

STRUKTURNNE LASTNOSTI VLAKEN IN PAPIRJA

STRUCTURAL PROPERTIES OF FIBRES AND PAPER

Marjeta ČERNIČ¹

IZVLEČEK

Papir je ploščat, porozen material, sestavljen iz naključno porazdeljenih in med seboj prepletenih vlaken rastlinskega izvora. Vlaknine v proizvodnji papirja razvrščamo po izvoru, kemični sestavi, lastnostih in namenu uporabe. Les je danes najpomembnejša surovina za proizvodnjo celuloznih vlaken, pridobljenih s kemično, mehansko in termično obdelavo ali s kombinacijo le-teh. Morfologija celuloznih vlaken se nanaša na obliko, strukturo, površinske značilnosti in prečni prerez. Glede na namen in značilnosti papirja so vlaknom dodani pigmenti, polnila, klejiva in druga kemična pomožna sredstva. Mehanske, fizikalne in kemične lastnosti papirja so določene s kemično sestavo, strukturo, morfologijo in tehnološkimi postopki pridobivanja vlaken. Naloga papirničarja je, da celulozna vlakna v postopku priprave in mletja obdelava tako, da so sposobna tvoriti vodikove in medvlakenske vezi, in da z mešanjem vlaken različnega izvora in morfoloških lastnosti izdelava papir želene kakovosti. Izdelava papirja je kompleksen kemični in fizikalni proces. Lastnosti in uporabnost končnega izdelka – papirja je odvisna od uporabe osnovnih surovin in tehnološkega postopka izdelave in predelave.

Ključne besede: morfološke lastnosti vlaken in papirja, molekulska in nadmolekulska struktura vlaken in papirja, kemične vezi, fizikalno-kemične lastnosti papirja, merilne tehnike

ABSTRACT

Paper can be defined as a flat porous material composed of random stochastic networks of plant fibres. Cellulose fibres for paper production differ in raw material, chemical structure, properties and end use. Nowadays, wood is the most important raw material for the production of cellulose fibres, which are produced by chemical, mechanical and thermo-mechanical processes, or a combination of those processes. The fibre morphology includes shape, structure, surface characteristics and cross-section properties. Various agents are added to paper stock to enhance or to modify the bonding and coherence between fibres. The mechanical, physical and chemical properties of paper are determined by its chemical and physical structure, the morphology of fibres and the technological process of pulping. Paper production is a very complex chemical and physical process. By choosing a good cellulose pulp, papermaker can produce paper products of desired quality. Today, a wide range of products can be made from paper, which are used for very different purposes: communication, culture, education, art, health and safety, as well as storage and transport of all kinds of goods. In this way, it is almost impossible to imagine a life without paper. The properties and usefulness depend on basic raw materials, and technological conditions of production and converting.

Keywords: morphology of fibres and paper, molecular and supramolecular structure of fibres and paper, chemical bonds, physical and chemical properties of paper, measurement techniques

1 UVOD

Papir je ploščat, porozen material, sestavljen iz naključno porazdeljenih in med seboj prepletenih vlaken rastlinskega izvora. Je splet bolj ali manj čistih celuloznih vlaken, pridobljenih iz vlaken lesa ali enoletnih rastlin. Z razvojem kemijske in celulozne industrije so se za pridobivanje celuloznih vlaken razvijale vedno nove tehnologije. Danes je les najpomembnejša surovina za proizvodnjo celuloznih vlaken, pridobljenih s kemično, mehansko in termično obdelavo ali s kombinacijo le-teh.

Glede na namen in značilnosti papirja so vlakna med seboj povezana s kemičnimi vezmi. Naloga papirničarja je, da vlakna v postopku priprave in mletja obdelava tako, da so sposobna tvoriti vodikove in medvlakenske vezi, in da z mešanjem vlaken različnega izvora in morfoloških lastnosti izdelava papir želene kakovosti.

