

Hullámpapírlemezhez használt alappapírok azonosítása termikus analízissel

Kalász Ádám és Tóth Barnabás Zoltán

Széchenyi István Egyetem

Témavezető: Dr. Böröcz Péter és Dr. Mojzes Ákos

Győr, 2014. november 4.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Mai papír-ipar helyzete, jellemzése	5
2.1. Az európai cellulózipar.....	5
2.2. Az európai papíripar földrajzi elhelyezkedése	6
2.3. Gazdasági helyzet	7
3. A hullámpapírhoz használt alappapír típusok.....	7
3.1. Összetételük.....	7
3.2. Növényi nyersanyagok:	8
3.3. A növények kémiai összetevői:.....	9
3.4. Feltárás módszerei:	10
3.4.1. A kraft (szulfátos) feltárási eljárás	11
3.4.2. A szulfítos feltárási eljárás	12
3.5. A különböző feltárási vegyszerekkel gyártott cellulózok összehasonlítása	12
4. Vizsgálatainkhoz használt minta alappapír típusok	13
4.1. Testliner-jellemzése.....	13
4.2. Kraftliner-jellemzése	14
4.3. Schrentz-jellemzése	14
5. A hullámpapírlemezhez használt alappapírok azonosítására alkalmas új módszer bevezetése.....	15
5.1. Termikus analízis.....	15
5.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	17
6. Az új azonosítási módszer bevezetésének indokoltsága	19
7. A vizsgálat folyamata	20
8. Kraft típusú alappapír vizsgálata.....	21
8.1. Kraftliner 135 típusú alappapír vizsgálati eredményei.....	21
8.2. Kraftliner 186 típusú alappapír vizsgálati eredményei.....	22
8.3. Kraftliner 300 típusú alappapír vizsgálati eredményei.....	22
8.4. A Kraftliner típusú alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése.....	23
9. Testliner típusú alappapír vizsgálata.....	23

9.1. Testliner I. típusú alappapír vizsgálati eredményei	24
9.2 Testliner II. típusú alappapír vizsgálati eredményei.....	24
9.3. Testliner III. típusú alappapír vizsgálati eredményei	25
9.4. A Testliner típusú alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése	25
10. Hullámréteghez és belső fedőréteghez használt alappapírok vizsgálata (Schrentz-Wellenstoff).....	26
10.1. Schrentz 100 típusú alappapír vizsgálati eredményei	26
10.2. Wellenstoff 100 típusú alappapír vizsgálati eredményei	27
10.3. Wellenstoff 150 típusú alappapír vizsgálati eredményei	27
10.4. A hullámréteghez és belső fedőréteghez használt alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése	28
11. Az azonosítási módszer eredményei alapján, egy új besorolási módszer szemléltetése diagramok segítségével	28
11.1. Mérési eredmények	29
12. Az eredmények összegzése	32
13. A besorolási módszert pontosító egyéb lehetséges mechanikai vizsgálat.....	37
13.1. Szakítószilárdság (ISO 1924-2 : 2008)	37
14. A mérési eredményeket befolyásoló tényezők.....	38
14.1 Nem egységes méretű és tömegű mintavétel.....	38
15. Az egyes papírgyártási alapanyagok DSC vizsgálata a készpapírok komponenseinek azonosításához.....	39
16. További kutatási célok	40
16.2. Mikroszkópos vizsgálat	40
Irodalomjegyzék.....	41
Mellékletek.....	42
Kraftliner 135	43
Kraftliner 200	44
Kraftliner 300	44
Testliner 1-200.....	45
Testliner 2-170.....	45
Testliner 2-200.....	46
Testliner 3-130.....	46
Wellenstoff 150	47
Schrentz 100	47

1. Bevezetés

A 20. század óta a hullámpapírlemez felhasználása egyre növekszik, köszönhetően a szigorodó környezetvédelmi követelményeknek, ezért sorra váltja ki a fa csomagolóeszközöket, mivel a gyártástechnológia olyan fejlődésen esett át, mely lehetővé teszi, hogy a papír alapú csomagolóeszközök a fa csomagolóeszközök merevségéhez és ellenállásához hasonlóan legyenek képesek kibírni. Valamint sokkal költséghatékonyabb a papír alapú csomagolások használata. Ahhoz, hogy megfelelő minőségű hullámpapírt állítsunk elő, az előírt és megfelelő minőségű és fajtájú alappapírt szükséges használnunk. Az alappapírok minőségét pedig a cellulóz tartalmuk és az újrahasznosított papír tartalmuk határozzák meg és válnak osztályozhatóvá. Az osztályozásuk és azonosításuk mechanikai és különféle empirikus módszerekkel történik. Ezáltal a kisebb különbséget mutató alappapírok megkülönböztetése nehézségekbe ütközik. A gyártók sokszor nem abból a minőségű papírból állítanak elő hullámpapírlemezt, amit a felhasználó elvár, hanem egy annak a fajta papírnak a költséghatékony adalékanyaggal teli fajtáját használják fel. Ezeknek az alapanyagoknak az egyszerű átlátható azonosítása elengedhetetlen, erre a célra vizsgálataink eszközéül egy termo analitikai vizsgálatot a DSC (differenciális pásztázó kalorimetria) vizsgálatot alkalmaztuk, melynek során feltételeztük, hogy a mérési eredmények alapján megállapítható lesz a hullámpapírlemezhez felhasznált alappapír minősége és eredete, ezáltal kizárva a végtermék mechanikai tulajdonságainak drasztikus megváltozását és csökkenését, az esetleges alacsonyabb kisebb ellenállású papír felhasználása miatt.

2. Mai papír-ipar helyzete, jellemzése

2.1. Az európai cellulózipar

Európa fontos szerepet játszik a globális cellulóz- és papíriparban. Észak-Amerika után a második legnagyobb papír- és kertontermelő és fogyasztó. Európa szerepe a cellulózgyártásban jelentős - a facellulóz termelés évi 35 millió tonna, ami a világ cellulóztermelésének 1/5-ét reprezentálja. [1]

A cellulózrost termelésbe beletartoznak a csupán árucellulózt előállítók, és azok a gyárak is amelyek a termelt cellulóz nagy részét az integrált papírgyárakban feldolgozzák, és csak a fennmaradó részt értékesítik a szabad piacon. Nyugat-Európában árucellulózt több nagyüzem gyárt Finnországban, Svédországban, Portugáliában, Spanyolországban, Ausztriában, Belgiumban és Franciaországban. [1]

Finnország és Svédország a fenyő- és a lombosfa-cellulóz fő előállítói, míg Portugália és Spanyolország jelentős mennyiségű lombosfa-cellulóz fajtákat állít elő. Gyakorlatilag közép-Európában felhasznált összes fehérített szulfitos fenyőcellulóz, valamint a fehérített lombosfa-cellulóz közel 90%-a árucellulóz. [1]

Európában a cellulózfajták gyártását helyileg tekintve a szulfátcellulóz-gyártás Finnországban és Svédországban történik (67 üzem), néhány további üzem van Spanyolországban, Portugáliában, Franciaországban és Ausztriában. A legtöbb szulfitcellulóz üzem (összesen 24) Svédországban, Németországban, Ausztriában, Franciaországban, és további néhány üzem még Olaszországban, Portugáliában van. [1]

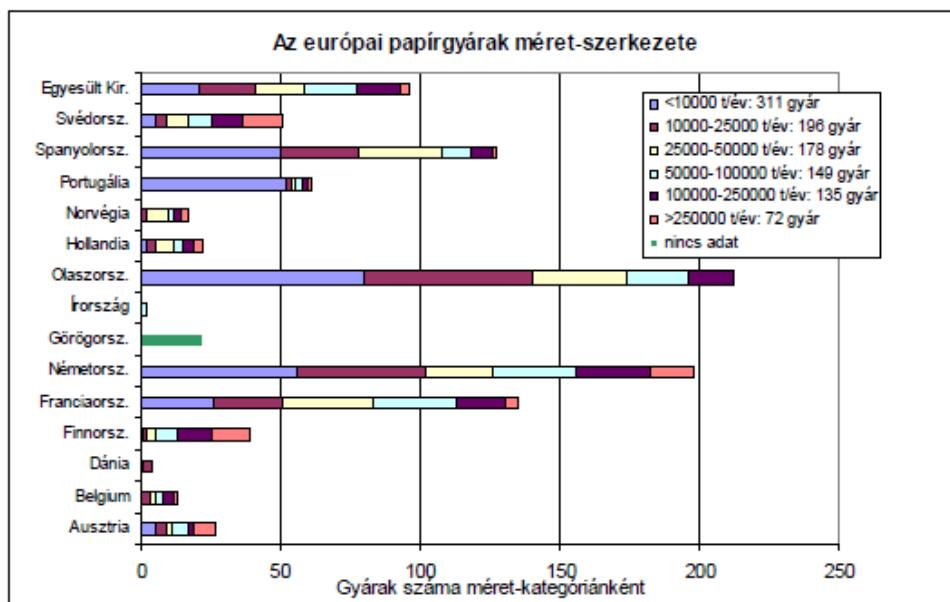
Nyugat-Európában 101 üzem van, ahol mechanikai rostosítást végeznek, ezek Finnországban, Németországban, Svédországban, Franciaországban, Olaszországban és Norvégiában helyezkednek el. A fél cellulóz előállítók (összesen 23 üzem) Svédország, Finnország, Norvégia és Olaszország Svédország és Finnország rendelkezik a legtöbb 250.000 t/év feletti kapacitású üzemmel, és csak néhány 10.000 t/év alatti kapacitású üzem van a fenti országokban. Nyugat-Európában az átlagos cellulózgyár méret 180.000 t/év. A nyugat-Európában lévő 222 cellulózgyárból 74 gyár állít elő árucellulózt. Nyugat-Európában a primer rostok mellett kb. 30 millió t/év szekunderrostot - ez a felhasznált összes rost 45 %-a - is felhasználnak. A szekunderrost felhasználás aránya relatíve magas az újságpapír-gyártásban

(49%), a tissue és egyéb egészségügyi papírok gyártásában (66,9%), a liner és a fluting gyártásban (85%), továbbá a kartongyártásban (52,2%).[1]

A szekunderrostok felhasználásának aránya magas a nagy népsűrűségű és nagy fajlagos papírfogyasztású országokban, mint például Németország, Franciaország, Olaszország és Hollandia, mint ez az 1.3. táblázatból is látszik. A visszanyert papír kb. kétharmadát nem festéktelenítik (22 M t) és kb. egyharmadát (10 M t) festéktelenített rostanyagként az újságpapír, egyéb nyomópapírok és egészségügyi papírok előállításánál hasznosítják. [1]

