

Nanotechnológia alkalmazása a papíriparban¹

Csóka Levente², Grozdits György³, Lvov, Yuri³

Bevezetés

A folyamatosan változó papíriparnak fokozottan meg kell felelnie az egyre magasabb minőségi elvárásoknak, termékei és technológiája tekintetében. Így a fejlesztési területek közül a legnagyobb erősödés a design, a reklám, csomagolás-technológia, valamint a késztermék minősége területén jelentkezik. Ebből kifolyólag a rostosítás, a kémiai eljárások, a felületkezelés és újrahaznosítás kulcsfontosságúnak mondható a végtermék minőségének tekintetében, amely eljárások javíthatók a nanotechnológia alkalmazásával.

Az elmúlt években a nyomtatott sajtó, újság és magazin piaca az USA-ban elkezdett zsugorodni az elektronikus média térhódításának hatása miatt. [1] Ezzel szemben Európában enyhe növekedés figyelhető meg a keleti országok felzárkózásának és piactermelő lehetőségének következtében. Az írónyomó papírok, csomagolópapírok, hirdetési és reklámpapírok piaca viszont jelentős mértékben erősödött az elmúlt években. A piaci részesedés kedvezőtlen és részben kedvező változása szükségessé teszi a hagyományos-tól eltérő technológiák alkalmazását, amelyekkel a papír többfunkciós, versenyképes jellegét erősíthetjük. Az újgenerációs digitális nyomdaiparnak egységesebb papírszerkezetre és simább hordozófelületre van szüksége, amit a nanotechnológiával módosított rosttulajdonságokkal érhetünk el. Másodsorban egyre fontosabb gazdasági kérdés és szükségesség a különböző papíripari termékek újrahaznosítása. Az újrahaznosítás jelenti a gyártási kihívásokat és a versenyképességet a papíriparban, amelyet részben megoldottak a

különböző töltő- és enyvezőanyagokkal, illetve enzimatikus technológiai alkalmazásokkal, de a nanotechnológia új lehetőségeket teremt ezen a téren is.

A munka célja

A következőkben összefoglalt munkával szeretnénk hozzáadni ehhez a mindenki által jól ismert és legfőképpen használt termékhez, a papírhoz, olyan új ismereteket, amelyek a nanoméreték tartományába kalauzolják el az olvasót. Továbbá a dolgozat azon kutatási eredményeket, erőfeszítéseket és törekvéseket összegzi, amelyek egy lehetséges energia- és költségkímélő nanotechnológias módszert vázolnak fel a rost- és papíripar számára a versenyképesség növelése érdekében. Az előnyünk más nanotechnológias kutatásokkal szemben, hogy ezt a módszert a különböző erdészeti termékek – tehát megújuló erőforrások – minőségének javítására fordítjuk, nanokompozitok fejlesztésére és az újrahaznosítás segítése érdekében.

Előzmények, nanotechnológia a papíriparban

A nanométeres mérettartomány⁴ az atomok és molekulák birodalma. A nanométeres méretskála megfelel a hajszálvastagság százazred részének, de ezerszer kisebb még a baktériumok méreténél is. Ha atomokból építkezünk, olcsó technológiához jutunk, hiszen a nyersanyagforrások atomi szinten kimeríthetetlenek. Ha irányított módon alulról rakunk össze mindent, akkor nem keletkezik melléktermék, azaz rendkívül környezetkímélő technológiához jutunk. [2]

A nanoszerkezeteket olyan nanoanyagokból készítik, amelyeknek mechanikai, optikai, elektronikai stb. tulajdonságait atomi méretű szerkezetük szabja meg. A nanoelektronika, a mikroelektronika utódja, a molekuláris nanotechnológia legfontosabb területe lesz. A komplex nanoszerkezetek

¹Elhangzott az MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának 2006. november 30-iki ülésén a BME Műanyag- és Gumiipari Tanszékén.

