

Przełom w produkcji papierów graficznych i opakowaniowych

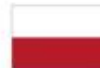
*prezentacja wyników prac B+R prowadzonych w ramach projektów POIR.01.01.01-00-0272/19 i
POIR.01.01.01-00-0045/20*

*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Katedra Fizykochemii Nanomateriałów,
al. Piastów. 45, 70-311 Szczecin*

Arctic Paper Kostrzyn SA, ul. Fabryczna 1, 66-470, Kostrzyn nad Odrą



Fundusze Europejskie
dla Nowoczesnej Gospodarki



Rzeczpospolita
Polska

Dofinansowane przez
Unię Europejską



NCBR
Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

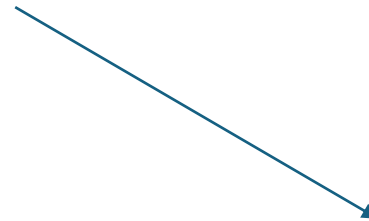
POIR.01.01.01-00-0045/20

Badanie właściwości barierowych materiałów papierowych pokrytych powłokami polimerowymi sfunkcjonalizowanymi tlenkiem cynku oraz badanie biodegradowalności materiałów papierowych pokrytych powłoką polimerową o ulepszonych właściwościach barierowych,

POIR.01.01.01-00-0272/19

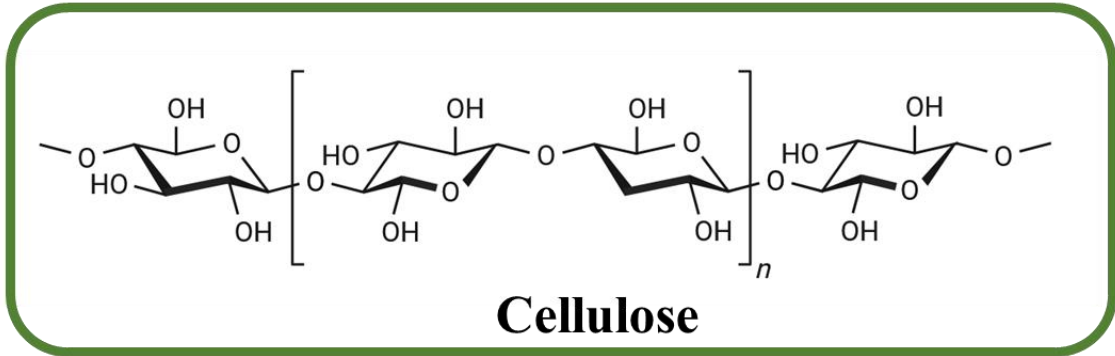
Opracowanie i wdrożenie technologii produkcji wysokogatunkowych papierów graficznych o zwiększonej nieprzezroczystości i sztywności zginania przy zmniejszonym udziale włókien drewna przy pomocy polimerowego crosslinkker'a.

słabe oddziaływanie
między włóknami
celulozowymi i
cząsteczkami CaCO_3
powoduje różne
problemy

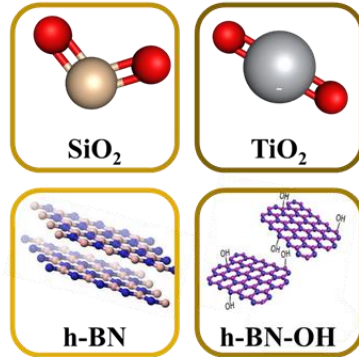
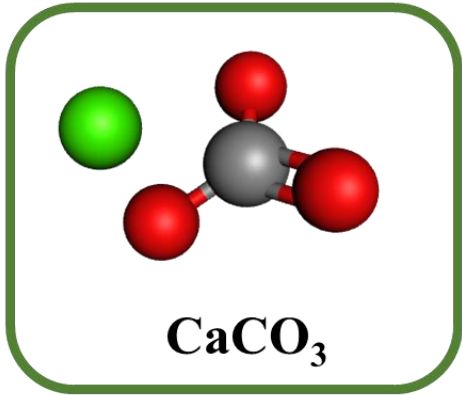


„Crosslinkery”

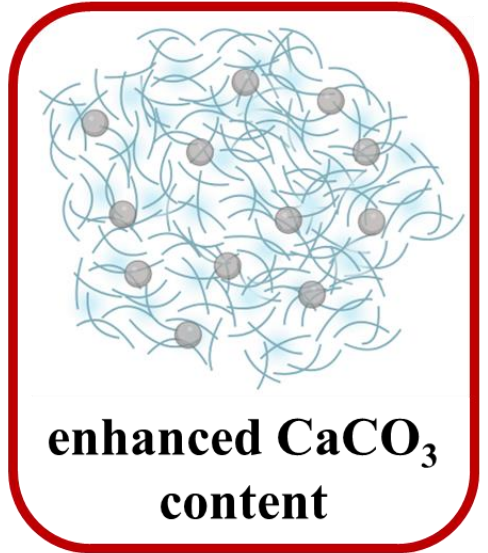
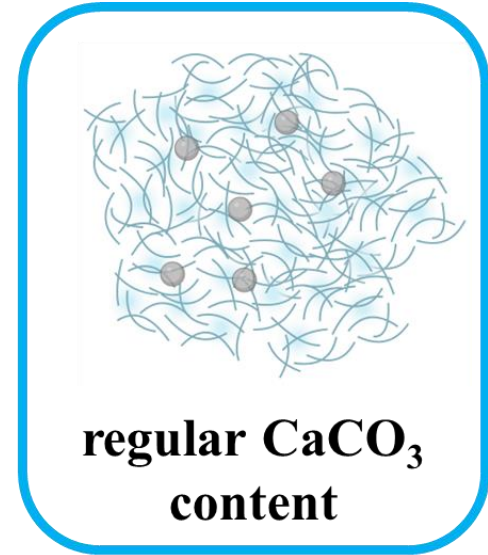
Związki chemiczne, które mogą tworzyć
wiązania między włóknami
celulozowymi

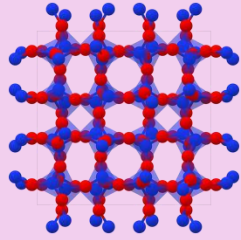


Paper making process

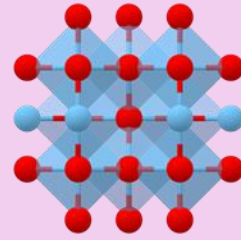


Incorporation of cross-linkers

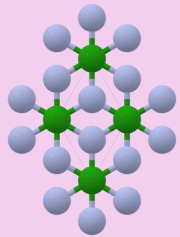




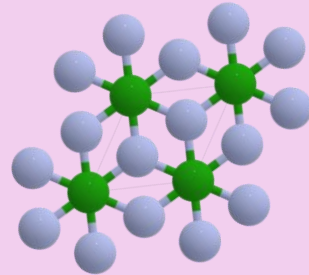
SiO₂



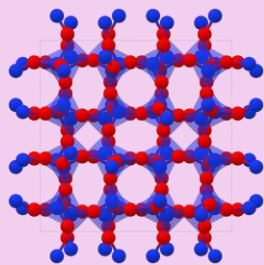
TiO₂



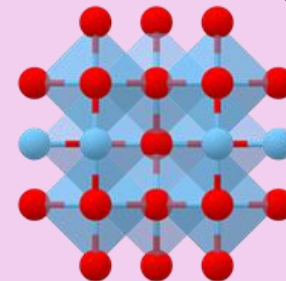
h-BN



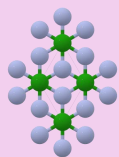
h-BN-OH



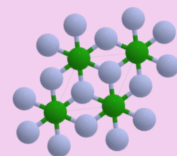
- Tworzy wiązania kowalencyjne z włóknami celulozy, jak i cząsteczkami CaCO_3
- Poprawiają sztywność i wytrzymałość papieru
- Może poprawić drenaż i zatrzymywanie masy papierniczej
 - Są hydrofilowe