V papirju so vlakna med seboj povezana s kemičnimi vezmi. Naloga papirničarja je, da vlakna v postopku priprave in mletja obdelava tako, da so sposobna tvoriti vodikove in medvlakenske vezi, in da z mešanjem vlaken različnega izvora in morfoloških lastnosti izdelava papir želene kakovosti. Izdelava papirja je kompleksen kemični in fizikalni proces. Lastnosti in uporabnost končnega izdelka – papirja je odvisna od

uporabe osnovnih surovin in tehnološkega postopka izdelave in predelave [1]. Kakovost lesnih vlaken je odvisna od vrste in kakovosti lesa. Zaradi ustrezne sestave in dolžine celuloznih vlaken je najboljši les iglavcev, vendar se zaradi pomanjkanja in cene le-teh uporablja tudi les listavcev in vlakna enoletnih rastlin. Vedno bolj pomembna je tudi uporaba recikliranih vlaken različnega izvora. Znano je, da vsebuje list papirja velikosti formata A4 z maso 5 g povprečno 16×10^6 vlaken, ki so med seboj povezana s približno 16×10^7 vezmi [1, 2, 3].

Glede na surovinsko sestavo, proizvodni postopek in dodelavo ima papir zelo različne lastnosti. Osnovne značilnosti vseh papirjev so *higroskopnost, anizotropija in viskoelastičnost, nehomogenost in dvostranost*. Papir je *higroskopičen* material, njegove lastnosti se spremenijo s spremembami klimatskih razmer v okolju. Papir je *nehomogen material*, sestavljen iz homogenih sestavin, kot so vlaknine, polnila in zrakom napolnjene pore. Papir je *dvostran material*, in sicer predvsem zaradi

tehnološkega postopka izdelave. Papir je lahko *elastičen* kot trdna snov ali plastičen kot zelo viskozna tekočina, zato ima *viskoelastične lastnosti*. Ker ima v različnih smereh različne fizikalne lastnosti, je *anizotropen*, kar je posledica anizotropije posameznih vlaken in vzdolžne naravnosti vlaken v papirnem traku pri izdelavi na papirnem stroju [1, 2, 3, 4].

2 MORFOLOŠKA STRUKTURA VLAKEN IN PAPIRJA

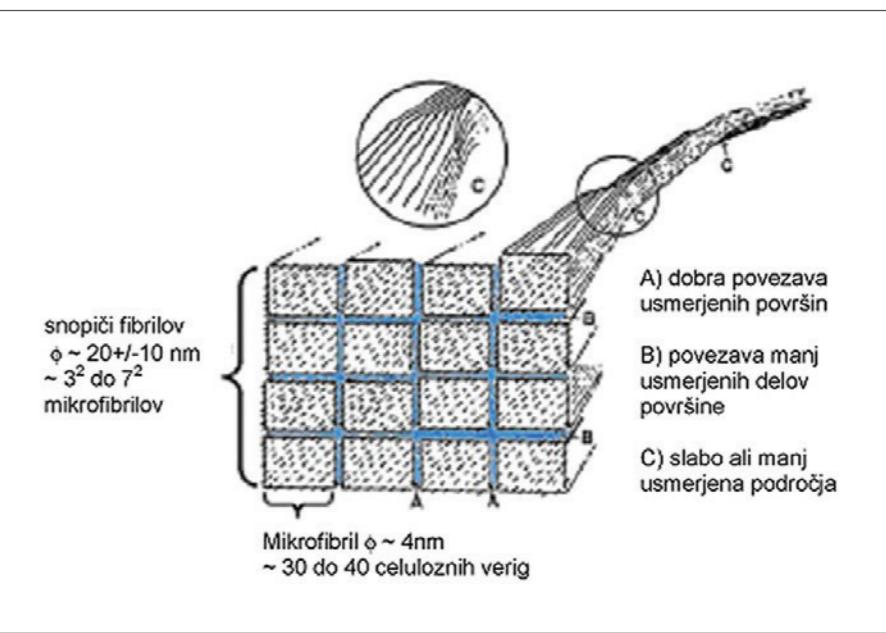
Papir je izjemno občutljiv in zapleten sistem zamreženja, ki ga opredeljujejo surovine za pripravo papirne snovi (vlakna, delci vlaken in polnil) in postopek izdelave na papirnem stroju. Najpomembnejša surovina so vlaknine, ki jih razvrščamo po izvoru, kemični sestavi, lastnosti in namenu uporabe. Morfologija vlaken se nanaša na obliko, strukturo in površinske značilnosti. Mehanske, fizikalne in kemične lastnosti papirja so določene s kemično sestavo, strukturo, morfologijo in tehnološkimi postopki pridobivanja vlaken [1, 3, 4, 5].