2.2. Az európai papír ipar földrajzi elhelyezkedése

Az európai papírtermelés 1996-ban 75 millió tonna volt, ami a világ papír- és kartontermelésének durván a negyedét tette ki. A papír meghatározás valamennyi felülettömegű papír és karton közös gyűjtőneve. A Nyugat-Európában lévő papírgyárak száma 1064, amiből a legtöbb, összesen 679 üzem Olaszországban, Németországban, Franciaországban és Spanyolországban van. Magyarországon 11 papíripari cég található, melyek közül a Dunapack Zrt. a legnagyobb, 42%-ban Német tulajdonban lévő gyár. A cellulózgyártással összehasonlítva, viszonylag nagy számban üzemelnek a kis és közepes méretű papírgyárak Európában. Több gyárban megfigyelhető a cellulóz és papírgyártás integrációja. [2]



1.ábra: Európai papírgyárak méret-szerkezete

Forrás: NYME: Integrált szennyezés megelőzés

2.3. Gazdasági helyzet

A cellulóz- és papíripar napjainkban koncentrálnálódási és globalizációs folyamaton megy keresztül, ami azonban még nem érte el a stabilitás állapotát. A koncentrálnálódási folyamat a gyárak csökkenésével jár, ezért az ipar szerkezete jelentősen átalakult. Az elmúlt 25 évben 60%-kal csökkent a papírgépek száma Európában, ugyanakkor az összes gyártókapacitás viszont megduplázódott. Ez annak köszönhető, hogy számos társaság az új berendezések révén növekedett, de sok esetben a cégek egybeolvadása, integrációja miatt sikerült növekedést elérni. Az utolsó 10 évben tipikus jelenség, hogy a fejlődésben a gyártók nagyobb társaságokba való koncentrálnálódása, és a papírgyárak integrálódása a tengerentúli cellulózzgyárakkal, vagy pénzügyi kooperációs kapcsolatok kiépítése az európai és tengerentúli gyárak között. [2]

3. A hullámpapírhoz használt alappapír típusok

3.1. Összetételük

A papírlapot képező összekuszált sejtek egyrészt nemezelődéssel – tehát mechanikailag – kapcsolódnak egymáshoz, másrészt a különböző sejtek között másodlagos kémiai kapcsolatokat: hidrogénkötéseket alakulnak ki.

Nemezelődésre hosszú, megnyúlt sejtek (rostok) alkalmasak. Másodlagos kapcsolatokat a sejtfa nagy részét alkotó cellulóz és a hemicellulózok hidroxilcsoportjai hoznak létre. A klasszikus papírgyártás nyersanyagaként tehát olyan növényi anyagok használhatók fel, amelyek nagyrészt rostsejtekből, kémiai összetételüket tekintve pedig főleg cellulózból és hemicellulózokból állnak. A mesterséges (szintetikus) nyersanyagokat a papírgyártásban egyrészt a cellulóz pótlására, másrészt műszálas papírok gyártására használják. A szintetikus papírok gyártásakor a szintetikus szálak többségében hidrogénkötés nem alakul ki. A szálak egymás közötti kötését kötőanyagok hozzák létre. A papíripar a rostos nyersanyagokon kívül, adalékanyagaként számos nem rostos segédanyagot is felhasznál. A cellulóz előállításához, valamint a papír gyártása folyamán felhasznált segédanyagok lehetnek technológiai segédanyagok, amelyek valamely technológiai művelet elvégzését elősegítik (a fél- és késztermékben általában nem maradnak vissza), továbbá olyan segédanyagok, amelyek adalékanyagként a késztermékben visszamaradnak. Alkalmazásuk szerint megkülönböztetünk

a papír anyagába bevitt és a készpapírra felvitt segédanyagokat. A felhasználási területük szerint megkülönböztetjük a cellulózgyártás és a papírgyártás segédanyagait. A cellulózgyártás segédanyagai technológiai segédanyagok, feloszthatók a feltárás és a fehérités segédanyagaira. A papírgyártás segédanyagai a szervesetlen vegyszerek, töltőanyagok és pigmentek, színezékek, kötő- és ragasztóanyagok, továbbá különböző funkcionális segédanyagok. [12]

A papírgyártáshoz használatos rostanyagot kémiai, vagy mechanikai úton primer rostokból, vagy a visszagyűjtött papírból (RCF) újra rostosítással állítják elő. A rostosítási – cellulózgyártási folyamatban a cellulóztartalmú anyagot egyedi rostokra bontják szét. A fa a fő nyersanyag, de a szalma és kender, a különböző fűfélék és egyéb cellulóztartalmú anyag is felhasználható. A fa természetes állagában 50 % vizet tartalmaz, a szilárd frakció összetétele átlagosan 45 % cellulóz, 25 % hemicellulóz és 25 % lignin, illetve 5 % egyéb szerves és szervesetlen anyag. A kémiai feltárásban a vegyi anyagok a lignin kioldására és a rostok szabaddá tételére szolgálnak. A regenerálás során az oldatba ment lignin és az egyéb szerves anyagok energiatartalma, illetve a vegyszerek visszanyerhetők. A regenerálás mértéke függ az alkalmazott vegyi anyag fajtájától és a gyártási folyamat elrendezésétől. A mechanikai rostosításkor a mechanikai nyíróerők biztosítják a rostok szétválasztását és a lignin nagyobb része a rostban marad, bár bizonyos szerves anyag itt is oldatba megy. A különböző módon előállított rostok különböző tulajdonságúak, melyek biztosítják azt, hogy a rost egy adott termék gyártására alkalmas legyen. A legtöbb rost papír, illetve karton gyártására készül. Néhány rost vastag rostlemez előállítására, vagy vegyi tovább feldolgozásra alkalmas cellulóz előállítására készül. A visszagyűjtött papírból előállítandó papír gyártásakor, a rostanyagot a felhasználás előtt a szennyezőanyagoktól meg kell tisztítani, illetve esetleg festéktelenítésnek kell alávetni, hogy a visszanyert anyag megfeleljen a végtermék által igényelt követelményeknek. A rostok újbóli felhasználásának számát a reciklált rostok minősége és a végtermék célja határozza meg. A papírtermék ezen kívül 45%-ban töltőanyagból, mázanyagból, vagy egyéb összetevőkből állhat. [6]

3.2. Növényi nyersanyagok:

A növények anatómiai szerkezete. Minden növény sejtekből áll. Alakjuk szerint a sejteket két csoportba osztják:

1. *prozenchimasejtek* — hosszú, megnyúlt, hegyes végű (anizodimenziós sejtek);

2. *parenchimasejtek* — minden irányban közel azonos méretű sejtek (izodimenziós sejtek).

A papíriparban azokat a sejteket nevezik izodimenziósaknak, amelyek hossz-, keresztmértének aránya a 10-et nem haladja meg. Azonos alakú és pontosan meghatározott tevékenységű sejtek csoportja a szövet. Míg a tűlevelű fák szövetei nem differenciáltak, tehát pl. ugyanazok a sejtek szállítanak és merevítenek, addig a lombos fák, az egynyári és az évelő növények szövetei már differenciáltak. [12]

A papíripar számára fontos, nemezelődésre alkalmas sejtek a szilárdítószövetből származnak. Ezek másodlagos vastagodásai tartalmazzák a papír szilárdságát adó viszonylag vastag fibrillakötegeket. A sejtméret határozza meg a rostos anyag alkalmasságát papíripari cellulóz gyártására. Minél nagyobb a sejtek átlagos hossza és minél nagyobb a sejtek közepes átmérőjének és falvastagságának aránya, annál alkalmasabb nyersanyaga a papíriparnak. [12]

3.3. A növények kémiai összetevői:

A növényi sejt legfontosabb kémiai összetevője a cellulóz, a $(C_6H_{10}O_5)_n$, tapasztalati képletű szénhidrát. A cellulóz lánc alakú polimer makromolekula, amely több száz, sőt több ezer egyforma alapegységből, ún. monomerből áll. Az anhidroglükóz $(C_6H_{10}O_5)$ képezi a monomert, az elméletileg glükózból egy molekula víz kiválásával keletkezik. Egy cellulózmolekulában levő monomerek számát polimerizációs foknak nevezik és P-vel jelölik. A cellulóz polimolekuláris, azaz különböző polimerizációs fokú láncokból áll, ezért mindig az átlagos polimerizációs fokot (P) kell megadni.

Ha a,

$P = 80$, úgy a cellulóz elveszti rostos és rostképző jellegét;

$P \geq 100$ — 200 között gyorsan nőnek a szilárdsági mutatók;

$P = 250 - 600$ között ez a növekedés enyhébb és $P = 600$ fölött már viszonylag csekély.

A pamutban majdnem vegytiszta cellulóz van, más növényekben a cellulóz kísérő anyagok közé van ágyazva. A növényi rostos anyag alkalmassága a cellulózzármazékok (pl. viszkóz, cellulóz-észter vagy éter) gyártására a kémiai összetételétől függ, mivel a gyártás során a rostos anyag oldásával a sejtszerkezet megszűnik. [12]

A papíriparban viszont a növényi nyersanyag sejtszerkezete megmarad és így az anatómiai szerkezet fontosabb, mint a kémiai összetétel. A növényi sejtfal szénhidrátjai nemcsak cellulózból, hanem hemicellulózokból állnak. Hemicellulózok: a növényi sejtfal

200-nál kisebb polimerizációs fokú, glükózegységekből álló poliszacharidjai, a glükóztól eltérő hexóz- és pentózalapú szénhidrátjai. [12]

3.4. Feltárás módszerei:

A papíriparban rostos félterméknek nevezik azokat a papírgyártásra, vagy vegyi feldolgozásra alkalmas növényi eredetű anyagokat, amelyeket kémiai vagy mechanikai feltárással, ill. ezek kombinációjával állítanak elő. A kémiai eljárással feltárt rostokra bontott termék a cellulóz, a mechanikai eljárással feltárt termék a facsiszolat, a kombinált eljárással előállított termék a fél cellulóz. A cellulózgyártás során, a különféle növényi nyersanyagokból kémiai kezeléssel a bennük levő inkrusztáló anyagokat eltávolítják, így papírgyártásra, vagy vegyi feldolgozásra alkalmas rostos, vagy papír- gyártásra alkalmas rostosítható félterméket lehet előállítani. Az inkrusztáló anyagokat eltávolító kémiai kezelés a kémiai feltárás. Amennyiben a feltárás után a nyersanyag eredeti alakját teljesen, ill. részben megtartotta, úgy a kémiai feltárást mechanikai kezelés (rostosítás) követi. A feltárás során az inkrusztáló anyagok eltávolítása sohasem tökéletes, tehát a kapott termék nem kémiailag tiszta cellulóz. A feltárás fokától függően különféle cellulózok állíthatók elő. A feltárást különböző előkészítő műveletek előzik meg: fa feldolgozása esetén a fa hántolása, aprítása és osztályozása, szalma feldolgozásakor pedig a szecsikázás és a szecska tisztítása. A kémiai feltárást és a mechanikai rostosítást különböző tisztítási műveletek követik. Ezek részint mechanikai: mosás és osztályozás; részint kémiai jellegűek: fehérités és nemesítés. [12]