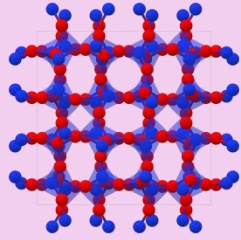
- Może poprawić właściwości optyczne wyrobów papierowych
- Może poprawić drenaż i retencję masy papierniczej



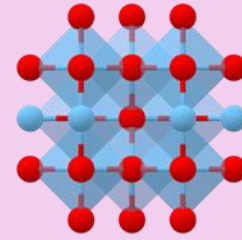
h-BN



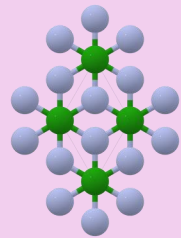
h-BN-OH



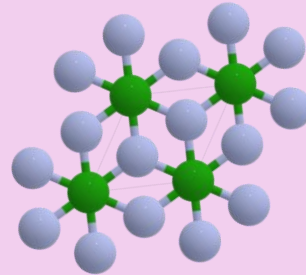
SiO₂



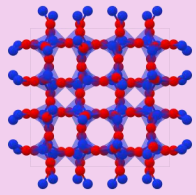
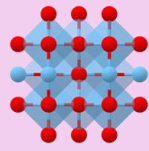
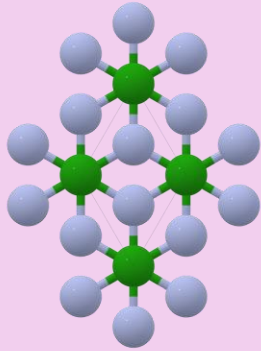
TiO₂



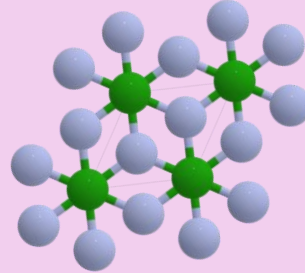
h-BN



h-BN-OH

**SiO₂****TiO₂****h-BN**

- może tworzyć wiązania kowalencyjne zarówno z włóknami celulozowymi, jak i cząsteczkami CaCO₃
- mogą również służyć jako łącznik pomiędzy włóknami i wypełniaczami, zwiększając sztywność i wytrzymałość papieru

**h-BN-OH**

- Grupy hydroksylowe zwiększają energię powierzchniową i zwilżalność cząstek h-BN
- Grupy hydroksylowe mogą również zapewniać dodatkową funkcjonalność chemiczną



**Dodatki w formie
dyspersji PEG
1 kg / t s.m.c.**

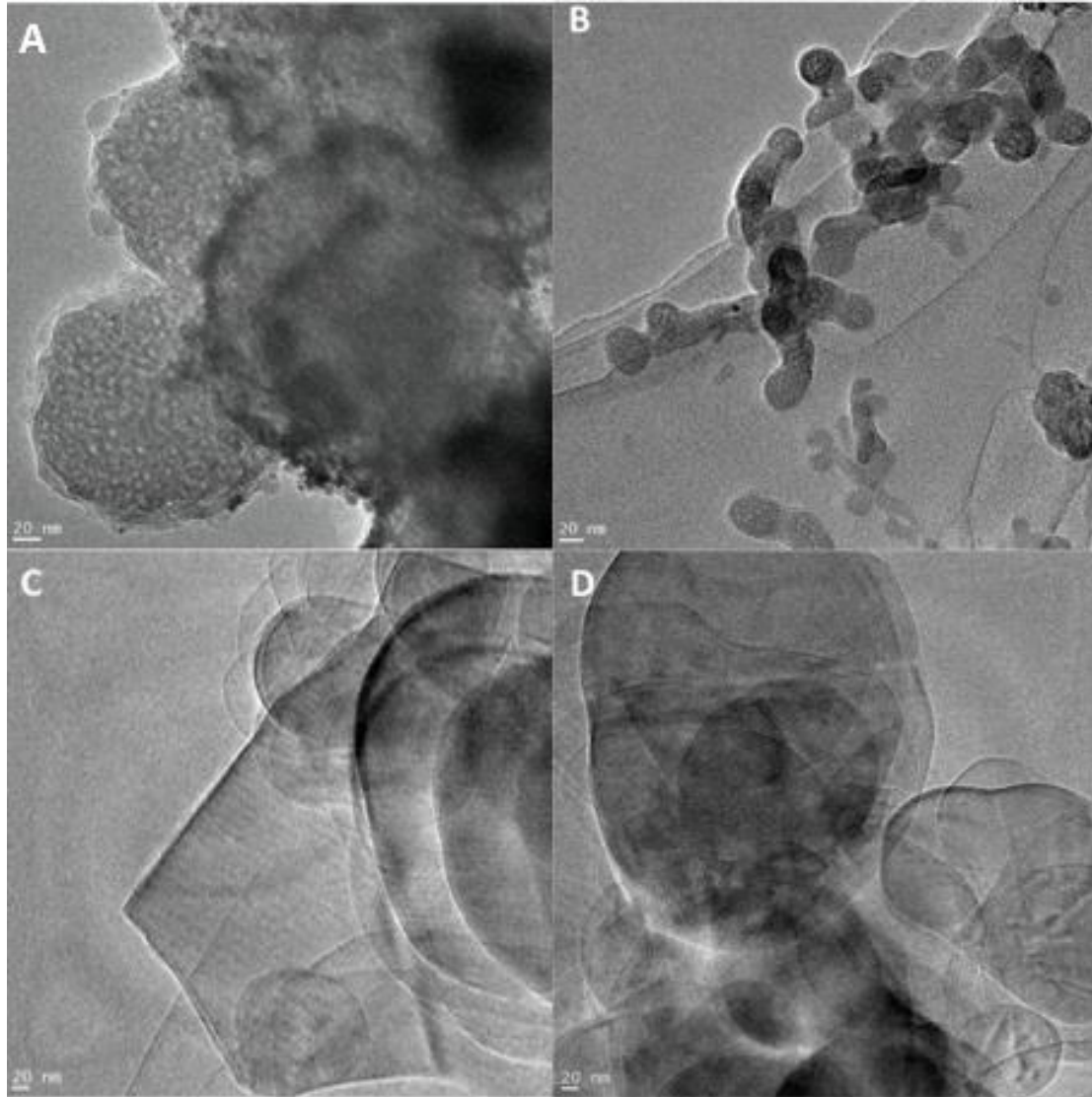


Figura 1. Obrazy TEM wykorzystanych crosslinkerów: (A) SiO₂, (B) TiO₂, (C) h-BN i (D) h-BN-OH.