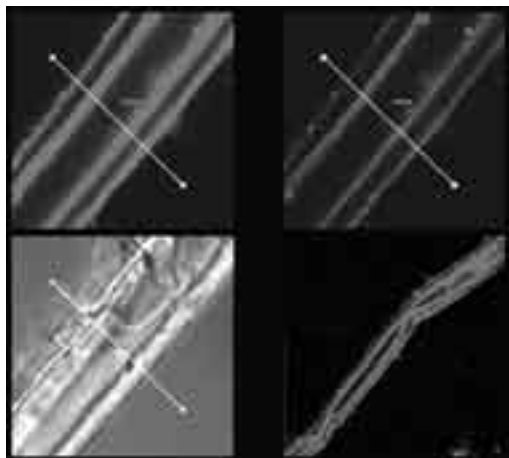
²Nyugat-Magyarországi Egyetem, Faipari Mérnöki Kar, Sopron

³Nano Pulp and Paper Company, Ruston, LA, USA

⁴1 nanométer = 10⁻⁹ méter

összeszerelését molekuláris gépek végzik majd, amelyek képesek szabályozott mozgatásra molekuláris méretekben. Ennél a technológiánál egyre nagyobb szerepet kap az önszerveződés, amit a papíriparban is hasznosítani tudunk. [3]

Az elmúlt évtizedben kifejlesztették az elektrosztatikus rétegeképzéses módszer gyakorlati megvalósítását, amely során nanorészecske vékonyságú filmet képeznek a nanorészecske méreteihez képest nagy felületeken és mikrorészecskéken [4-6]. A rétegeképzéses nanotechnológia (layer-by-layer LbL) vált leginkább alkalmazhatóvá a papíripar különböző területein [4,7-9]. Az LbL technika lényege, hogy az adszorpciós folyamatban először polikation oldatot adagolunk a rostpéphez. A felületi telítődés után zárt, monorétegű polimer film képződik – körülbelül 2 nm vastagságban – amely megakadályozza további pozitív ion adszorpcióját, és az oldattal azonos töltése lévén, a részecskék, rostok önmaguktól szétválhatnak szabad polikation egységekre. Mivel minden adszorpciós lépést nagy koncentrációjú polielektrolit oldatban hajtjuk végre, nagyszámú ioncsoport exponátlan



1. ábra. Hosszirányban elvágott fenyőrost fluoreszkáló (PAH-FITC/PSS-RITC)₃ bevonattal (PSS – nátrium poli(sztirén szulfonát) MW = 500 kDa, PAH- poli(allilamin) MW = 70 kDa), amelyen jól látható, hogy a polimerképződés a sejtfalon belül is kialakult. A sejttüregbe a sejtfalon található gödörkéken keresztül jut be a nanovegyület. A rost átlagos átmérője 24 μm a nagyított képeken, a kicsinyített képen látható rost hosszúsága 340 μm. (fotó: Zhiguo Zheng)

marad. A rostokat ezután leszűrjük, mossuk és egy olyan oldatba merítjük, amely ellentétes töltésű polielektrolitot, polianion tartalmaz. Egy újabb réteg adszorbeálódik és kialakul újra a felület eredeti töltése. A lépések ismétlődésével a rétegek egymásra épülésével pontos filmvastagságokat vihetünk fel a felületre. A többlépcsős adszorpció eredménye olyan rendezett filmréteg képződése, melynek vastagsága 5-500 nm-ig változhat a kívánt összeállításnak megfelelően (molekuláris építkezés).

Laser confocal mikroszkópos felvételek igazolják, hogy a hossz tengellyel párhuzamosan elvágott rostok belső felületén is adszorbeálódik monorétegben a különböző polielektrolit (1. ábra).