Rastlinska vlakna lesa in enoletnih rastlin nastanejo v naravi pri procesu fotosinteze. Celuloza, ki je v naravi najbolj razširjena organska spojina, predstavlja v rastlinah skeletno substanco, ki je sestavljena iz monosaharida β-D-glukoze, v katerega pri hidrolizi tudi razpade. Je naravni linearni polimer (polisaharid), sestavljen iz D-glukoznih enot. Iz β-glukoze nastane škrob, medtem ko iz β-glukozne enote celuloza. Ta se v lesu in enoletnih rastlinah ne nahaja v čistem stanju, ampak jo spremljajo predvsem lignin in strukturno podobne hemiceluloze, ki jih moramo v postopku pridobivanja celuloznih vlaknin odstraniti [1-4].

Naravna in kemična vlakna so po zgradbi polimeri, sestavljeni iz majhnih ponavljajočih se enot, monomerov. Primarna struktura polimerov je določena z vrsto in vrstnim redom monomerov. Polimeri v celuloznih vlaknih so organskega izvora, zato se kot osnova atoma pojavljata ogljik in vodik, lahko pa se pojavljajo še kisik, dušik, žveplo in nekateri halogeni elementi. V molekulah organskih spojin so atomi povezani z močnimi kovalentnimi vezmi, ki so primarne; med molekulami atome ali atomske skupine povezujejo šibke medmolekulske vezi, ki so sekundarne. Vezi se tvorijo med atomi ali atomskimi skupinami v isti molekuli (intramolekulske sekundarne vezi) ali med različnimi molekulami (intermolekulske sekundarne vezi). Medmolekulske reakcije vključujejo privlačno in odbojno delovanje znotraj makromolekule in med molekulami, ki so Van der Waalove, vodikove, ionske in kovalentne vezi. Vrsta in jakost medmolekulske reakcije je odvisna od kemične narave ponavljajoče se enote, kot prikazano v preglednici 1 [5, 6].

celuloze z dvema vrstama kemičnih vezi. Osnovna močna vez je *kovalentna vez*, ki povezuje molekule glukoze v celulozno verigo, medtem ko slabša ponazarja *vodikova vez*, ki je pomembna pri povezovanju celuloznih verig pri oblikovanju papirnega lista. V mehanizem vezave so vključene tudi Van der Waalove sile, ker pa je privlačnost med molekulami majhna, učinkujejo le na kratkih razdaljah. Verigo celuloznih molekul, ki sestoji iz 3000 do 5000 glukoznih enot in se oblikuje prek vodikovih vez, pri povezovanju v plasti prek Van der Waalovih sil imenujemo *mikrofibrili*. Geometrija kratkih vez C-H zmanjša razdaljo med plastmi,

prostorsko razporeditev in značaj sil medsebojnega učinkovanja strukturnih elementov, ki oblikujejo makroskopsko polimerno snov. Mehanske in druge fizikalne lastnosti polimerov so odvisne od molekulske strukture in se prenašajo na makroskopsko telo prek nadmolekulske organiziranosti. Že zgodnje raziskave orientiranih naravnih polimerov so pokazale predstavo o njihovi amorfno-kristalitni sestavi, ki vsebuje urejena (kristalitna) in neurejena (amorfna) področja. Elektronsko-mikroskopske raziskave naravne celuloze so odkrile njihovo mikrofibrilno naravo in omogočile pojasnitev nadmolekulske strukture celuloze [8, 1].