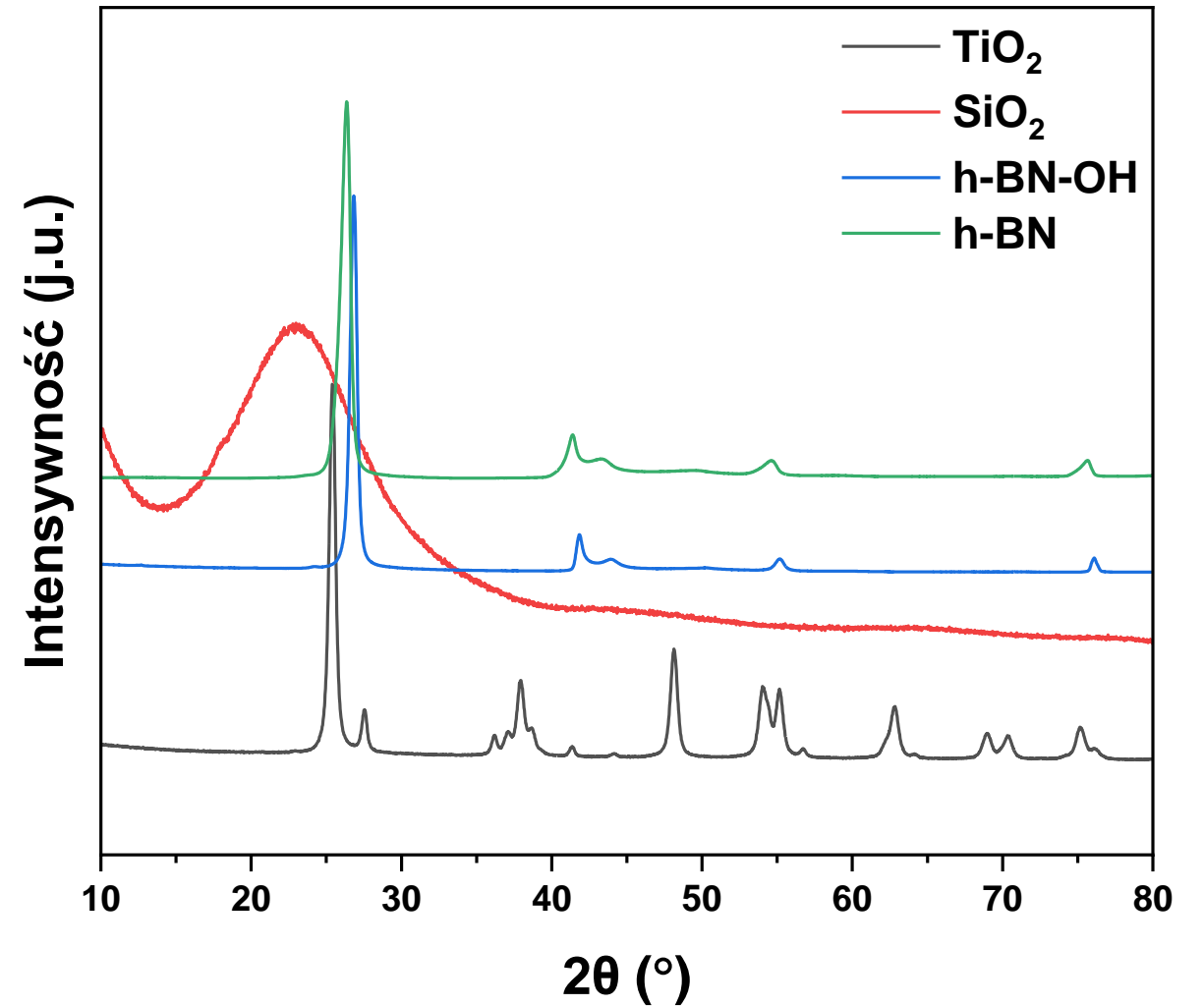


Figura 2. Dyfraktogramy wykorzystanych dodatków TiO₂, SiO₂, h-BN-OH, and h-BN.

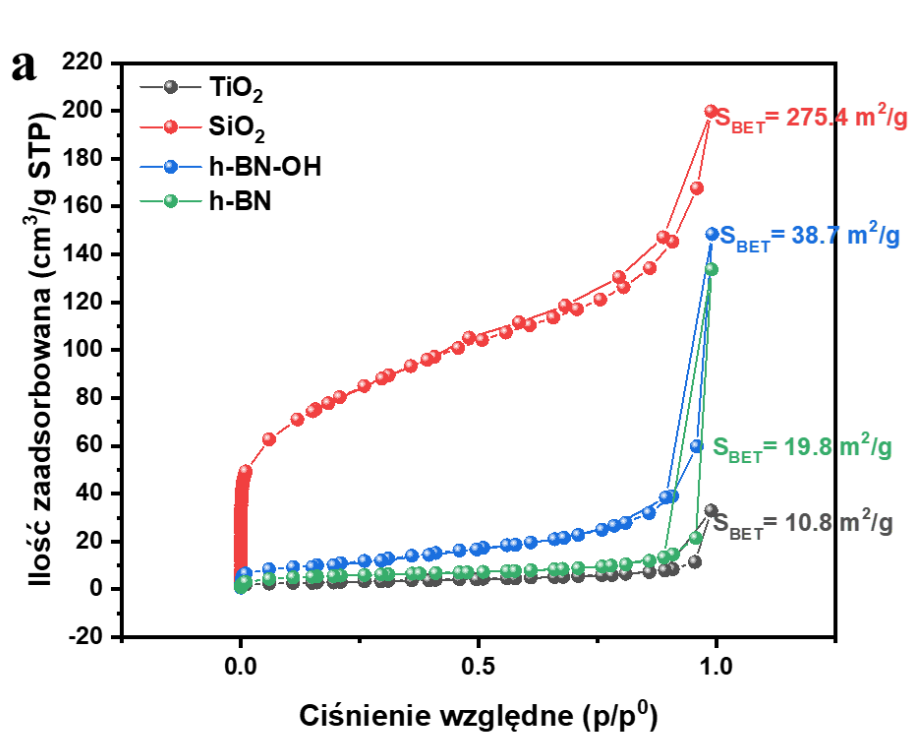


Figura 3. (a) Izotermy adsorpcji/desorpcji N_2 wykorzystywanych dodatków: TiO_2 , SiO_2 , h-BN, and h-BN-OH, and (b) rozkład wielkości porów.

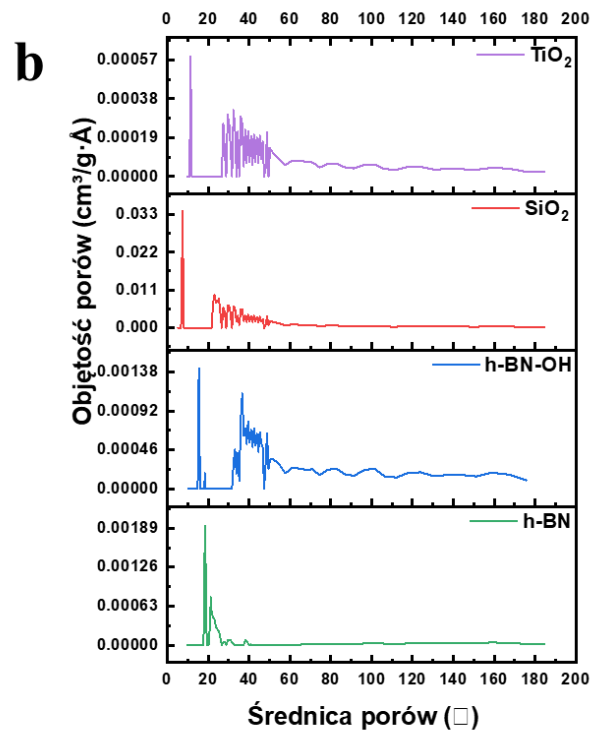


Tabela 3. Pole powierzchni właściwej BET, objętość mikroporów i mediana szerokości porów próbek.