Anyagok és módszerek

Kutatásunk során – a Nyugat-Magyarországi Egyetem, Faipari Mérnöki Kar és a Nano Pulp and Paper Company, Ruston, LA, USA közreműködésével – rétegeképzéses adszorpciót hajtottunk végre lúgosan feltárt búzaszalma rostokon (*triticum aestivum*). A pép egyik részét 20 percig őrltük ultrahanggal, másik részét öröletlenül kezeltük váltakozó töltésű polimerekkel. A feltárás hozama 55%-os volt, a lignintartalom 5.4%. Az ultrahangos őrléssel további 23%-os ligninmentesítést sikerült egyidejűleg az őrléssel elérni. A réteghatásokat a módosított tulajdonságú rostokon szisztematikus mérésekkel elemeztük. A kísérlet során sikerült ultravékony, molekula vastagságú bevonatot képezni a rostokon. A rétegek vastagsága 5-50 nm között váltakozott, létrehozva ezzel pozitív és negatív töltésű rostokat. Lapképzés során a különböző töltésű rostokból különböző arányú keverékeket képeztünk.

A kutatás során számításba vett polimerek listája a következő volt:

- polikationok:
 - elágazó poli(etilénimin) – PEI
 - lineáris poli(dimetil-diallil-ammonium-klorid) – PDDA

- poli(allilamin-hidroklorid) – PAH
- citozán

– polianionok:

- lineáris nátrium poli(sztirdszulfonát) – PSS
- poli-akrilsav – PAA
- dextrán-szulfát
- zselatin B
- karboximetil-cellulóz – CMC
- keményítő

Nanobevonatú rostok elkészítése: a fent említett polielektrolitok közül kettőt választottunk ki a kutatáshoz: 1) negatív töltésű PSS (3 réteg) és 2) pozitív töltésű PAH (4 réteg) oldatot változtatva adszorbeáltunk a rostok felületére, standard LbL eljárást követve, mindegyik oldatból monoréteget képezve a felületen. Az adszorpciót követően szűrővel távolítottuk el a polimer oldatot a rostokról, majd mértük a zéta-potenciál értékét. A polielektrolit oldat koncentrációja 1-4 mg/ml volt, a kezelési idő 20 perc, a pH=6.5 (0.5 n NaCl oldattal beállítva).

Lapképzés: A próbapapok (200g/m²) a US-FS Laboratories at Pineville, Louisiana intézetben készültek, mechanikai vizsgálatait a Smurfit-Stone Paper Mill, Hodge, Louisiana üzemben végezték a TAPPI szabványnak megfelelően.

A kezelt rostokból különböző arányú keverékeket készítettünk, majd lapképzés után mértük a szilárdsági jellemzőket. A kísérleti elrendezést az **1. táblázat** tartalmazza:

Próbalap	Rostösszetétel
1	100% UU
2	10% TU(3.0)+ 90% UU
3	20% TU(3.0)+ 80% UU
4	30% TU(3.0)+ 70% UU
5	40% TU(3.0)+ 60% UU
6	50% TU(3.0)+50% TU(4)
7	50% TU(3.0)+50% TU(4)
8	100% US
9	10% TS(3.0)+ 90% US
10	20% TS(3.0)+ 80% US
11	30% TS(3.0)+ 70% US
12	40% TS(3.0)+ 60% US

1. táblázat. Próbalapok kísérleti elrendezése. UU-öröletlen, polielektrolittal nem kezelt rostminta, TU-öröletlen, polielektrolittal kezelt rostminta, US-örölt, polielektrolittal nem kezelt rostminta, TS-örölt, polielektrolittal kezelt rostminta. A számok a bevonatok számát jelentik.

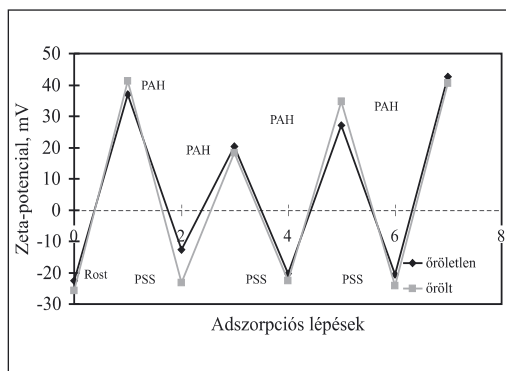
Technikai cél

A kísérlet technikai célkitűzése az volt, hogy az ultrahanggal örölt búzaszalma rostok és a szekunderrostok gyakorlati hasznosíthatóságát vizsgáljuk, nanotechnológiás LbL módosítás után.