A lignin kedvezőtlen a rostok mechanikai és fizikai tulajdonságaira, merevvé teszi azokat. Ez az a legfontosabb alkotórész, amelyet a feltárás alkalmával el kell távolítani. A fa 40—60%-a cellulóz. A cellulózt hozzá nagyon hasonló, de nálánál kisebb molekulatömegű szénhidrátok kísérik és ezekkel együttesen alkotja a holocellulózt. Az ipari cellulóz kémiailag sosem tiszta, mert mindig tartalmaz kísérő szénhidrátokat. A cellulózt analitikai módszerekkel sem tudják a kísérő szénhidrátoktól tökéletesen elválasztani, a választott analitikai módszertől függően változó mennyiségű, kisebb molekulatömegű szénhidrátot is tartalmazó cellulózt határoznak meg. A különböző fák hemicellulózai eltérő összetételűek. A fenyőfa legfontosabb hemicellulóza a glükomannán, míg a lombos fáké a 4-o-metil-glükuron-oxilán. [12]

A lignin képezi a faanyag 18— 30%-át. Nagyon reakcióképes anyag. A lombos fák ligninje több metoxi- csoportot tartalmaz, mint a fenyőfáé. Gyanták, terpének és zsírok a

faanyag 2—6%-át képezik. Szulfitos feltárás esetén a friss, nem tárolt fa zsírsavai és gyantái a víz, vagy a főzőfolyadék kalciumjával és magnéziumjával kenőcsszerű szappanokat képeznek, amelyek a cellulóz- és papírgyártás következő szakaszaiban sok nehézséget okoznak. A fa tárolása során a gyanták egy része kikerül a felületre, a terpénes olajok elillannak, ezáltal a gyanta megkeményedik, és a fa tisztításakor, aprításakor könnyebben kitördelődik. A levegő oxigénje a zsírokat és a gyantákat oxidálja, és hidroxisavak keletkezése következtében ezek elvesztik ragacsosságukat. [12]

3.4.1. A kraft (szulfátos) feltárási eljárás

A szulfátos vagy kraft eljárás a világ cellulóztermelésének kb. 80 %-ában használt kémiai feltárási módszer. A lúgos feltáró eljárások közül a szulfátos (Na_2S hatóanyag-tartalmú) a legfontosabb. Az elmúlt években létesített és a jelenleg tervezett cellulózzgyárak többsége ezt az eljárást alkalmazza. A „szulfátos” elnevezés abból származik, hogy a vegyszer regenerálási folyamatban a vegyszer veszteség pótlására nátrium-szulfátot használnak. A kémiai feltárási folyamatban a rostok a fa mátrixból felszabadulnak, mivel a lignin magas hőmérsékleten a főző vegyszerbe beoldódik. A hemicellulózok egy része szintén oldatba megy a feltárás folyamán. A kraft eljárásban az aktív feltárási folyadék (fehér lúg) nátrium-hidroxid (NaOH) és nátrium-szulfid (Na_2S) tartalmú. Mivel nagy mennyiségű nátrium-hidroxidot használnak, a feltárás kezdetén a pH 13 és 14 között van (alkalikus feltárási eljárás). A pH a feltárás folyamán fokozatosan csökken a ligninből és a szénhidrátokból felszabaduló szerves savak következtében. A feltárási lépcsőben előforduló kémiai reakciók következtében a visszamaradó ligninen kromofor-csoportok keletkeznek, amely miatt a cellulózzrost színe sötétebb lesz, mint a kiindulási faanyagé. A kraft cellulózzgyár négy fő részre tagolódik: nyersanyag előkészítés, kémiai rostosítás (ligninmentesítés) amihez egy teljesen zárt vegyszer és energia visszanyerési rendszer csatlakozik, egy nyitott vízrendszerrel üzemelő fehérítés és a külső szennyvíz-kezelő rendszer. Egy másik hagyományosabb felosztási rendszer: rostvonal, regeneráló rendszer és külső szennyvíz-kezelő rendszer. Néhány segédrendszer, mint például az osztályozási maradék kezelése, a fehérítő vegyszer előállító rendszer, a segéd erőmű-rendszer (gőz és elektromos energia) csatlakozik a fő részlegekhez. [12]

3.4.2. A szulfitos feltárási eljárás

A savas eljárások közül a savas biszulfitos eljárás a legfontosabb, mivel ezzel olcsón, jól fehéríthető termék állítható elő. A savas biszulfitos eljárással a cellulóz- félésegek széles skálája gyártható, a papírcellulóztól a nagy hozamú félcellulózokig, továbbá a kémiai cellulózig. Különösen jelentősek azok a törekvések, amelyekben a klasszikus kalciumbázisról a nátriumbázisra áttérve, a vegyszer regenerálását kívánják megoldani.

Az alkalmazott bázistól függően, a szulfitos feltárás legkülönbözőbb módjai valósíthatók meg, éspedig: pH = 2 alatt a savas biszulfitos (NaHSO_3 ; $+\text{SO}_2$), kb. pH = 4,5 a biszulfitos (NaHSO_3), pH = 7—8 között a semleges szulfitos (Na_2SO_3) és erősen lúgos közegben a lúgos szulfitos (Na_2SO_3 -(- NaOH)). A bázis oldékonyságától függ, hogy milyen feltárási eljárás alkalmazható.

A semleges közegben végzett feltárások közül a semleges szulfitos (monoszulfitos) a legfontosabb, amelyet elsősorban félcellulóz gyártásához használnak. Ezzel az eljárással főképpen lombos fákat és egynyári, valamint évelő növényeket lehet feltárni. Fenyőfa feldolgozására kevésbé alkalmas. [12]

3.5. A különböző feltáró vegyszerekkel gyártott cellulózok összehasonlítása.

A két legjelentősebb — a savas jellegű biszulfitos és a lúgos jellegű szulfátos — feltáró eljárásnak a nyersanyag kémiai összetevőire gyakorolt hatása egymástól különbözik. Azonos lignintartalmú szulfit- és szulfátcellulózban a hemicellulózok mennyisége és összetétele eltérő, ezenkívül különbségek mutatkoznak a hemicellulózok és lignin, sejtfalon belüli elhelyezkedésében is. A szulfátcellulózban a lignin egy egyenletesebben oszlik el a sejtfal különböző rétegeiben, mint a szulfitcellulózban. A két cellulóztípus fizikai és mechanikai tulajdonságaiban is vannak eltérések. A szulfitcellulóz színe világos, könnyebben őrlhető, míg a szulfátcellulóz szilárdsági jellemzői általában kedvezőbbek. [12]

Szulfít- és szulfátcellulóz fizikai és mechanikai jellemzőinek tájékoztató összehasonlítása:

Jellemzők	Szulfít-cellulóz	Szulfát cellulóz
Örlési idő, min	20	20
Örlésfok, °SR	25	15
Szakítási mutató, N-m/g	75	40
Szakítónyúlás, %	3	3
Repesztési mutató, kPa • m ² /g	5,5	3,0
Hajtogatások száma	1000	1000
Tépési mutató, mN-ntVg	11,0	18,0
Örlésfok, °SR	50	50
Örlési idő, min	45	150
Szakítási mutató, N-m/g	80	100
Szakítónyúlás, %	3,5	4
Repesztési mutató, kPa-mVg	6	7
Hajtogatások száma	2000	5000
Tépési mutató, mN-nrVg	8,0	11,0

1. táblázat: Szulfít- és szulfátcellulóz fizikai és mechanikai jellemzőinek tájékoztató összehasonlítása

Forrás: Dr. Vámos György :Papíripari kézikönyv (Műszaki Könyvkiadó)

4. Vizsgálatainkhoz használt minta alappapír típusok

Alapvetően 4 féle alappapír fajta használatos:

Kraftliner - primér fázisú, csak szulfátcellulózt tartalmaz -	fedőréteg
Testliner - másodlagos fázisú, 40/70 60/30%-ban tartalmaz hulladékot -	fedőréteg
Wellenstoff - másodlagos fázisú, nagyobb hulladéktartalmú -	hullámréteg
Schrentz - másodlagos fázisú, kizárólag hulladékpapírt tartalmaz -	fedő/hullámréteg

4.1. Testliner-jellemzése

Napjainkban a Testliner a legfontosabb nyersanyag a hullámpapíripar számára. Ez egy egy-, két- vagy többszörös fedőpapír 100%-ban újrahasznosított papírból. Németországban három Testliner fajtát különböztetünk meg: T1, T2, T3. A T1-es fajtánál a legjobb minőségű újrahasznosított papírt használják fel. A T2 és T3 típusoknál ennek megfelelően kevésbé

értékes papírok kerülnek felhasználásra. A legtöbb kétrétegű papírnál általában egy vastagabb hordozóréteget egy értékesebb fedőréteggel préselnek össze.[5]

Minden papírgyár a nyersanyagkeverék receptúráját és gyártási eljárást a saját tapasztalata alapján alakítja ki. Ebből kifolyólag a Testliner gyártási módszereire nem fogunk részletesen kitérni.

Döntő azonban, hogy a Testliner a hullámpapírgyártásban felhasznált formájában a Kraftliner-rel majdnem valamennyi szilárdsági mutatóban egyenértékű legyen. Azokat a repesztő szilárdságiértékeket, amelyekkel a Kraftliner rendelkezik a Testlinerrel csak akkor lehet elérni, hogyha a fajlagos tömege néhány százalékkal magasabb.[5]

4.2. Kraftliner-jellemzése

Kraftlinert régebben nátronpapírnak nevezték. Ez az elnevezés még abból az időből származik, amelyben ezt az anyagot úgynevezett nátroneljárással főleg Skandináviában állították elő. Ma már szulfáteljárást használnak. Ezen eljárás után nevezték el azt a kiindulási terméket, amiből a Kraftlinert készítik. A szulfátos eljárás egyik előnye, éppen a cellulóz kímélő módon történő feltárása a faanyagból, miközben a rostok sértetlenek maradnak. Ennek kímélő eljárásnak köszönheti a Kraftliner a szilárdságát. Ha a Kraftlinert fehéritik, ez a vegyi kezelés a rostok erősebb igénybevételéhez vezet. A fehéritett Kraftliner tehát kevésbé erős mint a természetes barna. A Kraftliner a hullámpapírgyártás egy értékes nyersanyaga. Ez a papírfajta tette lehetővé a hullámpapír sikertörténetét, mert a Kraftliner használatával a hullámpapír csomagolás eredményesen versenyezhetett a faládával és a kartoncsomagolással. Egy hullámpapír csomagolás, amelynek külső és belső fedőpapírja Kraftlinerből áll egy különösen ellenállóképes szállítási csomagolást tesz lehetővé, mert a Kraftliner magas szilárdsági mutatóval rendelkezik. Egy Kraftliner fedőréteg különösen jó védelmet nyújt szakítás, vágás és repesztés ellen. [5]

4.3. Schrentz-jellemzése

A Schrentz kiindulási alapanyag rendszerint nem válogatott hulladékpapír. Minden papírgyár arra törekszik, a papírok szilárdságának minimális minőségét garantálni tudja. Ezek minimális feltételek alatt gyártott schrentz-et a hullámpapírgyártás „könnyű” típusok területén belső fedésre használták, a többretegű hullámpapírnál a köztes hullámrétegre és az egészen könnyű

típusoknál pedig a külső fedésre is használják. Az egyrétegű hullámpapír gyártásánál a schrentz a megfelelő anyag egy normál csomagolási igényhez.[5]

5. A hullámpapírlemezhez használt alappapírok azonosítására alkalmas új módszer bevezetése

Az eddig létező azonosítási problémák és nehézségek leküzdésére, feltételeztük, hogy egy kémiai analitikai módszerrel a termikus analízis egyik fajtájával, a DSC (differenciális pásztázó kalorimetria) vizsgálat segítségével, azonosítható válnak a kis eltérést mutató alappapírok, például a TL1, TL2, TL3 azonos négyzetméter tömegű változatai. Ezen kívül lehetővé teszi a papírok besorolását a kapott eredmények segítségével.