	Powierzchnia właściwa BET(m^2/g)	Całkowita objętość porów (cm^3/g)	Średnia wielkość porów (nm)
TiO_2	10.8	0.00772	0.9509
SiO_2	275.4	0.24762	1.0085
h-BN-OH	38.7	0.03475	1.1414
h-BN	19.8	0.01100	1.2515

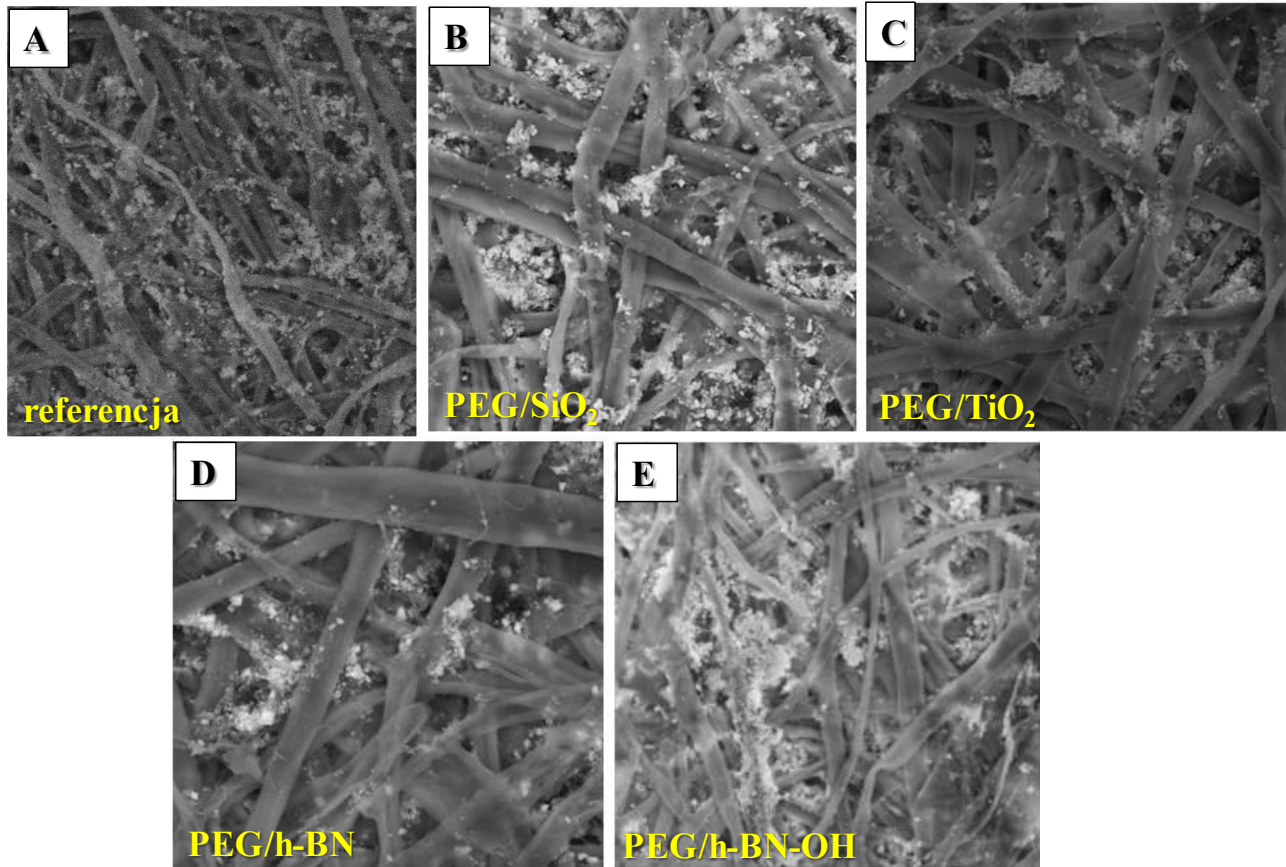


Figura 4. Obrazy SEM (A) papieru referencyjnego i papieru zawierającego różne środki : (B) PEG/SiO₂, (C) PEG/TiO₂, (D) PEG/h-BN i (E) PEG/h-BN-OH.