- a kutatás során tanulmányoztuk az ultrahangos őrlés hatásait a rostok polielektrolitos bevonata tekintetében
- megfigyeltük a bevont rostok rendeződését a lapképzés során
- értékeltük az ipari alkalmazhatóság lehetőségét. (A búzaszalmának alapvetően rövidebb rostjai vannak, mint pl. a fenyőnek és lombos fáknek. Mivel az ultrahangos őrlés során törmelékrostok is képződtek, párhuzamot vonhatunk a papírok újrahasonosításának problémájával)
- vizsgáltuk nano-agyagásvány bevonat hatását a szekunderrostokból készült lapok mechanikai tulajdonságaira.

Eredmények szalmacellulózzal

Az **2. ábra** szabályos ξ -potenciál változását mutatja a polimerekkel kezelt búzaszalma rostoknak. A kiindulási, kezeletlen állapotnak -22.5 mV kezdő érték felel meg öröletlen és -25.7 mV örölt rostok esetén. Az első kationos PAH kezelés hatására 37 mV-ra megy fel öröletlen rostok esetében és 41.3 mV-ra örölt rostok esetében. A különbségből



2. ábra. Örölt és öröletlen szalmacellulózzal rostok LbL kezelése PAH/PSS polimer adszorpcióval, pH=6.5 (gyakorlati tapasztalat alapján a ξ -potenciál hibaértéke ± 2 mV)

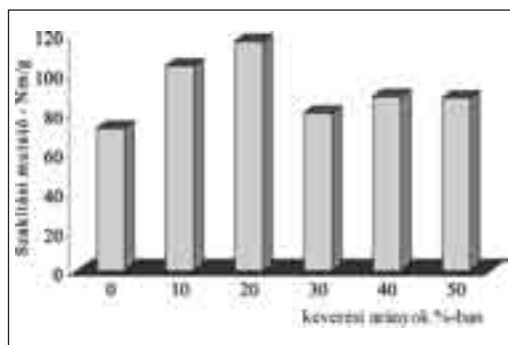
látható, hogy az őrlés hatására növekszik a fibrillálódás, aminek köszönhetően megnövekszik a rostok felülete, így a kationmegkötés is növekszik. Ezt követően a következő anionos PSS kezelés hatására a zéta-potenciál vissza-süllyed (-12.8 mV öröletlen és -23.4 mV örölt rostok esetén). További PAH/PSS lerakódás hatására szabályszerű ξ -potenciál-váltakozás figyelhető meg. 2-3 szekvenciális polielektrolit kezelés után a ξ -potenciál állandósul, függetlenül a kiindulási állapottól és a rostok kezelési technikájától.

Az LbL eljárás lignocellulóz rostokon lehetővé tette, hogy ellenőrzött módosítást hajthassunk végre az egyedi rostok felületén. A próbalapokat különböző töltésű polimerekkel bevont rostok összekeverésével készítettük el. A szakítói vizsgálat eredményeit a **3. ábra** szemlélteti. A kezeletlen és öröletlen rostokból készült kontroll próbalapnak 72.5 ± 0.2 Nm/g a szakítási mutatója, 17° SR fokon. A tisztán ultrahangos őrléssel előállított próbalap szakítási mutatója 120.9 ± 0.2 Nm/g, 45° SR fokon. Az ultrahangos kezelés 20 percig tartott, 20 kHz-es besugárzás mellett. A szakítási mutató értékét 67%-kal sikerült megnövelni ezzel az eljárással. Az 50% öröletlen és 50%-ban öröletlen, polikation bevont rostokból készült lapnak a szakítási mutató értéke 72.6 ± 0.2 Nm/g, nem változott a tisztán öröletlen próbaphoz viszonyítva. A legnagyobb változás a 80% öröletlen és 20% polimer adszorpciós rostok összekeveréséből

