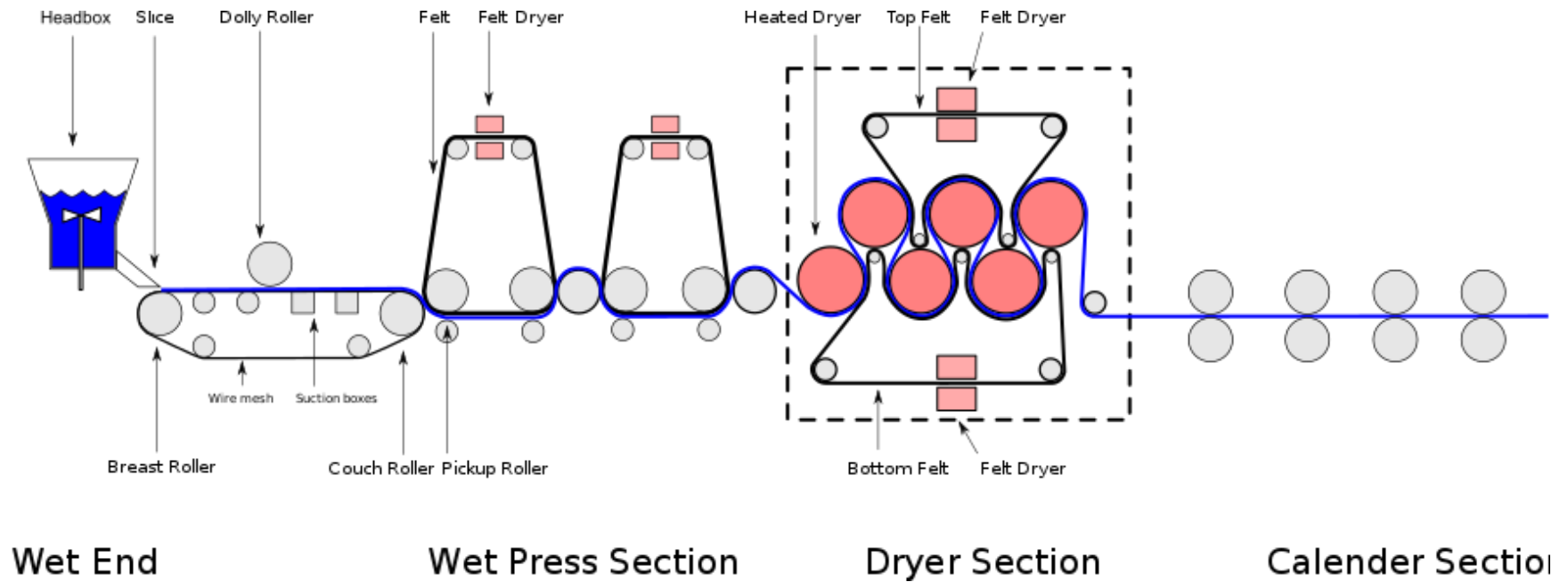
To je dio stroja za papir u kojemu su smještene sekcije za sušenje i sekcija za završnu obradu.





Stroj za papir

https://www.researchgate.net/publication/50221418_Identification_of_Recalcitrant_Stickers_and_Their_Sources_in_Newsprint_Production/figures?lo=1



Stroj za papir

https://en.wikipedia.org/wiki/Paper_machine



Papirni stroj u proizvodnoj hali,

<https://www.youtube.com/watch?v=E4C3X26dxbM>

ISPITIVANJE PAPIRA

Određivanje svojstava celuloze, papira i kartona

Celuloznim vlaknima i od njih izrađen papir, karton i valoviti karton određuju se:

1. fizička svojstva
2. mehanička svojstva
3. optička svojstva
4. kemijska svojstva

Ispitivanje svojstava papira provodi se iz različitih razloga:

- za kontrolu proizvodnje
- kao mjera svojstava papira u trgovini između prodavatelja i kupca (deklariranje svojstava koja trebaju biti poznata kupcu)
- iz funkcionalnih razloga: gdje i koliko dugo će se papir upotrebljavati i u kakvim uvjetima: u tiskari, kao ambalaža (kutije, vreće, omotni papir..), kao konstrukcijski materijal itd.