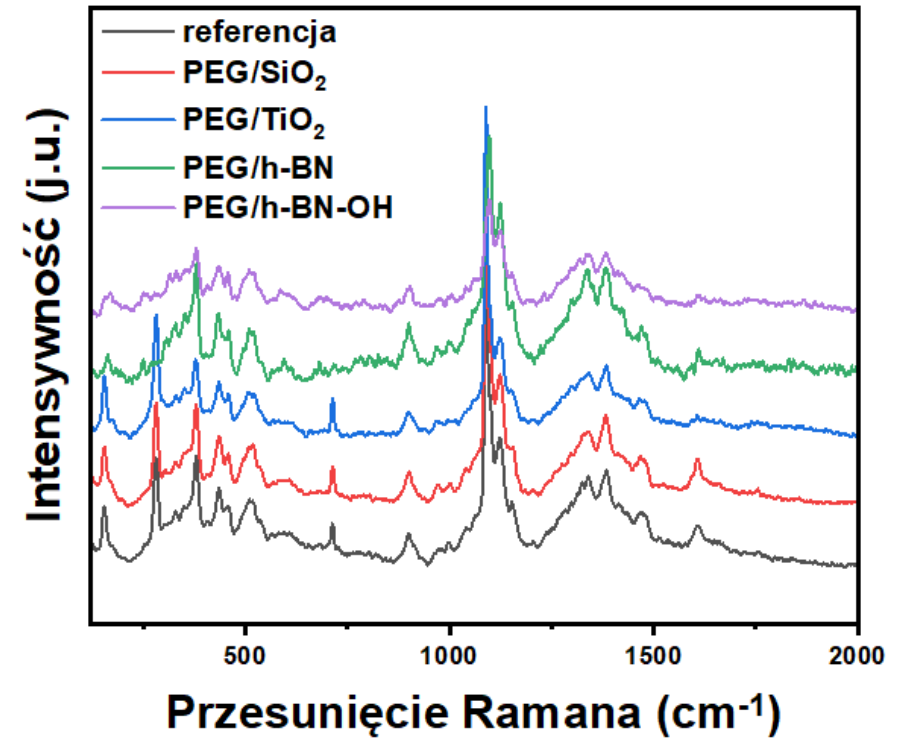
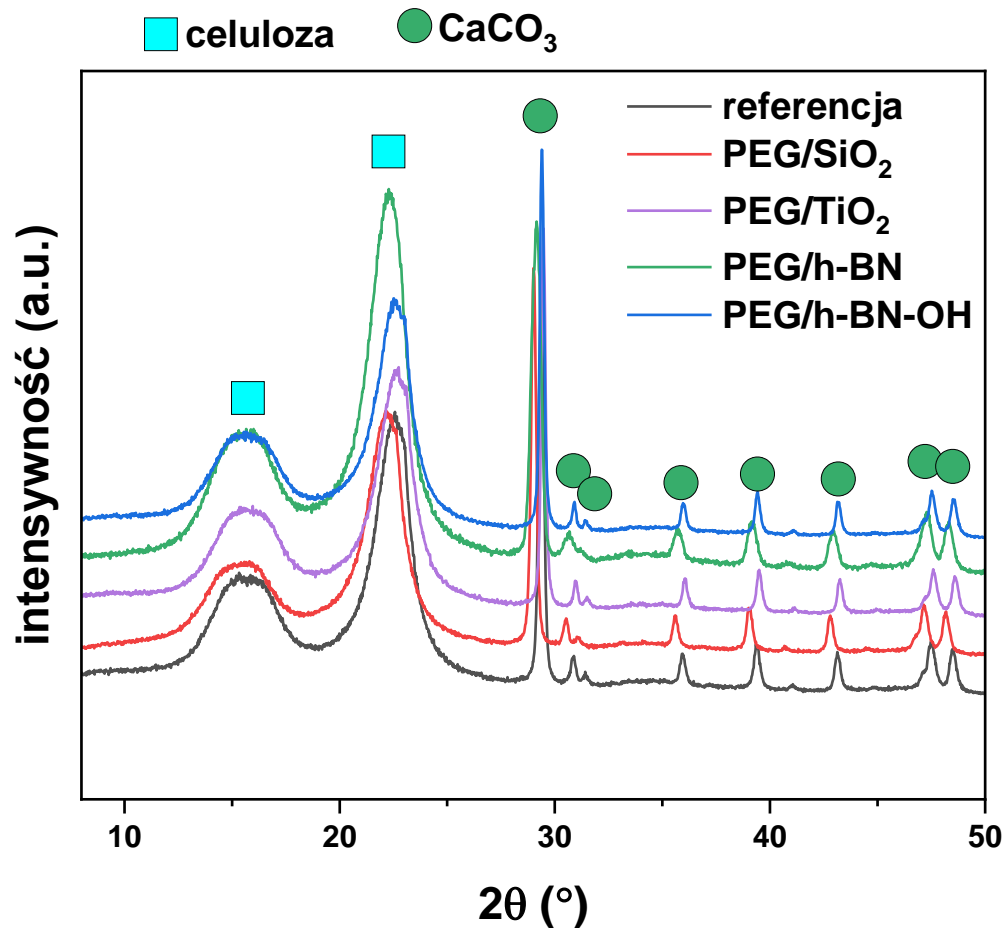
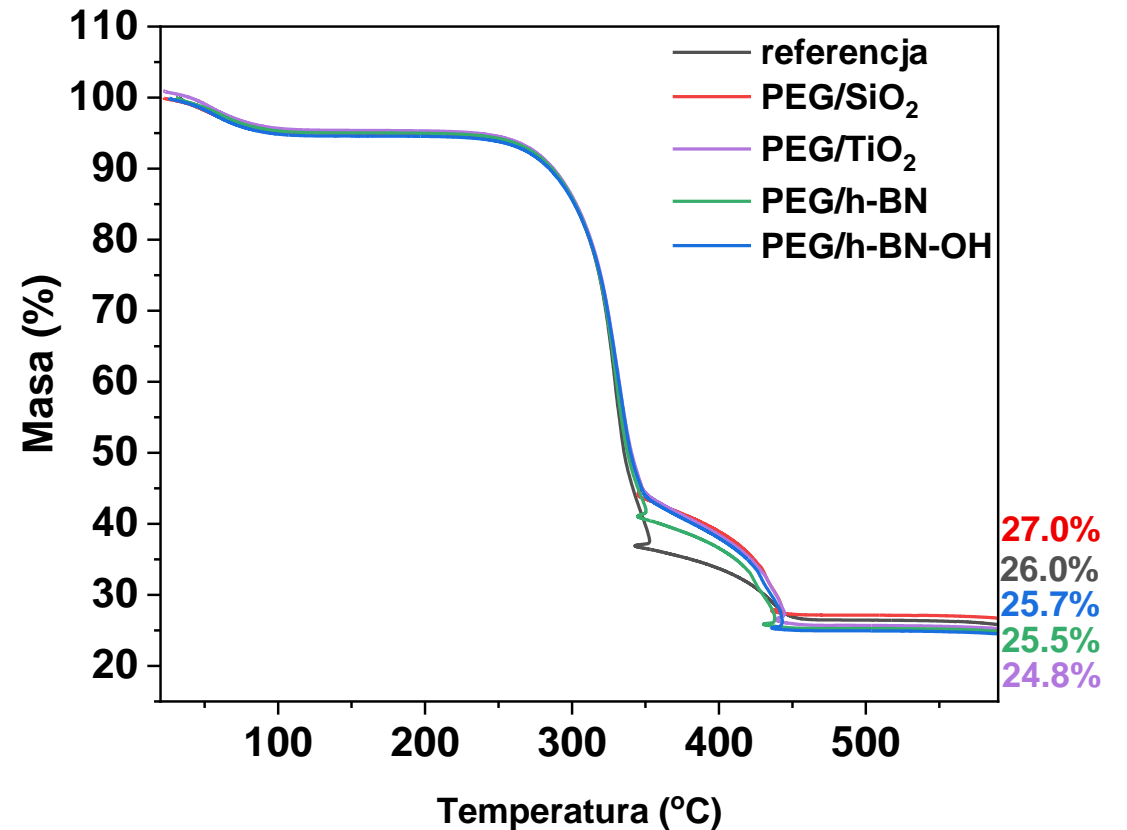


Figura 5. Widma Ramana papieru referencyjnego i papieru z różnymi środkami (PEG/SiO₂, PEG/TiO₂, PEG/h-BN i PEG/h-BN-OH).



Rysunek 6. Dyfraktogramy rentgenowskie papieru referencyjnego i papieru z różnymi dodatkami: PEG/SiO₂, PEG/TiO₂, PEG/h-BN i PEG/h-BN-OH.



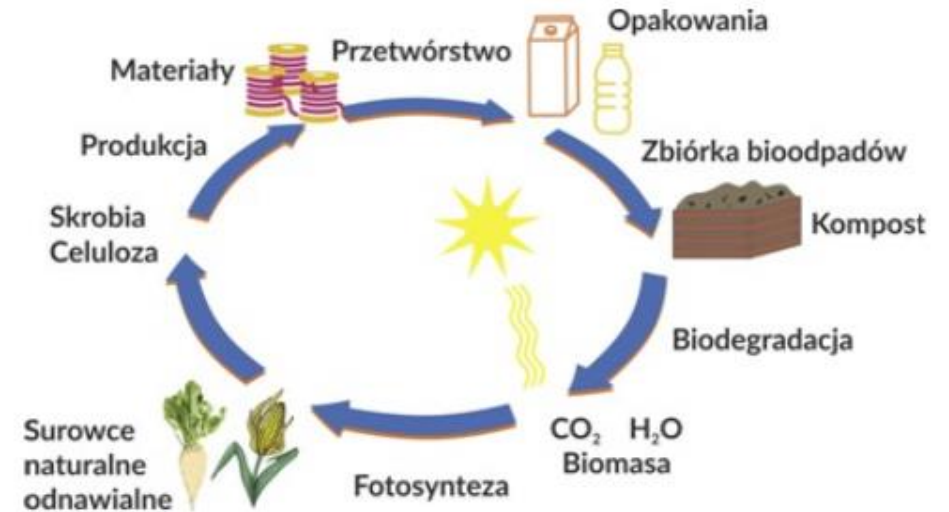
Rysunek 7. Wykresy TGA papieru referencyjnego i papieru z dodatkami: PEG/SiO₂, PEG/TiO₂, PEG/h-BN i PEG/h-BN-OH.