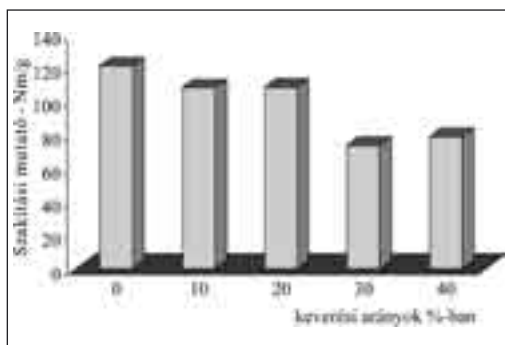
adódott. Ez a változás 60.5%-os erősödést hozott az összekeverés után, ami megközelíti az ultrahangos őrléssel kezelt rostokból készült próbalap szakítási mutatójának változását.

Az eredmények jól szemléltetik, hogy ha az eredetileg negatív töltésű rostokat pozitív bevontatú rostokkal keverjük össze, ez a rostrost kötések erősödéséhez vezet. Ha 30%-ot, vagy annál több polimer bevontatú rostot adunk a kezeletlen frakcióhoz, a szakítási mutató értéke hirtelen lecsökken. Egyrészt a kationos polimeres kezelés hatására megnövekedik a lapokban kialakult kötések száma, de mivel a polielektrolitok kémiai potenciálja kisebb, mint a hidrogénhid kötéseké, ezért már gyengítő hatásként is jelentkezhet, nagyarányú adagolása esetén.

A következő **4. ábra** mutatja be azon eredményeket, amelyek az ultrahanggal örölt és polimer bevontatú ellátott rostfrakciók összekeveréséből következnek. Az őrléssel fibrillált rostokhoz bármilyen mennyiségű LbL kezelt rostot adagolunk, a szakítási mutató értéke csökken. Mivel a hidrogénhid kötési energiája nagyobb (5 kcal/mól), mint az elektrosztatikus kötésé (1-2 kcal/mól), ezért ez magyarázat lehet, hogy a pozitív bevontatú rostokkal miért nem tudunk olyan mértékű szilárdság növekedést elérni, mint az öröletlen rostok esetében. Az eredmények azt is alátámasztják, hogy a rostok felületi tulajdonságai meghatározó jellegűek a kötések kialakításában.



3. ábra. Öröletlen, LbL kezelésű és kezeletlen szalmacellulóz rostok különböző arányú keverésével készült próbalapok szakítóvizsgálatának eredményei (TAPPI T494-014-88 szabvány alapján)



4. ábra. Ultrahanggal örölt, LbL kezelésű és kezeletlen szalmacellulóz rostok különböző arányú keverésével készült próbalapok szakítóvizsgálatának eredményei (TAPPI T494-014-88 szabvány alapján)

Szekunderrostok agyagásvány bevonattal

A különböző agyagásvány bevonatokkal megnövelhetjük a papírlap fehérségét (4% ISO) és porozitását, míg a szilárdsági értékek részben szinten tarthatók, részben csökkennek.