Slika 1: Shema polikristalitne strukture celulozne vlakna [7, Wathen, 2006].
Figure 1: Scheme of the polycrystalline structure of cellulose fibres

Preglednica 1: Razlika v energiji in velikosti kovalentne in medmolekulske vezi
Table 1: Differences in energy and dimensions between covalent and intermolecular bonding

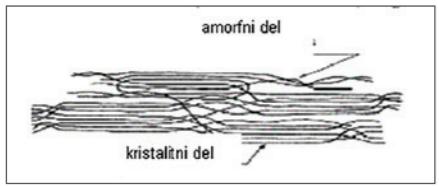
Vrsta vezi	Energija (KJmol-1)	Dolžina (nm)
kovalentna	300 - 500	0,15 (C – C, C – N, C – O)
		0,11 (C – H)
		0,135 (C = C)
vodikova	10 - 50	0,34
dipol - dipol	>10	0,4
Van der Waals	10	0,4

Za razumevanje lastnosti celuloznih vlaken in njihovega odziva pri različnih vplivih moramo poznavati strukturo na različnih ravneh. Strukturo na molekulski ravni pojmememo kot kemično sestavo makromolekule ali nанометrske strukture z dimenzijami, ki so manjše od 1 nm, o mikrofibrilni ali nadmolekulske strukturi govorimo pri dimenzijah okrog 10 nm, v območju okrog 100 nm pa se nadmolekulska struktura zliva z mikrotopografijo vlakna pri dimenzijah okoli 1000 nm (optični mikroskop). Pojem strukture obsega mikrotopografijo površine in videz vlakna (reže, brazde, pore) in jo imenujemo makromorfologija ali makromorfološka struktura vlakna (videz, površina, prerez). Neovdvisno od tehnike merjenja je najmanjši vlaknu podoben del, mikrofibril. [8].

Mikrofibrili se združujejo v snopičaste morfološke strukture. Združevanje poteka s silami privlaka med ploskvami sosednjih fibrilov, predvsem z vodikovimi vezmi, ki uredijo kristalite sosednjih fibrilov podobno kot okolica. Pojav združevanja je odvisen od mehanizma sočasnega nastajanja mikrofibril pri rasti celuloznih vlaknen. V preseku mikrofibrila je več sto makromolekul in prav

tako makrofibril sestavlja več sto mikrofibrilov. Mikrofibril je osnovni morfološki građnik nadmolekulske strukture celuloznih vlaknotvornih polimerov s tremi osnovnimi značilnostmi, ki ponazarjajo geometrijo, dvofaznost in anizotropijo.

Rast celuloznega vlakna je povezana s počasnim, vendar neprekinjenim sestavljanjem gradnikov na nadmolekulske ravni. V naravnih celuloznih vlaknih obstaja neprekinjen prehod med skrajnima oblikama, urejeno in neurejeno strukturo. Združeni mikrofibrili tvorijo fibrilno strukturo nizke entropije, ker se združujejo, ko so še urejeni in preden dosežejo visoko entropijo, ki se kaže v večji ali manjši neurejenosti. Urejenost molekul označujemo s pojmom kristalinost, ki ponazarja delež kristalitne oblike glede na celotno vlakno [slika 2].

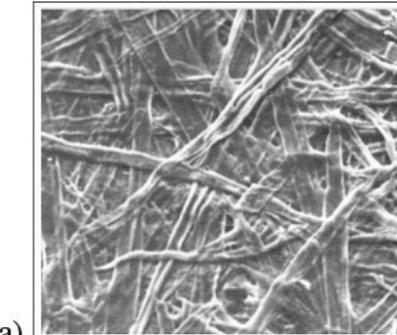


Slika 2: Shematični prikaz dvofazne molekulske urejenosti znotraj mikrofibrila celuloze
Figure 2: Schematic presentation of two-phase molecular orientations within the cellulose microfibrils

Poenostavitev se uporablja v strukturnih modelih, ki so prikaz kvantitativnih rezultatov strukturnih preiskav. Za opazovanje so primerne raznolike fizikalne metode, kot so TEM, SEM ali presevna rastrska elektronska mikroskopija (TSEM). Popolnejša opredelitev kristalitne oblike snovi je mogoča predvsem z rentgenskimi metodami. S širokokotnim rentgenskim sipanjem (WAXS) so možne raziskave nanometrske strukture, z ozkokotnim rentgenskim sipanjem (SAXS, SALS) pa raziskave mikrofibrilne in nadmolekulske strukture. Amorfno obliko polimerov karakterizirajo širokopasovna jedrska magnetna resonanca (JMR), polarizirana fluorescencija in dinamična mehanska spektroskopija [8, 11].