ISO 1762:2001

Tabla 2. Dane uzyskane z badań ISO dotyczące zawartości popiołu w próbkach

	Zawartość popiołu (%)
Referencja	28.1
PEG/SiO₂	31.5
PEG/TiO₂	25.7
PEG/h-BN	25.1
PEG/h-BN-OH	23.2

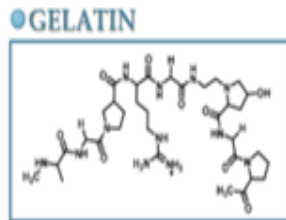
Biodegradacja



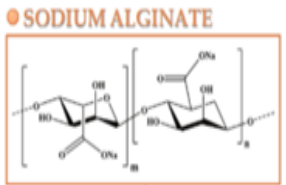
Schemat procesu powlekania

Komponenty mieszanki powlekającej:

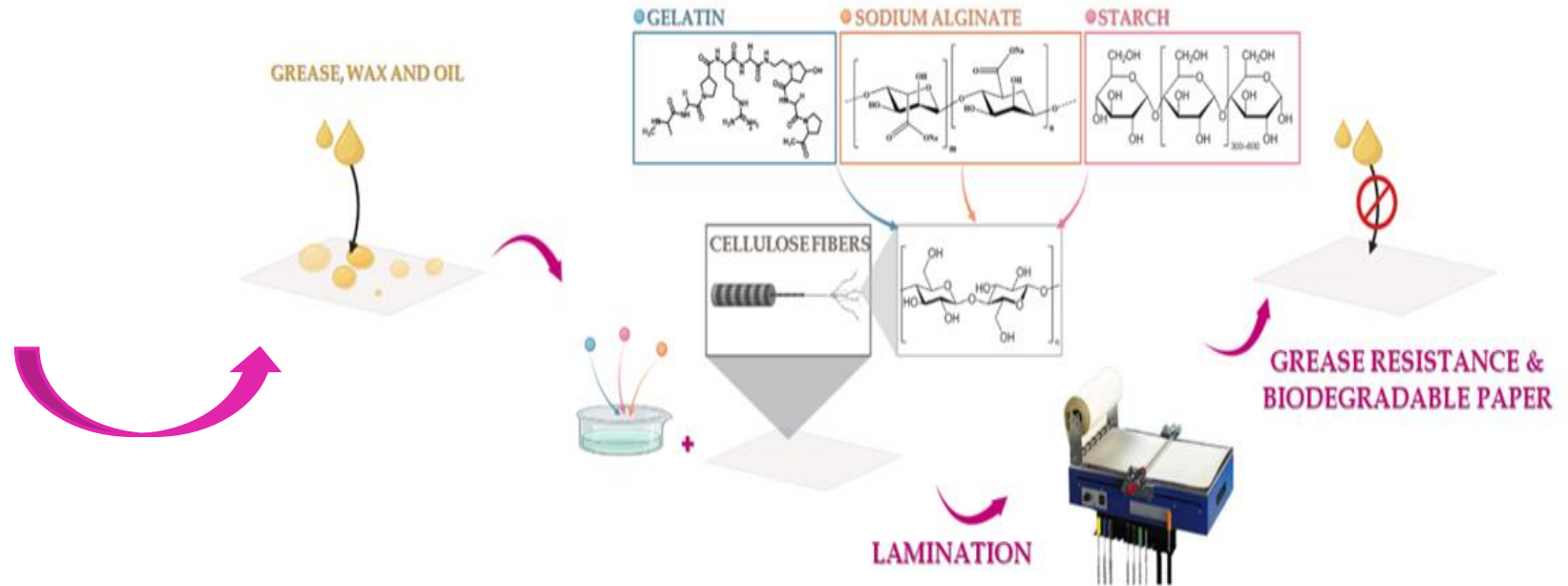
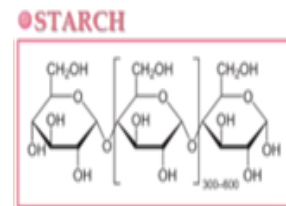
1. ŻELATYNA (G)



2. ALGINIAN SODU (A)



3. SKROBIA (S)



Badanie odporności na tłuszcz papieru i tektury

TAPPI T 559

Nazwa próbki	Odporność na tłuszcz
papier bez pokrycia (reference)	0
10% S	3
25% G	5
1g S + 0.25g G + 0.4g A	0
1g S + 0.5 g G + 0.4g A	4
1g S + 0.75 g G + 0.4g A	7
1g S + 1g G + 0.4g A	8
1g S + 1.25g G + 0.4g A	12

S- skrobia; **G**- żelatyna; **A**- alginian sodu

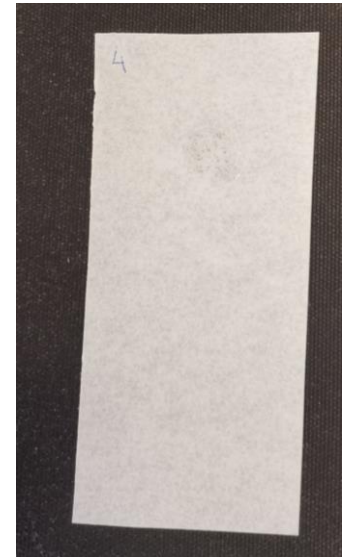
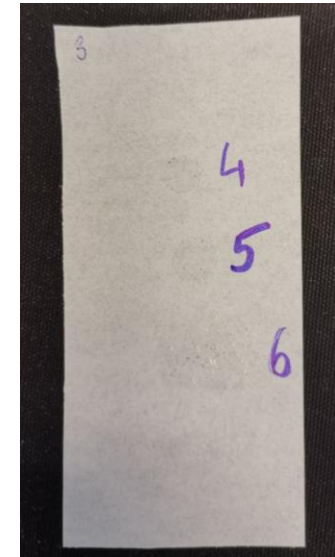
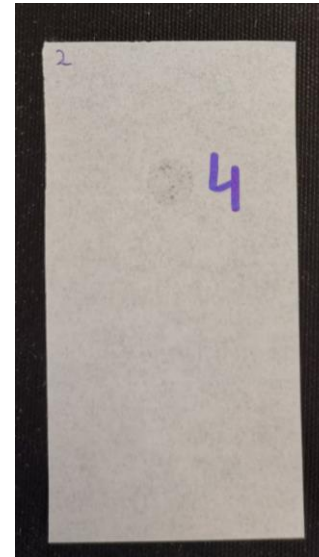
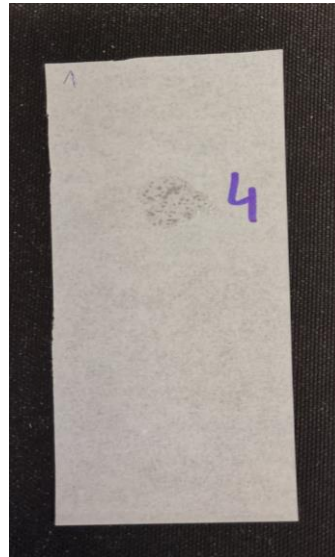
Tabela 1. Mieszanka odczynników użyta do oznaczenia odporności na tłuszcz.