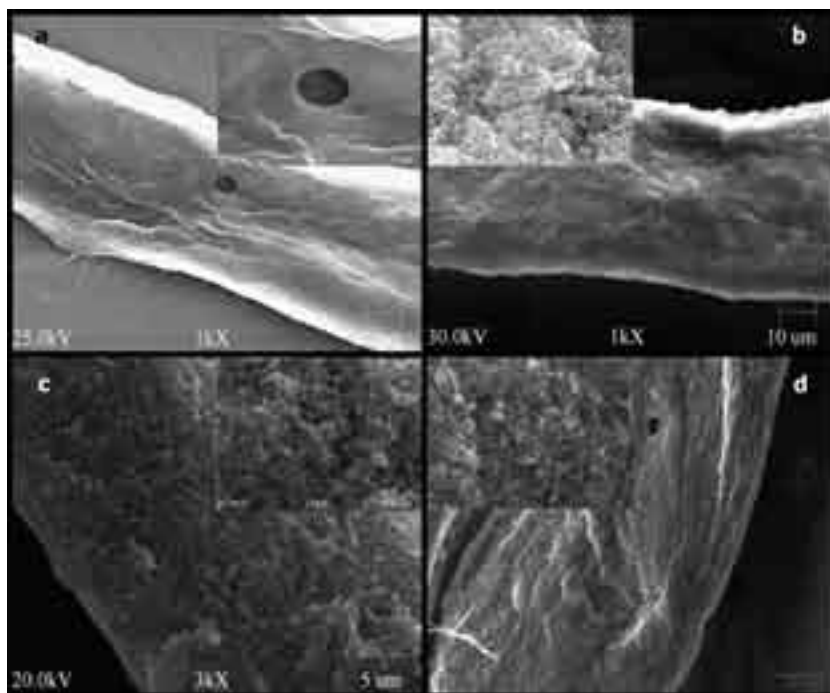
A rostfelületen megkötött nanorészecskék tömegét a Sauerbrey egyenlet alapján számíthatjuk [4]. SiO₂/PDDA 2 rétegű borítás esetén 0.0053 g és halloyzit/PDDA 2 rétegű borítás esetén 0.0058 g mennyiség száraz rostokra számolva. Így a becsült nanoanyag mennyisége 1-4 réteg borítás esetén 0.5-2.0 tömegszázaléknak felel meg. A SiO₂ és halloyzit kezeléssel készült szekunderrostokból készült próbalapok szakítási mutató értéke (12–15 Nm/g) kétszer kisebb, mint a TiO₂ kezeléssel készült próbalapoké (30 Nm/g 2 réteg borítás esetén, amely szilárdsági mutató értéke megegyezett a kontroll próbalap szilárdsági mutató értékével). A repesztő és tépő szilárdság értékei hasonlóan alakulnak a szakítási szilárdság változásához.

A porozitás vizsgálatához adott felületen 100 cm³ levegő átáramoltatásához szükséges időt mérték. SiO₂ esetén 25-28%-kal, halloyzit esetén 30-50%-kal növekedett a porozitás, míg TiO₂ esetén csak 14-15%-kal növekedett meg [10].

Az **5. ábra** agyagásvány-bevonatú fenyőrostok képeit mutatja be példaként.

Összegzés

Az utóbbi évtizedben jelentősen felértékelődött környezetvédelmi szempontok és ipari technológiák összefüggő fejlesztési lehetőségét kínálja a nanotechnológia rostipari alkalmazása. A papírgyártás nyersanyaga természeti kincseink közé tartozik. Rajtunk is múlik, hogyan tudjuk felhasználni és újrahasznosítani. A dolgozatban leírt eredmények azt mutatják, hogy a laboratóriumi körülmények között készült próbalapok szilárdsági értékét a bemutatott LbL



5. ábra. Pászttázó elektronmikroszkópos felvételek: (a) kezeletlen fenyőrost egyszerű gödörkével (b) rost 4 rétegű SiO₂ bevonattal (c) halloyzit nanocsövekkel és (d) TiO₂ nanorészecskékkel. A belső nagyított képek mutatják a borítás jellegét 500 nm arányban (fotó: Yuri Lvov)