5.1. Termikus analízis

Hő hatására az anyagokban különféle fizikai és kémiai átalakulások mennek végbe. Az átalakulás hőmérséklete kizárólag az adott anyagra jellemző. Azokat a módszereket, amelyeknél a minta fizikai és kémiai tulajdonságainak a megváltozásait a hőmérséklet függvényében mérik, termikus módszereknek nevezzük. A hőmérsékletet emellett szabályozni is kell, amit vagy konstans értéken tartanak (izotermikus mérések) vagy adott hőmérséklet-program szerint változtatnak (dinamikus mérések). Izotermikus méréseknél az idő függvényében megrajzolt görbéken csúcs vagy lépcső formájában mutatkozik.[8]

A fontosabb termoanalitikai módszereket tartalmazó táblázat:

Vizsgált tulajdonság/ mért paraméter	elnevezés	rövidítés
tömeg	Termogravimetria	TG
dm/dt	Derivatív termogravimetria	DTG
$T_{\text{minta}} - T_{\text{referencia}}$	Differenciális termikus analízis	DTA
dH/dt entalpiaváltozás	Differenciális pásztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimetry)	DSC
mechanikai tulajdonság (deformáció, modulusz)	Termomechanikai analízis Dinamikus termomechanikai analízis	TMA DMA
felszabaduló gázok mennyisége	Fejlődő gáz kimutatása Fejlődő gáz analízise (involved gas detection/analysis)	EGD EGA
elektromos tulajdonság	Dielektromos analízis	DEA

2.ábra: Termikus analitikai módszerek

Forrás: saját táblázat

A hőmérséklet változása közben általában fázisátalakulások, kémiai reakciók játszódnak le (ezért is nevezhetjük kémiai analitikai módszereknek), a mérési eredményekre a minta sajátságain kívül (összetétel, szerkezet, morfológia) a kísérleti körülmények (felfűtési sebesség, a minta nagysága, öblítő gáz minősége) is hatnak. A hő okozta változásokra (izoterm vizsgálat) értelemszerűen az alkalmazott hőmérséklet, a hőhatás ideje, illetve nem izoterm folyamatoknál a hőmérsékletemelkedés sebessége van a legnagyobb befolyással. Túl lassú felfűtés esetén a változást jelző csúcsok mérete jelentősen csökken, túl gyors hevítéskor pedig annyira megnőhet, hogy a szomszédos csúcsok összeolvadnak (az egymást követő folyamatok miatt). A leggyakrabban alkalmazott felfűtési sebesség 5, 10, 20 K/perc.

A mintát körülvevő atmoszféra jellege is alapvetően meghatározza a lejátszódó folyamatokat. Inert gáz alkalmazásakor (pl. nitrogén, argon, hélium) az oxidációs folyamatok visszaszorulnak, inert atmoszféra a termikus bomlás folyamatainak kedvez. Oxigén, illetve levegő jelenlétében, különösen magas hőmérsékleten az oxidációs reakciók a mérvadóak.

A mérésekhez használt minta mennyisége is meghatározó. A mai modern készülékeknél 1-10 mg-nyi mintabemérés a szokásos. A termikus bomlás a lehető legkisebb anyagmennyiség mellett tökéletes, a DSC csúcsok élesebbek, a minta tökéletesen elég. A mintamennyiség növelésének hatására a csúcsok hőmérséklete magasabb értékre tolódik. Kutatási és minőségellenőrzési célú termo analitikai méréseket ma mesterséges polimereken és műanyag termékeken végeznek a legnagyobb számban. A polimerek jellemzésében igen fontosak az elsőrendű fázisátmenetek (olvadás, kristályosodás) mellett a szerkezet másodrendű átalakulásai (üvegesedési hőmérséklet, T_g). Ezek mérésére szinte egyedülállóan előnyös lehetőségeket nyújtanak a megfelelően kiválasztott termikus módszerek (pl. DSC), amellyel a tér hálósodás folyamata, a térhálósság foka, kristályosság mértéke is nyomon követhető. A termikus analízis kétféle információt tud nyújtani. Egyrészt a folyamat jellemző átalakulási hőmérsékleteit határozhatjuk meg minőségi jellemzőként, másrészt az átalakult anyag mennyiségével arányos jelet kapunk. Ha az anyag tisztaságát akarjuk megnézni, akkor van egy adattár, amely tartalmazza a tiszta anyagok görbéit. Ilyenkor a regisztrált görbe célirányos kiértékeléséről van szó. A termo analitikai görbék jelentős részének lefutását már kis mennyiségű szennyező jelentősen befolyásolja.

Olvadáskor endoterm, kristályosodáskor exoterm csúcsot kapunk, és hagyományosan a csúcshőmérsékletet tekintjük az átmenet hőmérsékletének. Az üvegesedés nem elsőrendű fázisátmenet, ott a hő kapacitás változik meg a hőmérséklet függvényében, és egy lépcsőt látunk a görbén. A kristályosodás vizsgálatokor egyenletesen hűtik a mintát és mérik a

felszabaduló hőt. Ilyenkor is a csúcs hőmérsékletét tekintjük a kristályosodás hőmérsékletének. (Az, hogy az exoterm és endoterm csúcsok milyen irányba mutatnak, a készüléket gyártó által alkalmazott konvenció függvénye.)[8]

5.2. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A pásztázó differenciál kalorimetria (Differential Scanning Calorimetry; DSC) olyan módszer, amellyel adott anyag (vagy keverék) hevítés (vagy hűtés) folyamán lezajló energiaváltozásait követhetjük, továbbá meghatározhatjuk entalpia- és fajhőváltozásait, valamint azokat a hőmérsékleteket, amelyeken ezek a változások végbemennek.

A módszert annak a hőmérsékletre vonatkoztatott hőáramlás-különbségnek a hőmérséklet függvényében történő meghatározására használjuk, amely a vizsgálati minta és az összehasonlító cella között mutatkozik az elnyelt vagy felszabadult hő következtében. A DSC készülékeknek két típusa használatos. Az egyik típus esetében energiakompenzációval zéró hőmérsékletkülönbséget tartunk fenn a minta és a referenciaanyag között, a másik típus esetében pedig állandó felfűtési sebességet alkalmazunk, és a minta és a referenciaanyag közti hőáramlásbeli különbséget a hőmérséklet differenciálhányadosaként regisztráljuk.[9]

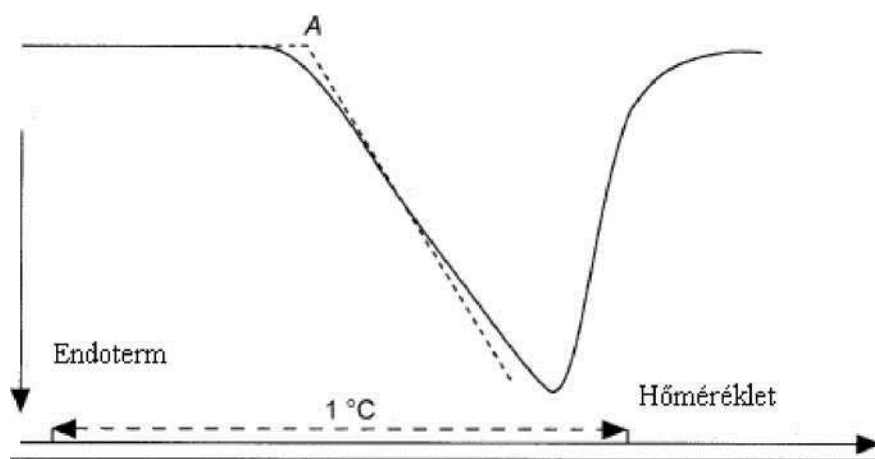
Készülék. Az energiakompenzációs készülék fő része a kemence, amelyben a referenciacellát és a vizsgálati cellát tartalmazó mintatartó található. A hőáramlás különbség mérésén alapuló készülék kemencéjében egyetlen cella van, a referenciatégely és a mintatégely elhelyezésére szolgáló mintatartóval.

A készülék további alkotóelemei: számítógéphez csatlakoztatható hőmérséklet-programozó, hő értékelő(k) és regisztráló berendezés. A méréseket szabályozott gáztérben kell végezni.

A készülék kalibrálása. A készülék hőmérsékleti- és entalpia-skáláját nagy tisztaságú indiummal vagy egyéb, megfelelő bizonylattal ellátott anyaggal kalibráljuk, a használati utasítás szerint. A linearitást két fém - pl. indium és cink - kombinációjával ellenőrizhetjük.

Vizsgálat. A vizsgálandó anyag megfelelő mennyiségét megfelelő tégelybe mérjük és a tégelyt a mintatartóba helyezzük. A cikkelyben előírtak alapján beállítjuk a kezdeti és a végső hőmérsékletet, valamint a felfűtési sebességet.

Elkezdjük a vizsgálatot és felvesszük a differenciál termo analitikai görbét, amely az abszcisszán a hőmérsékletet vagy időt (balról jobbra növekvő értékekkel), az ordinátán pedig az energiaváltozást (a változás endoterm vagy exoterm jellegének megfelelően beállítva) ábrázolja.



3.ábra: Jellegzetes differenciális termo analitikai görbe

Forrás: http://www.ogyi.hu/dynamic/4_2008/2.2.34.pdf

Az a hőmérséklet, amelyen az átalakulás bekövetkezik (kezdeti hőmérséklet) megfelel a meghosszabbított alapvonal és a legnagyobb meredekség pontjához (inflexiós pont) szerkesztett érintő metszéspontjának. A hőmérsékletfüggő átalakulás befejeződését a görbe csúcsa jelzi.