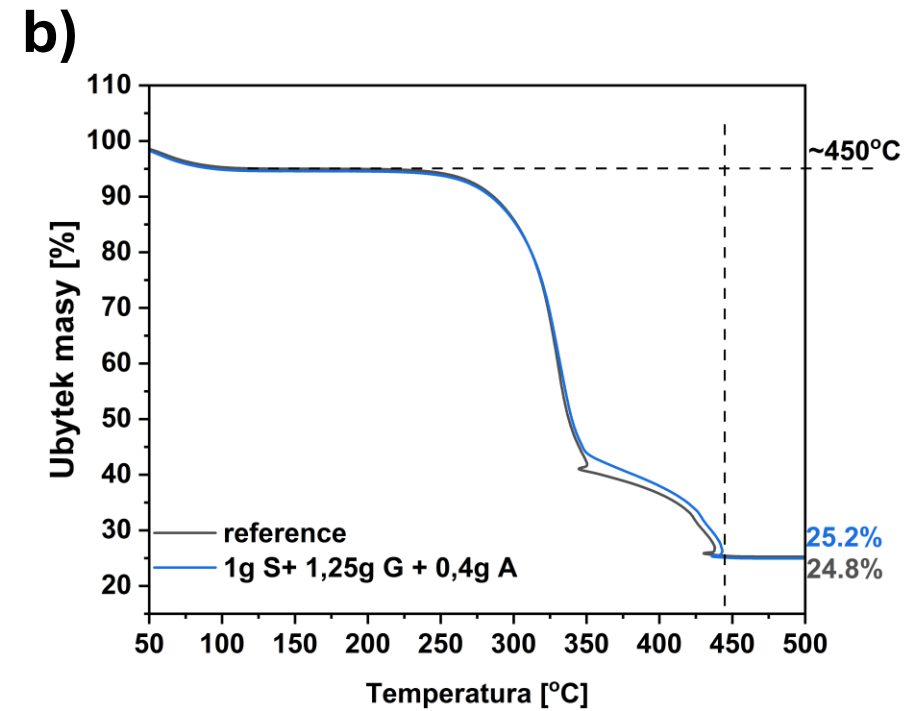
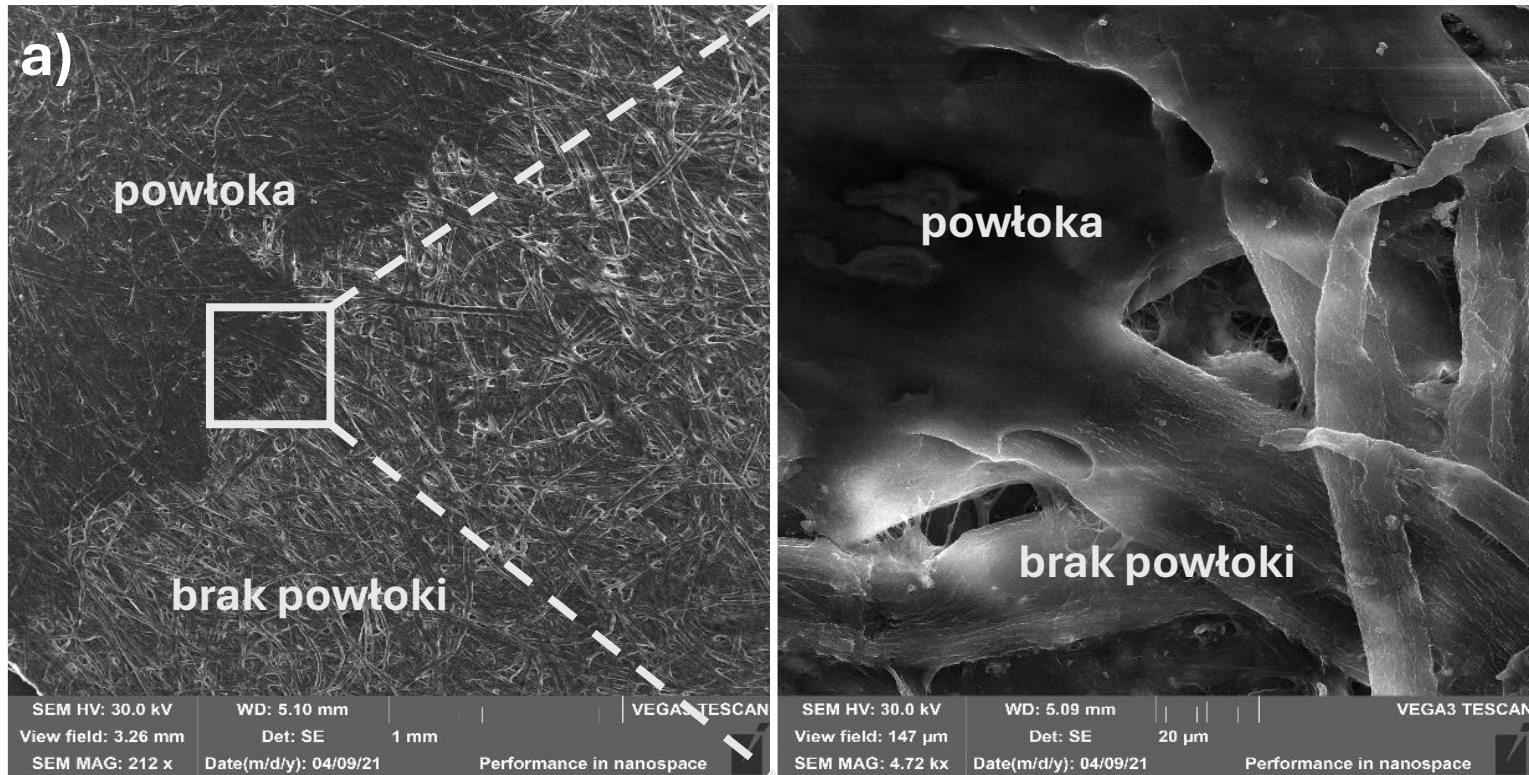
<i>Kit No.</i>	<i>Castor Oil, g</i>	<i>Toluene, mL</i>	<i>n-heptane, mL</i>
1	969.0	0	0
2	872.1	50	50
3	775.2	100	100
4	678.3	150	150
5	581.4	200	200
6	484.5	250	250
7	387.6	300	300
8	290.7	350	350
9	193.8	400	400
10	96.9	450	450
11	0	500	500
12	0	450	550

Badanie odporności na tłuszcz papieru i tektury TAPPI T 559

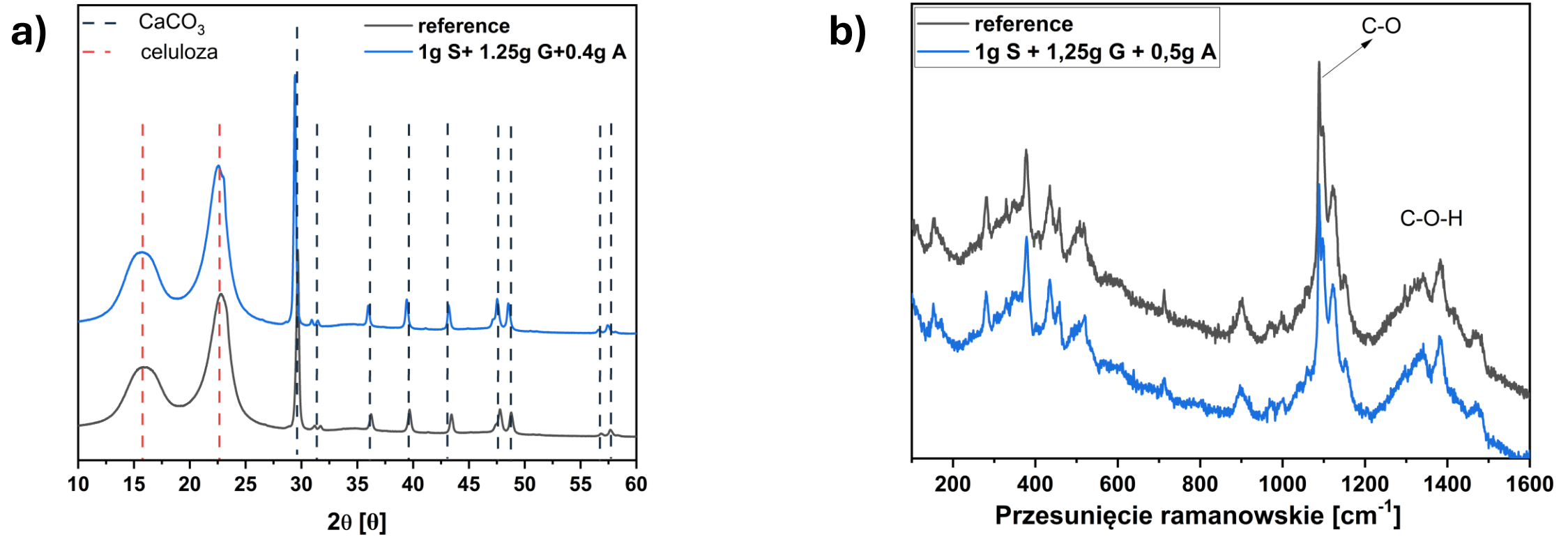
Nazwa próbki	Odporność na tłuszcz
papier bez pokrycia (reference)	0
10% S	3
25% G	5
1g S + 0.25g G + 0.4g A	0
1g S + 0.5 g G + 0.4g A	4
1g S + 0.75 g G + 0.4g A	7
1g S + 1g G + 0.4g A	8
1g S + 1.25g G + 0.4g A	12

S- skrobia; G- żelatyna; A- alginian sodu





Rysunek 8. a) obrazy SEM oraz **b)** termogramy arkusza papieru z powłoką (1 g S + 1,25 g G + 0,4 g A).