módszerrel több mint 60%-ban sikerült erősíteni. E mellett a porozitás 25-50%-kal növelhető ásványi nanoörlemények alkalmazása esetén [11]. A szilárdsági és minőségi erősödést újrahasznosított papírok esetén is meg lehet valósítani. Az ultravékony bevonat – nanoréteg – kialakításához nagyon kevés anyagra van szükség, összehasonlítva más, mikroréteg-képző anyagokkal. A mikroszkópos tanulmányozások alátámasztják, hogy a töredezett, rövid rostok kevésbé alkotnak kolloidikus komplexeket vizes oldatban, ezért a szitán egységesebb eloszlású és az elektrosztatikus kötés hatására zártabb szerkezetű papír készíthető, továbbá a papírgép sebességét növelni lehet. Papírlapok nedves szilárdsága 30%-kal növelhető kationos poli(amidamin) epiklórhidrin (1-klór-2,3 epoxi-propán: C_3H_5ClO) és karboximetil-cellulóz interpolielektrolit komplexszel [12-15]. Más kutatók munkáikban [15,16] beszámolnak olyan eredményekről, melyekben papíripari rostokat kevernek össze mágneses nanorészecskékkel, amit azután kationos poli(etilénimin)-nel kezelnek, hogy a rostok felületén található gödörkéket bezárják, ezzel akadályozva meg, hogy a sejtüregből kimosódjon a mágneses nanorészecske.

Irodalom

- [1] Grozdits, G., Gibson, M. D., Forest Products Society, 58th Annual Meeting, pp.8-15, 2004. and ArkLaTex Area Pulp and Paper Mill Production and Product Survey. Nano Pulp and Paper Company Mill Survey, 2005
- [2] Vonderviszt F., Beszélő, 2005 október. 10 (10) „Bio-nanotechnológia”
- [3] Egyed László (Szerk), Magyar Virtuális Enciklopédia, © 2003 MTA
- [4] Lvov, Y., Decher, G., Möhwald, H., Langmuir, 9 481-486, 1993, “Assembly, structural characterization and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of polyvinylsulfate and polyallylamine”
- [5] Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I., Kunitake, T., J. Am. Chem. Soc., 117 6117-6122, 1995, “Assembly of multicomponent protein films

by means of electrostatic layer-by-layer adsorption”

- [6] Caruso, F., Caruso, R., Möhwald, H., Science, 282 1111-1114, 1998, “Fabrication of hollow, spherical silica and composite shells via electrostatic self-assembly of nanocomposite multilayers on decomposable colloidal templates”.
- [7] Paper Nanotechnology Workshop proceedings, Washington DC, Web-page of USDA/TAPPI (2004)
- [8] Zheng, Z., Lu, Z., Grozdits, G., Shutava, T., McDonalds, J., Lvov, Y., Polym. Mater. Sci. Eng. 96 97 (2005)
- [9] Decher, G., Science 27 1232 (1997) “Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites”
- [10] Lvov, Y., Grozdits, G., Eadula, S., Zonghuan, L., Layer-by-layer nanocoating of mill broken fibers for improved paper NPPR-06 tanulmány
- [11] Lvov, Y., Grozdits, G., Lu, Z., Agarwal M., Layer-by-Layer Nanocoating on Lignocellulose Fibers: Conductive Polymers and Nanoparticles, TAPPI April 2006
- [12] Aksberg, A., Ödberg, L., Nordic Pulp Paper Res. J. 5 168 (1990)
- [13] Gernandt, R., Wågberg, L., Gardlund, L., Dautzenberg, H., Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres I. Preparation and characterisation of complexes for dry and wet strength improvement of paper. Colloids Surfaces A 213, 15 (2003)
- [14] Gardlund, L., Wågberg, L., Gernandt, R., Polyelectrolyte complexes for surface modification of wood fibres II. Influence of complexes on wet and dry strength of paper. Colloids Surfaces A 218, 137 (2003)
- [15] Zakaria, S., Ong, B., van de Ven, T., Lumen loading magnetic paper II: mechanism and kinetics. Colloids Surfaces A 251, 31 (2004)
- [16] Zakaria, S., Ong, B., Ahmad, S., Abdullah, M., Yamauchi, T., Preparation of lumen-loaded kenaf pulp with magnetite (Fe_3O_4). Mater. Chem Phys. 89 216 (2005)