Fizička svojstva:

- gramatura (g/m^2)
 - debljina (mm)
- specifični volumen (cm^3/g)
- glatkoća površine papira (cm^3/m^2)
 - hrapavost (mm/min)
 - poroznost
 - čistoća površine

Svojstva papira ispituju se različitim metodama.

Gramatura papira označava masu jednog kvadratnog metra papira izraženu isključivo u gramima. Određuje se na tzv. kvadrantnoj vagi.

Debljina papira je veličina koja se dobije mjerenjem mikrometrom. Uvijek se izražava milimetrima.

Glatkoća površine papira pokazuje koji volumen zraka može proći između površina uzorka i pločice što služi kao etalon koji ima glatku površinu (na primjer, pločice stakla), ako je etalon opterećen određenom masom (utegom). Vrijednosti se izražavaju kubnim centimetrima zraka po kvadratnom metru (cm^3/m^2).

Mehanička svojstva:

- krutost %
- stabilnost dimenzija (mm)
 - duljina kidanja (m)
 - istežanje (%)
 - prašenje (mg)
 - probijanje (kPa)
 - cijepanje (Ncm/cm)
- dvostruko savijanje (br.)
- upijanje vode klem (Klemm (mm) ili kob (Cobb) g/m²)

Istezanje papira je veličina izduživanja papirne trake zbog djelovanja sile istezanja do trenutka njezina pucanja u odnosu prema duljini iste trake bez opterećenja. Uvijek se izražava u postocima, a određuje se dinamometrom.

Duljina kidanja (sila kidanja papira) jest duljina zamišljene trake papira određene gramature i debljine, koja bi prouzročila njezino kidanje zbog vlastite težine. Izražava se u metrima ili kilometrima. Određuje se dinamometrom.

Otpornost na probijanje papira ili **sila probijanja**: sila koja je potrebna da se list papira određene površine probije. Određuje se aparatom po Mullenu (Mullen). Vrijednosti se izražavaju u kPa.

Otpornost na cijepanje ili **sila cijepanja**: sila koja je potrebna da se papirna traka raskine, tj. pocijepa. Određuje se za to posebno konstruiranim Elemendorfovim aparatom. Vrijednosti se izražavaju u Ncm/cm.

Otpornost tlačanjem na valove formirane od papira koji ispituje ili CMT vrijednost (Concora medium test) jest sila potrebna da se valovi papira formirani na posebnom aparatu deformiraju. Vrijednosti se izražavaju u njutnima (N).

Broj dvostrukih savijanja je veličina koja pokazuje koliko se puta ispitan uzorak može presaviti, a da ne pukne. Vrijednosti se prikazuju jednostavno, tj. brojem dvostrukih savijanja.

Mogućnost upijanja vode daje masu vode koju određena površina papira može primiti, tj. upiti u točno određenim uvjetima. Izražava se u gramima vode po kvadratnom metru površine papira (g/m^2). To je tzv. Kob (Cobb) test.

Postoji i veličina koja određuje mogućnosti kapilarnog upijanja vode nekog uzorka papira, a vrijednosti se izražavaju u milimetrima (do koje razine papirna traka upije vodu) u vremenu predviđenome metodom ispitivanja (Klemm test).

Optička svojstva:

- bjelina (% ili °GE ili EI Repho) (El Refo)
- opacitet, tj. neprozirnost, neprovidnost (%)
- transparentnost
- obojenost
- sjajnost

Kemijska svojstva:

- sadržaj α , β , γ celuloze
- viskozitet
- bakarni broj
- sadržaj vlage, punila, pepela
- pH papira
- trajnost, miris i okus

Mogućnost propuštanja zraka jest mjerilo zbijenosti strukture vlakana papirnog lista. Ona pokazuje koji volumen zraka ispitivani uzorak može propustiti u određenom vremenu. Vrijednosti se prikazuju kubnim centimetrima na minutu (cm^3/min).