Az átalakulás entalpiája arányos az alapvonaltól mért görbealatti területtel; az arányossági tényezőt valamely ismert anyag (pl. indium) olvadáshőjének ugyanazon körülmények között végzett mérésével határozzuk meg.

Minden termogramnak tartalmaznia kell a következő adatokat: az alkalmazott körülmények, a legutóbbi kalibrálás eredménye, a minta mérete és azonosítása (beleértve a korábbi hőkezeléseket is), tartály, gáztér (megnevezés, áramlási sebesség, nyomás), a hőmérsékletváltozás iránya és sebessége, a műszer és a regisztráló berendezés érzékenysége.[10][11]

Kémiai átalakulások. Adott kísérleti körülmények között végbemenő reakció reakcióhőjének és reakcióhőmérsékletének mérése. Ezáltal lehet meghatározni pl. valamely bomlás vagy deszolvatáció kinetikáját.

szilárd-szilárd átalakulás	Allotrópia-polimorfia üvegesedés deszolvatáció amorf-kristályos
szilárd-folyadék átalakulás	olvadás
szilárd-gáz átalakulás	szublimáció
folyadék-szilárd átalakulás	fagyás átkristályosodás
folyadék-gáz átalakulás	párolgás

4.ábra: fázisátalakulások

Forrás: saját táblázat

Fázisdiagramok. Szilárd elegyek fázisdiagramjainak elkészítése. A fázisdiagram elkészítése fontos lépés lehet valamely gyógyszerkészítmény összetételének kialakításában és a fagyasztva-szárítás folyamatának optimalizálásában.

A tisztasági fok meghatározása. DSC-vel mérve az olvadáshőt és az olvadáspontot, néhány milligramm mintából, egyetlen termodiagram felvételével meghatározhatjuk adott anyagban a szennyező mennyiségét és feleslegessé válnak a tényleges hőmérséklet (olvadáspont) meghatározásához szükséges, pontos és többször megismételt mérések.

6. Az új azonosítási módszer bevezetésének indokoltsága

Mivel a papírban cellulózrostok találhatóak ezért, szerves anyagnak minősül, ezért hő hatására az anyagban különféle fizikai és kémiai átalakulások mehetnek végbe. A jól ismert DSC vizsgálat használhatósága a polimereknél ösztönzött minket a fedő és hullámpapírrétegekhez használt alappapírokon a vizsgálat elvégzésére. A vizsgálat az iparban elterjedt anyagazonosítási módszer, melyet leginkább a gyógyszeriparban és könnyűiparban használnak.

Mivel a szerves anyagok az anyagban a DSC vizsgálat során különbözőséget mutatnak, ezért egy adott anyagra meghatározott paraméterű eredmények születhetnek, mely eredmény csak arra az egyetlen anyagfajtára jellemző. Ezáltal a végtermék és az alapanyaga is könnyen besorolhatóvá válik, hasonlóan a polimerek családjához, melyeknek a minősége és összetétele az e fajta vizsgálatok során egyszerűen meghatározható.

Ezt a vizsgálati módszert alkalmazva az alappírok esetében, összefüggések születhetnek a különböző vizsgálati módszerek és a kalorimetria között. Ez elősegítheti az egyszerűbb, átláthatóbb besorolását az alappapír típusoknak, mivel nincsenek jól elkülöníthető határértékei a most létező fajtáknak.

- A hullámpapír lemezek esetében a várt mechanikai tulajdonságok lecsökkenése.
- A polimereknél bevált DSC vizsgálat alkalmazása az alappapírok esetében.
- Az egyes papírtípusok értékeinek táblázatba foglalása.
- Az értékek kiértékelése és ábrázolása után az egyes típusok tartományának meghatározása.
- Az összes anyag összevetése és szórása által, az azonosítás megkönnyítése.
- A gyártók által közkedvelt adalékanyagok papírfajták belekeverésének kizárása és ellenőrzése.
- A cellulózok vizsgálata után, az alappapírok alapanyagának azonosítása.

7. A vizsgálat folyamata

1. A vizsgálatunk alatt, az első dolgunk a mintaanyag előkészítés szerepelt, ami alatt egy 5-15 mg-os mintadarabot helyeztünk egy 120 és 30 mikroliteres téglékbe, majd egy mg mérleg segítségével megmértük a pontos tömegét a megtöltött téglének, amely később a vizsgálat során nagyon meghatározó és komoly befolyásolási tényezővel bír.
2. Ezután elhelyeztünk egy referencia és a megtöltött téglét a Setaram típusú DSC gépben.
3. A mérést automatikusan végző szoftveres programok állítottuk be a megfelelő értékekre. A legfontosabb értékek:
 - a. A minta tömegének pontos beállítása.
 - b. A három vizsgálati szakasz beállítása: Előfűtés, Felfűtés, és a hűtés szakasza. Itt nagyon fontos volt a maximális hőmérséklet beállítása, mivel ha az anyag égni kezd,

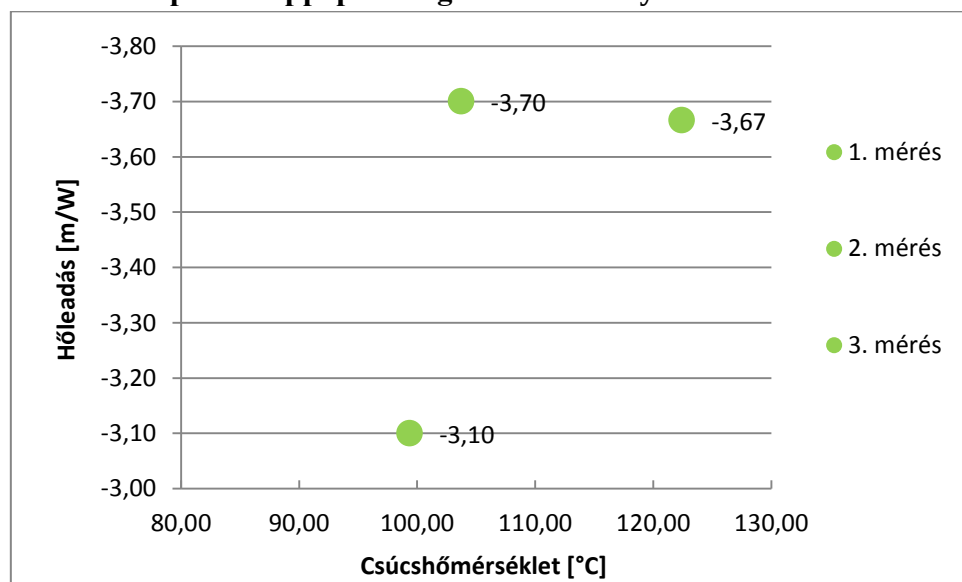
mert olyan magas a hőfok, akkor a keletkezett Szén és egyéb adalékanyag származékok, melyek az égés során keletkeznek, befolyásolhatják a mérési eredményeket, amit mindenképpen el akartunk kerülni. A felfűtési szakaszt 10K/min.-es sebességre állítottuk, mivel a gyors felfűtési sebesség eredményeképpen, eltérő nem megfelelő diagramok születhetnek.

- c. Egy ilyen vizsgálat lefutása az első szakasztól az utolsóig kb. 2 óráig tartott.
4. A vizsgálat végén minden mérést elmentettünk és egy másik program segítségével, elemeztük a kapott diagramokat, ezenkívül a mintával megtöltött téglákat felnyitottuk és szemrevételeztük az anyag változását.
5. A teljes vizsgálat alatt kb. 50 db vizsgálatot végeztünk el.

8. Kraft típusú alappapír vizsgálata

A Kraftliner típusú alappapír vizsgálatának eredményei bizonyultak a legmeghatározóbbaknak, felvetésük szerint, mivel az iparban készült alappapírok közül ennek a papírnak az alapanyaga a legtisztább. Ezért besorolásunk során a többi papírfajtát, ehhez a minőségi alappapír eredményéhez hasonlítottuk.

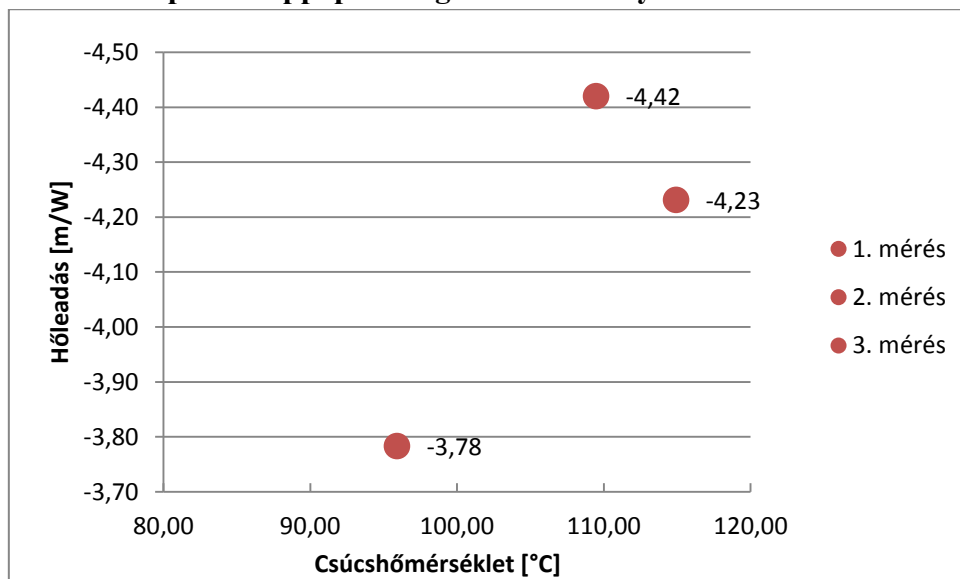
8.1. Kraftliner 135 típusú alappapír vizsgálati eredményei



2. táblázat: A Kraftliner 135 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