Papir je naključna mrežna povezava celuloznih vlaken, kot je prikazano na sliki 3. Če je dolžina vlaken bistveno večja od debeline papirnega lista, poteka zamrženje v ravnini dvodimenzionalno, zato je dvodimenzionalna struktura značilna za vse lastnosti papirja in je pomembna tudi za tridimenzionalno porozno strukturo [10, 11].

V enostavni dvodimenzionalni strukturi so vlakna linearna in konstantne dolžine, medtem ko je tridimenzionalna porozna struktura odvisna od debeline in sposobnosti preoblikovanja vlaken. V dvodimenzionalni strukturi so pore izključene, kar vpliva na neprosojnost (opacitet) papirja, voluminoznost in togo strukturo,



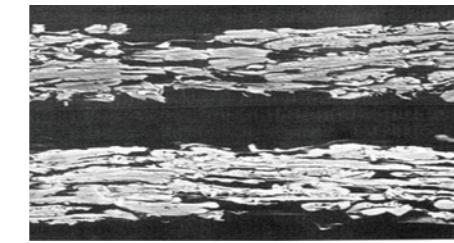
Slika 3: a) mikroskopski posnetek površja papirja velikosti 1 mm², b) dvodimenzionalna mreža prepletenih celuloznih vlaken, ki izključuje proste konci vlaken
Figure 3: a) microscopic image of 1 mm² of paper surface, b) two-dimensional random cellulose fibre network approximation excluding free fibre ends

3 STRUKTURNE LASTNOSTI PAPIRJA

Papir je izjemno občutljiv in zapleten sistem zamreženja, ki ga opredeljujejo surovine za pripravo papirne snovi (vlakna, delci vlaknen in polnil) in postopek izdelave na papirnem stroju. Vlaknske surovine, ki se v največji meri uporabljajo v proizvodnji papirja, kartona in lepenke, imenujemo primarne vlaknine. Vse vrste odpadnega papirja, ki se večkrat ponovno vračajo v postopek izdelave papirja, kartona in lepenke, tudi postopek recikliranja, imenujemo sekundarne vlaknine. Papirna industrija danes uporablja vlakna, ki jih pridobiva iz lesa in enoletnih rastlin. Les je naraven kompozitni material in fizi-

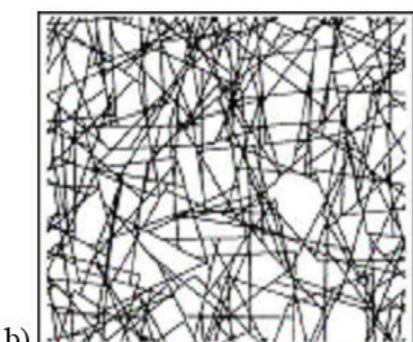
kalno-kemični kompleks celuloze, lignina, hemiceluloz in ekstraktivnih snovi. Vlakna v rastlinah in lesu niso homogena, ločijo se po strukturi in funkciji. S predelavo lesa in enoletnih rastlin po mehanskem, termomehanskem in kemičnem postopku dobimo različne vrste celuloznih vlaken, ki se uporabljajo za izdelavo različnih vrst papirja. Lesna vlakna vsebujejo okrog 40 do 50 % celuloze, 20 do 30 % lignina, 25 do 35 % hemiceluloz in 2 do 8 % ekstraktivnih snovi [4, 5].

Morfološke lastnosti celuloznih vlaken so zelo pomembne. Cilj papirničarja je, da pripravi vlaknine tako, da tvorijo čim večjo vezno površino med vlakni. Za medvlakensko povezavo je potrebna minimalna dolžina vlaken, ki je sorazmerna z utržno jakostjo papirja. Debelejša vlakna so primerna za voluminozen, absorptiven papir z nizko razpočno in natezno trdnostjo, vendar visoko raztržno odpornostjo. Zaradi fibrilne strukture celuloza slabo nabreka z vodo, zato je povezanost med vlakni slaba. Hemiceluloze zaradi nizke SP dobro navzemajo vodo in nabrekajo in so zato pomemben dejavnik pri oblikovanju vez med vlakni. Jakost medvlakenskih vez je odvisna od površinske kemije vlakna, vendar le na ravni nadmolekulske in mikroskopske strukture. Lastnosti mehanskih povezav med vlakni in delci vlaknen (fine snovi) so odvisne od tehničnega postopku izdelave papirja [1, 9, 10, 11].