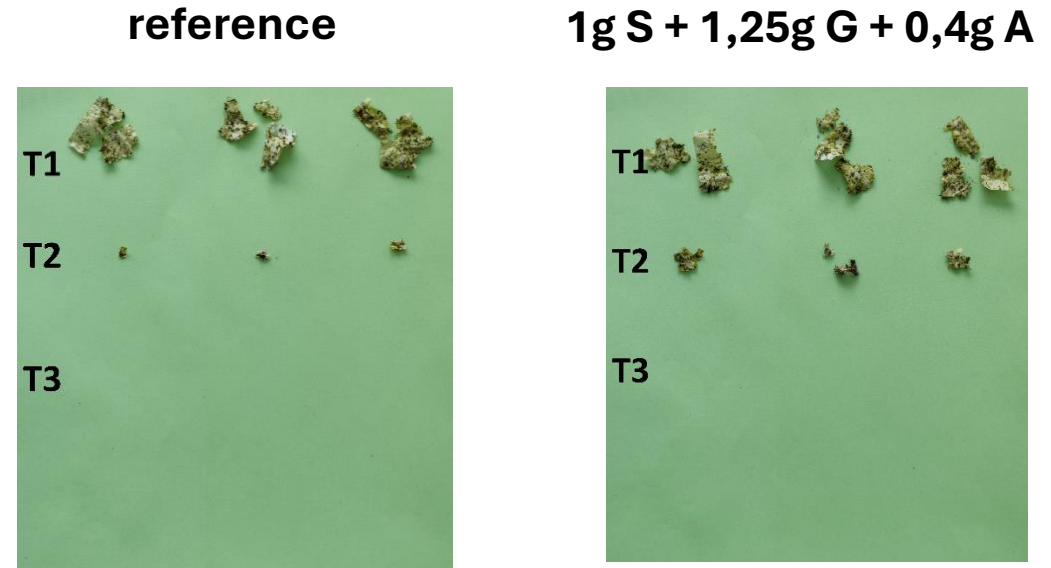
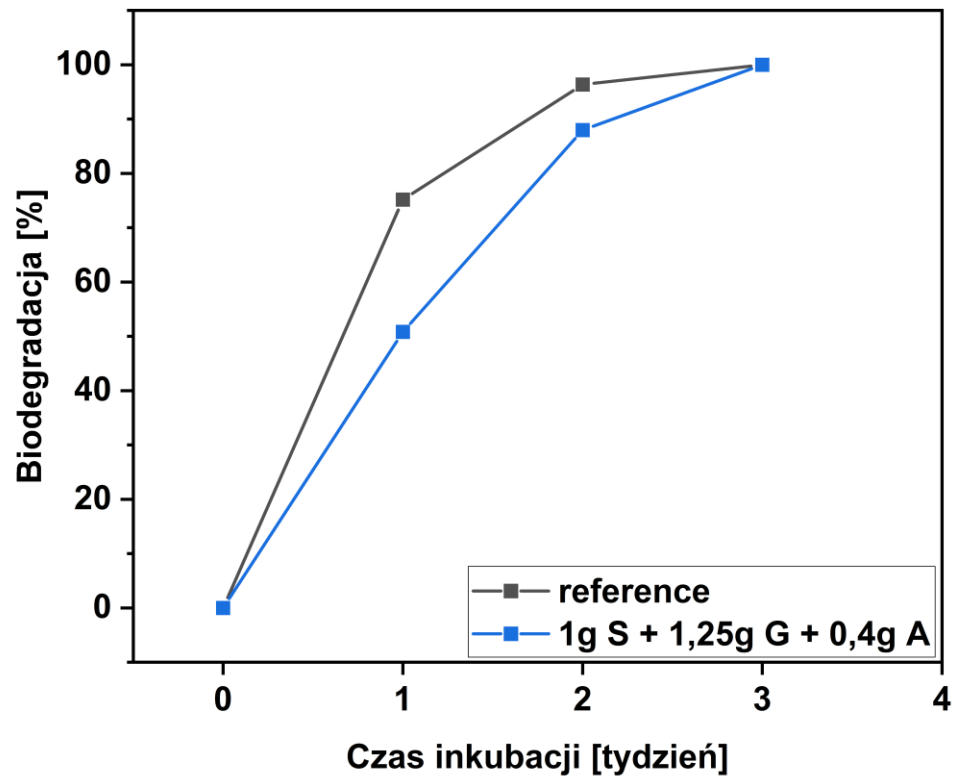


Rysunek 9. a) dyfraktogram rentgenowski oraz **b)** widma ramanowskie arkusza papieru z powłoką (1 g S + 1,25 g G + 0,4 g A) oraz bez pokrycia.

Oznaczanie właściwości przy działaniu sił rozciągających (PN-ISO 1924-1)

	Wskaźnik rozciągania [Nm g ⁻¹]	Wskaźnik zerwania [mN m ² g ⁻¹]	Wskaźnik wypuklenia [kPa m ² g ⁻¹]
reference	8.69±0.15	46.76±0.22	3.9±0.09
1g S + 1.25g G + 0.4g A	9.43±0.18	59.28±0.24	5.13±0.08
	~8.5 % ↑	~26.8 % ↑	~31.5 % ↑

Biodegradacja (PN-EN 13432)



Rysunek 10. Biodegradacja arkusza papieru z pokryciem (1g S + 1,25g G + 0,4g A) oraz bez pokrycia.

Podsumowanie

- najbardziej obiecującym dodatkiem, prowadzącym do zwiększenia powinowactwa CaCO_3 do włókien celulozowych, jest dodatek porowatego SiO_2 w postaci zawiesiny PEG,
- wnioski te są potwierdzone przez różne analizy, takie jak badania TGA i ISO 1762:2001, które wykazały wzrost zawartości wypełniaczy nieorganicznych o 12,1% po wprowadzeniu PEG/ SiO_2 ,
- SiO_2 , ze względu na swoją **największą powierzchnię właściwą** w porównaniu do innych środków sieciujących (co potwierdza TEM i BET), zwiększa powinowactwo do włókien celulozowych,
- wprowadzenie środków sieciujących nie miało wpływu na strukturalne zmiany w próbkach papieru, co może sugerować, że proces nie wpływa negatywnie na ogólną strukturę papieru.
- skrobia, żelatyna i alginian sodu, używane jako składniki powłoki, tworzą barierę skutecznie chroniącą papier przed penetracją tłuszczu,
- szybka biodegradacja papieru powlekanego, sugeruje potencjalne zastosowanie tej technologii w rozwoju tanich, zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska materiałów opakowaniowych.

Dziękujemy za uwagę