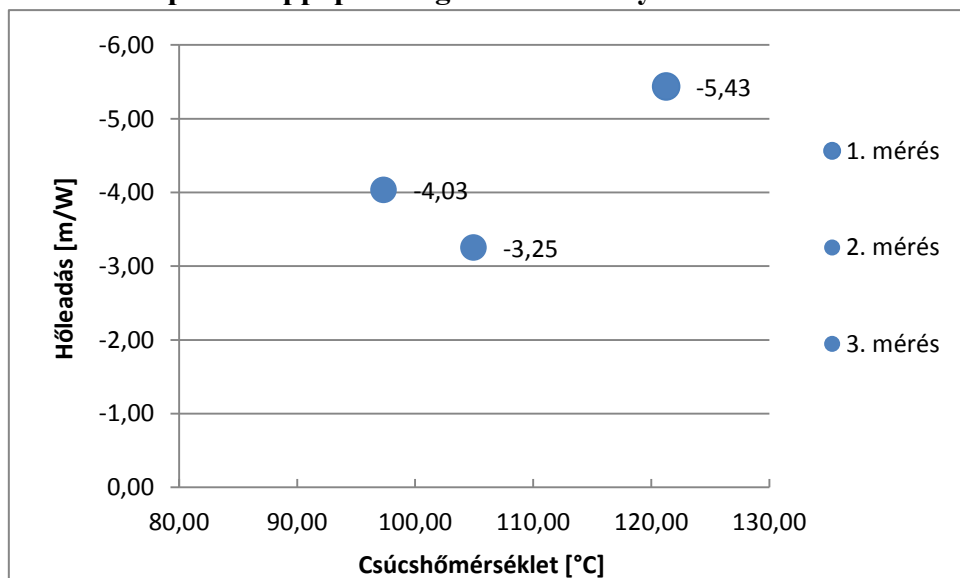
8.2. Kraftliner 186 típusú alappapír vizsgálati eredményei



3. táblázat: A Kraftliner 186 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

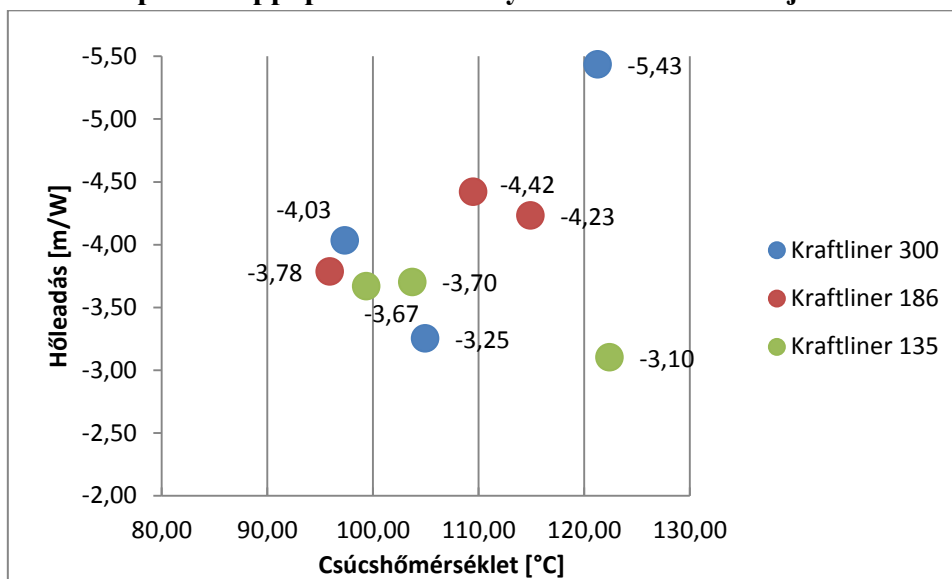
8.3. Kraftliner 300 típusú alappapír vizsgálati eredményei



4. táblázat: A Kraftliner 300 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

8.4. A Kraftliner típusú alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése



5. táblázat: A Kraftliner típusú alappapírok összesített mérési eredményei

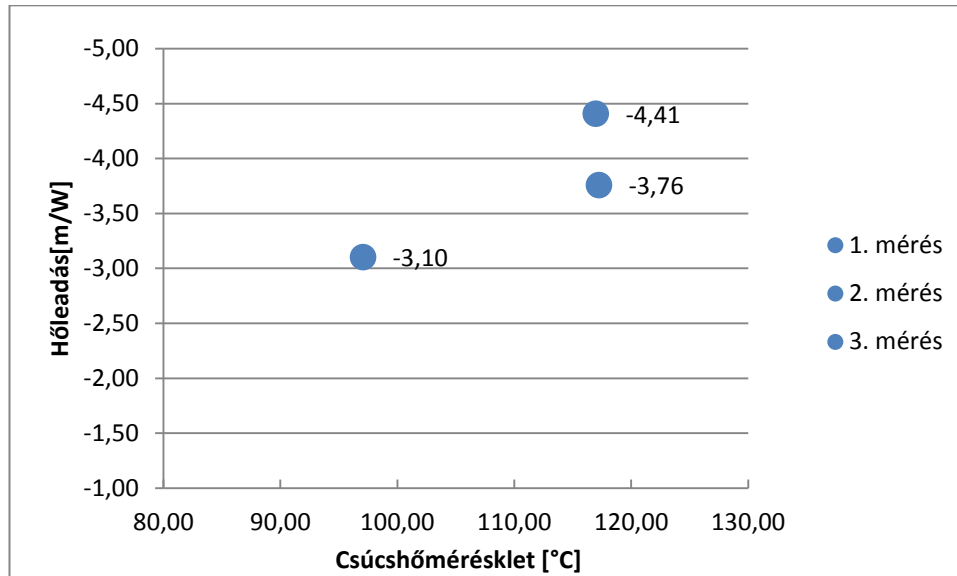
Forrás: Saját szerkesztés

Az összesítő táblázatban 3-3 mérést tüntettünk fel, jól megfigyelhető az eredményekből, hogy kis szórást mutatnak. A minimális szórások feltételezett oka az anyag összetételben keresendő, mivel ez a fajta alappapír a legjobb minőségű ezért kevesebb adalékanyagot és újrahasznosított papírt tartalmaz. Az eredmények nevei mellett feltüntettük a négyzetméter tömegét az egyes vizsgálati mintáknak, de ez semmiféle összefüggésben nincs az eredményekkel, mivel a vizsgálat közben, kis tűréssel azonos tömegű mintákat vettünk (10-15mg).

9. Testliner típusú alappapír vizsgálata

A Testliner típusú alappapír használata rendkívül elterjedt, mivel gyártása során, kevesebb tiszta cellulózt használnak fel, mely gazdaságosabbá teszi mint a Kraftliner típusúakat.

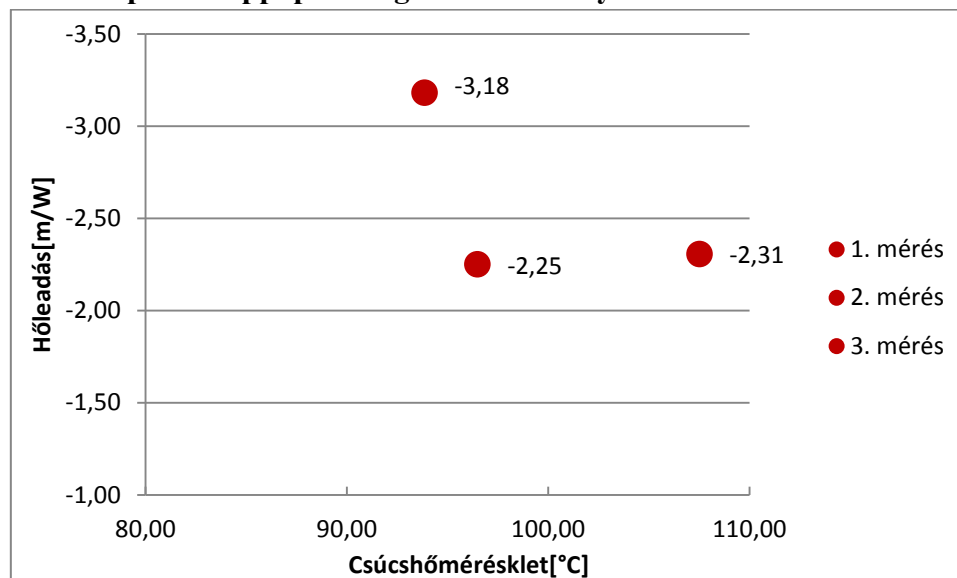
9.1. Testliner I. típusú alappapír vizsgálati eredményei



6. táblázat: A Testliner I. típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

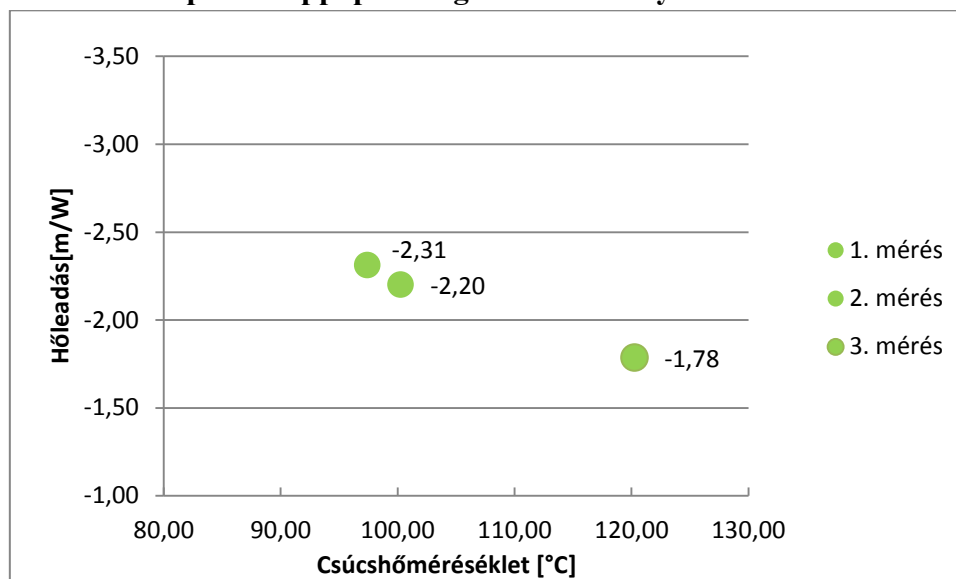
9.2 Testliner II. típusú alappapír vizsgálati eredményei



7. táblázat: A Testliner II. típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

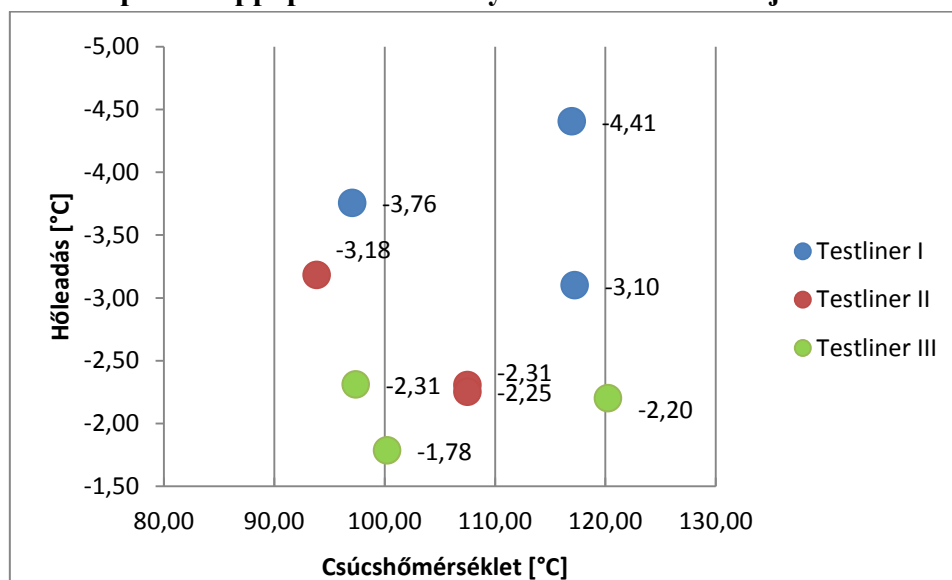
9.3. Testliner III. típusú alappapír vizsgálati eredményei