Slika 4: Prečni prerez papirnega lista gramature 60 g/m² – vsebuje mesta z višjo in nižjo gramaturo na zgornji in spodnji strani papirja
Figure 4: Cross-section of a 60-g/m²-hand-sheet comparing regions of low and high basis weight (top and bottom)

Še danes z razpoložljivimi tehnikami merjenja ne moremo natančno določiti tridimenzionalne strukture (3D) papirja [9, 10, 11]. Med boljšimi je tehnika določanja 3D-strukture papirja z mikromagnetografijo faznega kontrasta rentgenskih žarkov s slikovno analizo v kombinaciji z metodami modeliranja strukture papirja. Za karakterizacijo se uporablajo številne mikroskopske metode, kot so: SEM (scanning electron microscopy),



Slika 5: a) mikroskopski posnetek površja papirja velikosti 1 mm², b) dvodimenzionalna mreža prepletenih celuloznih vlaken, ki izključuje proste konci vlaken
Figure 5: a) microscopic image of 1 mm² of paper surface, b) two-dimensional random cellulose fibre network approximation excluding free fibre ends

porazdelitev por pa opredeljuje pretok tekočine skozi list papirja [10, 11].

Uporaben koncept za vrednotenje na ključnega dvodimenzionalnega sistema je nastanek plasti celuloznih vlaken, ki določa lastnosti dvodimenzionalne mreže, če so lastnosti vlaken nespremenjene, medtem ko število vlakninskih plasti izmerimo v prečnem prerezu papirnega lista. Povezana površina vlaken v plasti glede na celotno površino vlaken je relativna povezana površina (RPP). V tridimenzionalnem sistemu zamreženja je po večanje RPP pri naraščajoči osnovni masi omejeno s številom por. Pore neposredno opredeljujejo gostoto papirja in optične lastnosti, posredno prek RPP pa mehanske lastnosti in dimenzionalno stabilnost. Na stopnjo povezave vplivata organizacija mrežne povezave in sposobnost upogibanja vlaken, ki skupaj določata lastnosti papirja v Z-smeri. Na sliki 4 je prikazan primer porazdelitve por v papirnem listu v Z-smeri [9-11].

EDS (energy disperse x-ray spectroscopy), BSE (back scattering electron), SE (secondary electron image) in CLMS (confocal laser scanning microscopy) [8, 9-11].

4 ZAKLJUČEK – PAPIR IN PRIHODNOST

Papir ima veliko konkurenco v drugih materialih, predvsem na področju izdelave embalaže, ravno tako v računalniški opremi in zlasti v medijih, vendar ima pred njimi tudi prednosti. Papir je izdelan iz obnovljivih surovin in ga je mogoče po uporabi reciklirati. Postopki recikliranja različnih vrst papirja so dobro razviti, saj se danes v evropskem prostoru uporablja za proizvodnjo novih vrst papirja že več kot 70 odstotkov recikliranih vlaken. V razvitih deželah se zavedajo pomena tradicionalne industrije izdelave vlaknin in papirja, zato vlagajo velika sredstva za raziskave in razvoj na področju papirništva in interdisciplinarnih področij. V prihodnosti bo konkurenca med proizvodovi potekala predvsem na osnovi kakovosti, izboljšanju ekoloških vplivov in znižanju porabe energije [1].

Na vsak proizvod iz papirja je treba gledati celostno, to je stalno zasledovati kakovost surovin, tehničke razmere izdelave in vpliv končnega izdelka na okolje. »Eco-label« je evropski znak za kakovost okolja in je namenjen izdelkom splošne uporabnosti, med katere so vključeni tudi izdelki iz tissue-papirja za