Stupanj bjeline papira pokazuje dio svjetlosti koji se reflektira od papira kojemu ispitujemo bjelinu u odnosu prema standardnom uzorku koji ima bjelinu 100 %. Vrijednosti se izražavaju u postocima bjeline (%) ili, češće, u stupnjevima bjeline (GE; General Electric).

Sadržaj vlage



**Sušenje na temp. 103 +/- 2 °C
minimum 5 epruveta**

$$V(\%) = \frac{G - G_s}{G_s} \times 100$$

G — težina drva prije sušenja
G_s — težina apsolutno suhog drva

Određivanje α , β i γ celuloze

Drvena celuloza sadrži molekule celuloze različitih veličina što se karakterizira pojmovima α -, β - i γ - celuloza.

Ovi pojmovi definirani su analitikom određivanja topljivosti celuloze. α -celuloza je visokomolekulska celuloza netopljiva u 17,5 %-tnoj otopini NaOH pri temperaturi 20 °C, a β - i γ - celuloza su topljive u tim uvjetima. Pod β -celulozom smatra se onaj dio celuloze koji se iz otopine može istaložiti neutralizacijom s razrijeđenom acetatnom kiselinom, a γ -celuloza je dio celuloze koji se ne može istaložiti pri ovoj reakciji.

Funkcionalna svojstva papira

Tijekom proizvodnje, prerade i krajnje upotrebe papira postoje mnogi zahtjevi za njegova funkcionalna mehanička svojstva.

Nekoliko ilustrativnih primjera:

Primjer 1.

Čvrstoća papira na savijanje vjerojatno je najvažnije mehaničko svojstvo za papir i karton (npr. važnost pri primjeni kutije za mlijeko).



Primjer 2.

Tijekom skladištenja kutija i kartona od valovitog kartona, struktura se može narušiti zbog puzanja tlačnih sila nakon određenog vremena opterećenja.



Primjer 3.

Tijekom proizvodnje, premotavanja i ispisa, mogu se pojaviti lomovi (eng. *web break*) papira koji mogu biti uzrokovani velikim opterećenjima ili nedostacima u strukturi papira te role za namotavanje (na slici: prekid papirne trake u stroju za papir).



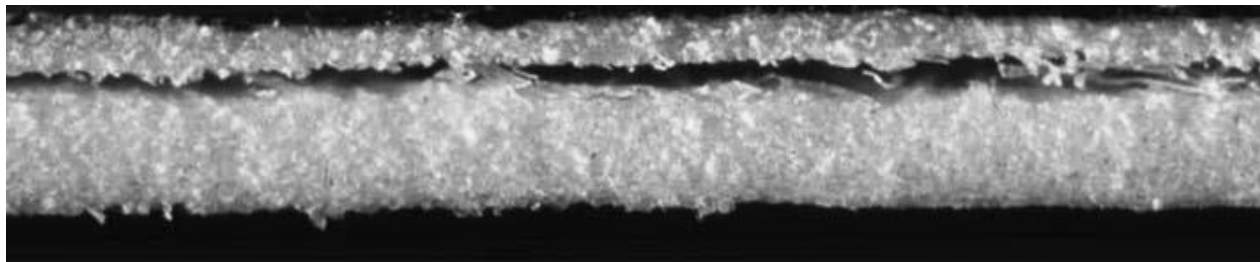
Primjer 4.

Papirnatu vreću za pakiranje različitih proizvoda: vreće trebaju biti stabilne i ne smiju pucati tijekom punjenja, transporta i krajnje upotrebe.



Primjer 5.

Prilikom određenih tiskarskih radnji, materijal je izložen velikim naprezanjima u smjeru debljine što može dovesti do raslojavanja, a to je nepoželjna pojava.



Hvala na pažnji



ginko

Daruvar, snimljeno 2019.

starost: skoro 250 godina, opseg: preko 7 metara