8. táblázat: A Testliner III. típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

9.4. A Testliner típusú alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése



9. táblázat: A Testliner típusú alappapírok összesített mérési eredményei

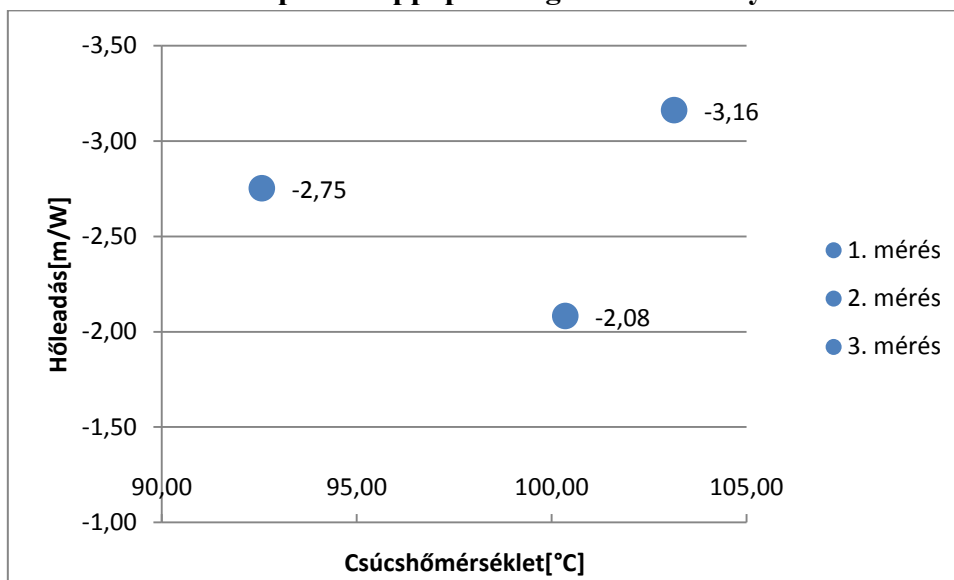
Forrás: Saját szerkesztés

Az összesítő diagram alapján, jól megfigyelhető, hogy bár a TL1 típusú alappapír esetében a Kraftlinerhez hasonló eredmények születtek, míg a TL2 és TL3 esetében az eredmények nagyobb szórást és alacsonyabb értékeket mutattak. Ez azért lehetséges, mivel a TL1 papír gyártása során használnak fel a legtöbb tiszta cellulózt, ezért mind az általunk vizsgált módszerrel mind a mechanikai vizsgálatok bizonyítják, hogy ennek a papírnak a legmagasabb a szilárdsági mutatója a többihez képest ebben az alappapír kategóriában.

10. Hullámréteghez és belső fedőréteghez használt alappapírok vizsgálata (Schrentz-Wellenstoff)

A címből is látható, hogy bár két fajta alappapírt vizsgáltunk de egy néven az alacsonyabb minőségű alappapírok alatt említjük őket, erre azért volt szükség, mivel ezeknél a papíroknál nagyon kis szilárdsági és minőségbeli eltérések vannak.

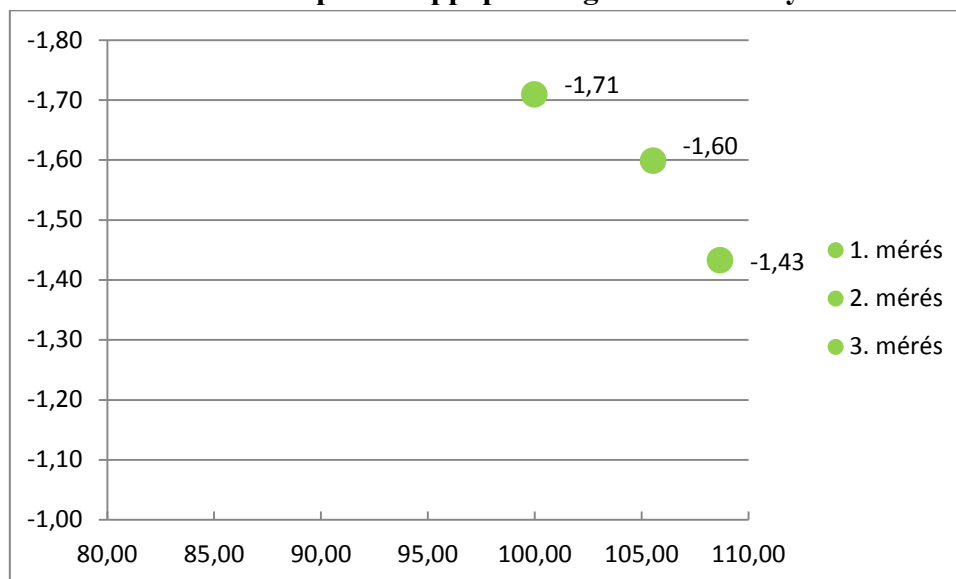
10.1. Schrentz 100 típusú alappapír vizsgálati eredményei



10. táblázat: A Schrentz 100 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

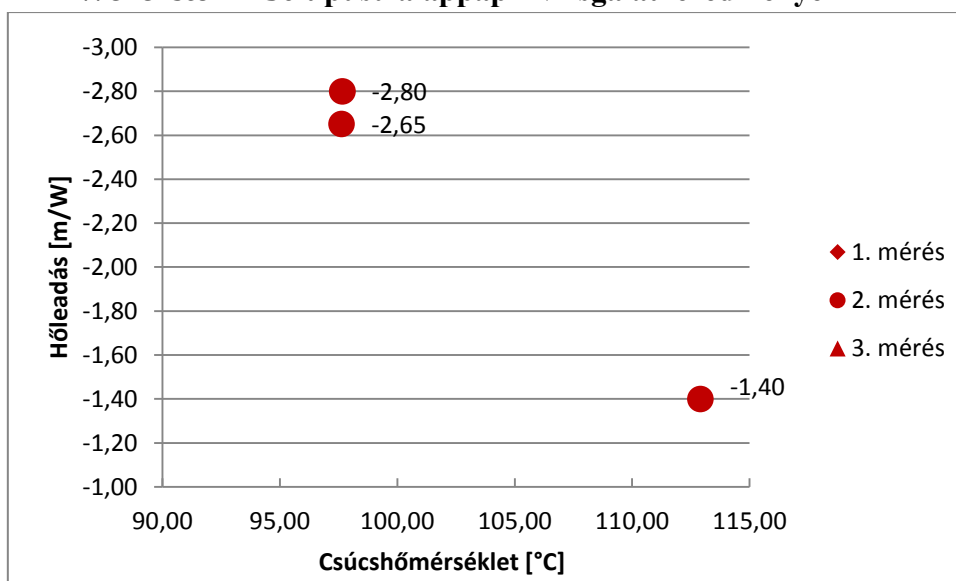
10.2. Wellenstoff 100 típusú alappapír vizsgálati eredményei



11. táblázat: A Wellenstoff 100 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

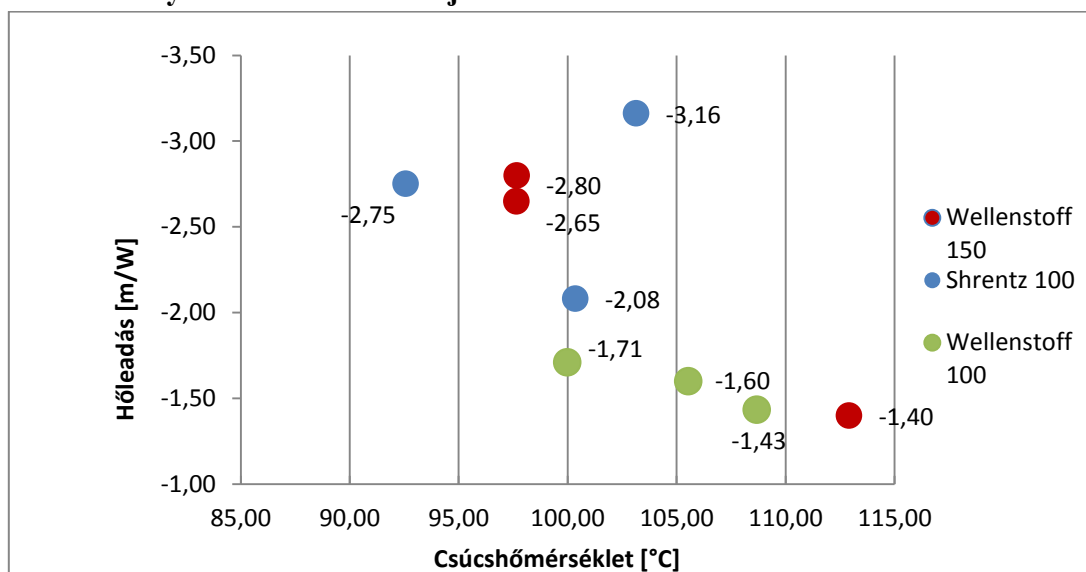
10.3. Wellenstoff 150 típusú alappapír vizsgálati eredményei



12. táblázat: A Wellenstoff 150 típusú alappapír mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

10.4. A hullámréteghez és belső fedőréteghez használt alappapírok eredményeinek összesítése és jellemzése



13. táblázat: A Schrentz és Wellenstoff típusú alappapírok összesített mérési eredményei

Forrás: Saját szerkesztés

A Schrentz és a Wellenstoff minőségű alappapírok esetében csak 3-3 vizsgálatot tüntettünk fel, ennek oka a nagy szórást mutató értékek. Mivel a vizsgálatunk termoanalízisen alapszik, tehát a hőleadást, hőfelvételt vizsgáljuk, ezért a többi „tisztább” papírhoz képest nagy eltérést mutató eredményeink lehetséges okai az újrahasznosított papír nagyobb aránya, a vegyi anyagok meghatározóbb jelenléte lehet, bár a vizsgálati mintavétel egyszerűsége néhány vizsgálati eredményt átfedésbe helyezett a magasabb minőségű papírokkal.

11. Az azonosítási módszer eredményei alapján, egy új besorolási módszer szemléltetése diagramok segítségével

Az összesített táblázatból megfigyelhetjük, hogy az egyes papírtípusok eredményei között összefüggés keletkezett. A Kraftliner típusú papír esetében a Hőmérséklet csúcserőértéke a 98-99 °C fok körül alakul, a hő leadása pedig átlagosan -2,93 mW szerint. A többi papírfajta megvizsgálása után, kiderült, hogy -3,3 mW és -6 mW közötti hő leadási érték, csak a Kraftliner típusú papírok esetében született. Ennek a magyarázata az, hogy mint már előző fejezetekben látható volt a Kraftliner papír gyártása során, nem használnak fel

újrahasznosított, megtördelt cellulóz rost szálú alapanyagot, ezzel szemben csak tiszta cellulózok kerülnek felhasználásra, mely szívóssága és erőssége, valamint hő leadása is jól kivehető az eredményekből.

Az egyre nemesebb papiroktól haladva lefele azt vehetjük észre, hogy a Shrenz, Testliner és Wellenstoff papíroknál, a minőség romlása miatt, csökken az átlagos hő leadás átlagosan -2-2,5 mW-ig, melynek a magyarázata, hogy ezek az anyagok sokkal több adalékanyagot és újrahasznosított papírt tartalmaznak, melyek mechanikai és kémiai tulajdonságait az egyéb szennyező anyagok is tovább rontanak. Összességben elmondható az anyagokról, hogy a négyzetméter tömeg csekély mértékben, de befolyásolja a hőmérséklet csúcs alakulását, legjobban a Kraftliner 135 és Kraftliner 200-300 esetében figyelhetjük meg, hogy eltolódott ez az érték. (Kraftliner 135- 98 fok; Kraftliner 200-300-110 és 100,5 fok). A hő leadást viszont a tiszta alapanyagú fajták között nem változtatta meg, de a különböző alacsonyabb minőségű papíroknál, nem volt egyértelmű adat erről, ezt befolyásolhatta az adalékanyag, vagy az hogy a papír minden része más összetételű és a mintavételezés során nem lehetett „azonos” papírdarabot vizsgálni. A minőség romlásával a hőmérséklet csúcs lecsökkenését figyelhattuk meg, ez megmagyarázza, hogy a papír ellenálló képessége is kevésbé olyan jó, mint a hosszú cellulóz rost tartalmú típusok esetében. Tehát a minőségi papírok esetében egy alacsonyabb négyzetméter tömegű papír is alkalmas lehet a szállítási feladatok ellátására.

11.1. Mérési eredmények

A vizsgálatához használt papírfajta			1,00			
típus	m [g/m ²]	verzió	T max [°C]	Heatflow [mW]	Heat [J/g]	tömeg [mg]
Kraftliner	135	1ver	99,39	-3,10	38,009	7
Kraftliner	135	2ver	93,14	-2,00	15,274	4
Kraftliner	135	3ver	103,75	-3,70	63,034	8,4
Kraftliner	135	4ver	124,19	-2,40	57,273	9,2
Kraftliner	135	5ver	106,42	-6,29	148,879	10,2
Kraftliner	135	6ver	111,52	-5,35	107,27	10,4
Kraftliner	135	7ver	122,42	-3,67	66,436	10,4
Átlag			108,69	-3,79	70,88	8,51
Szórás			11,51	1,55	44,44	2,35
Kraftliner	200	1ver	110,68	-5,61	77,343	13,9
Kraftliner	200	2ver	109,49	-4,42	94,649	11,1
Kraftliner	186	1ver	118,36	-2,11	52,154	8,6
Kraftliner	186	2ver	95,93	-3,78	107,9	10

Kraftliner	186	3ver	111,45	-2,91	65,996	13
Kraftliner	186	4ver	114,94	-4,23	123,197	10
Átlag			110,14	-3,84	86,87	11,10
Szórás			7,68	1,22	26,66	2,01
Kraftliner	300	1ver	104,96	-3,25	50,946	6,1
Kraftliner	300	2ver	100,63	-3,20	31,533	7,2
Kraftliner	300	3ver	96,07	-3,15	19,614	5,1
Kraftliner	300	4ver	121,30	-5,43	105,967	15,3
Kraftliner	300	5ver	97,36	-4,03	133,927	10,4
Átlag			104,06	-3,81	68,40	8,82
Szórása			10,23	0,98	49,37	4,13
Schrenz	100	1ver	92,58	-2,75	82,47	7,3
Schrenz	100	2ver	103,15	-3,16	96,152	10,2
Schrenz	100	3ver	100,36	-2,08	60,863	6,3
Schrenz	100	4ver	111,57	-4,40	96,94	11,3
Schrenz	100	5ver				
Átlag			101,91	-3,10	84,11	8,78
Szórás			7,84	0,98	16,86	2,36
Testliner 1	200	1ver	85,06	-2,20	11,611	4,3
Testliner 1	200	2ver	97,08	-3,10	102,208	7,8
Testliner 1	200	3ver	100,12	-2,05	28,451	6,1
Testliner 1	200	4ver	99,70	-5,92	166,855	12,3
Testliner 1	200	5ver	116,99	-4,41	149,975	10,4
Testliner 1	200	6ver	117,26	-3,76	122,706	12
Átlag			102,70	-3,57	96,97	8,82
Szórás			12,45	1,46	63,82	3,27
Testliner 2	170	1ver	96,50	-2,25	44,127	4
Testliner 2	170	2ver	93,87	-3,18	42,474	8
Testliner 2	170	3ver	97,00	-2,15	44,127	3,6
Testliner 2	170	4ver	107,53	-2,31	54,453	13,2
Testliner 2	170	5ver	114,26	-4,73	126,7	13,3
Átlag			101,83	-2,92	62,38	8,42
Szórás			8,69	1,09	36,27	4,73
Testliner 2	200	1ver	97,16	-1,92	80,519	5,1
Testliner 2	200	2ver	97,16	-1,95	82,627	5,1
Testliner 2	200	3ver	102,76	-2,25	56,489	6,3
Testliner 2	200	4ver	109,21	-3,43	69,404	15,1
Testliner 2	200	5ver	107,76	-2,02	70	12,4
Átlag			102,81	-2,31	71,81	8,80
Szórás			5,69	0,64	10,45	4,64
Testliner 3	130	1ver	97,43	-2,31	19,062	6
Testliner 3	130	2ver	100,26	-2,20	69,388	5,3

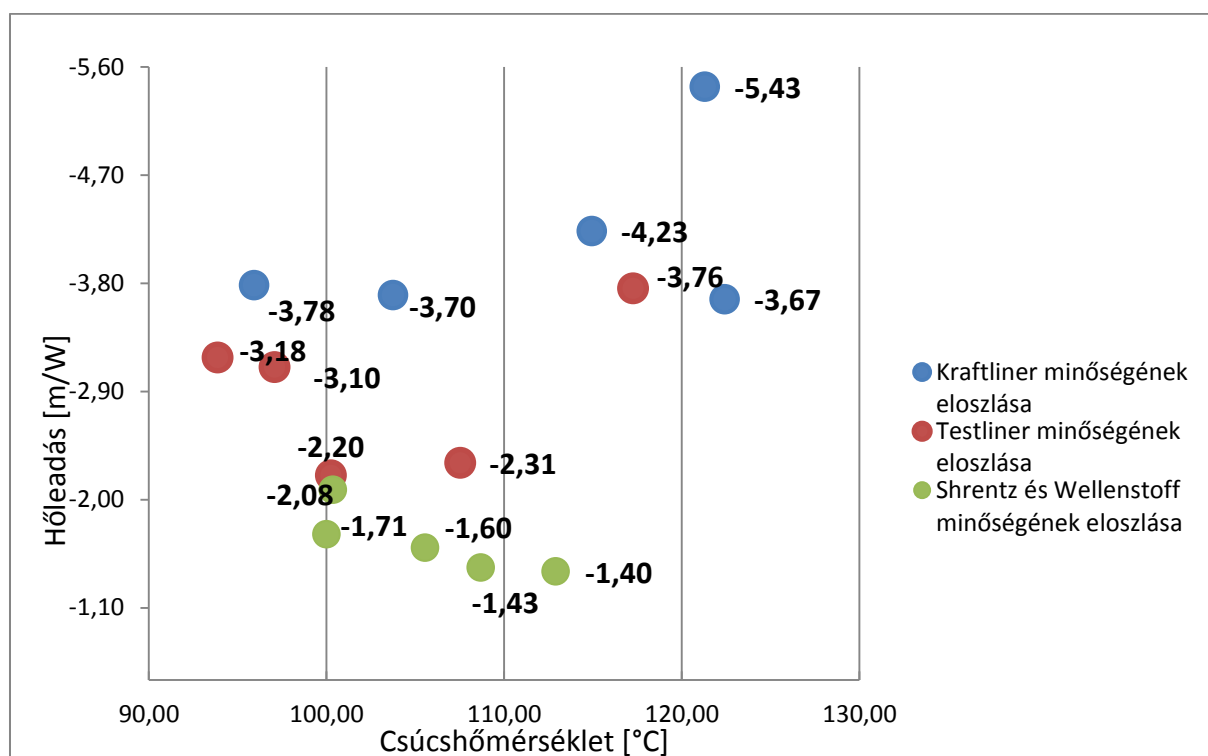
Testliner 3	130	3ver	98,80	-2,50	25,131	5,4
Testliner 3	130	4ver	120,28	-1,78	50,81	11,8
Testliner 3	130	5ver	106,82	-3,28	94,68	11,8
Átlag			104,72	-2,41	51,81	8,06
Szórás			9,42	0,55	31,35	3,42
Wellenstoff	150	1ver	97,66	-2,80	21,704	4,9
Wellenstoff	150	2ver	97,64	-2,65	77,686	6,8
Wellenstoff	150	3ver	103,98	-2,90	73,637	7,6
Wellenstoff	150	4ver	112,91	-1,40	26,481	14,8
Wellenstoff	150	5ver	124,16	-2,80	54,615	17,4
Átlag			107,27	-2,51	50,82	10,30
Szórás			11,32	0,63	25,97	5,46
Wellenstoff	100	1ver	108,68	-1,43	38,068	11,3
Wellenstoff	100	2ver	105,55	-1,60	36,837	13,3
Wellenstoff	100	3ver	108,68	-3,18	100,237	10,4
Wellenstoff	100	4ver	100,00	-1,71	45,72	11,6
Wellenstoff	100	5ver	109,39	-2,58	77,265	10,7
Átlag			106,46	-2,10	59,63	11,46
Szórás			3,91	0,75	28,01	1,13

14. táblázat: Mérési eredmények összesítő táblázata

Forrás: Saját szerkesztés

12. Az eredmények összegzése

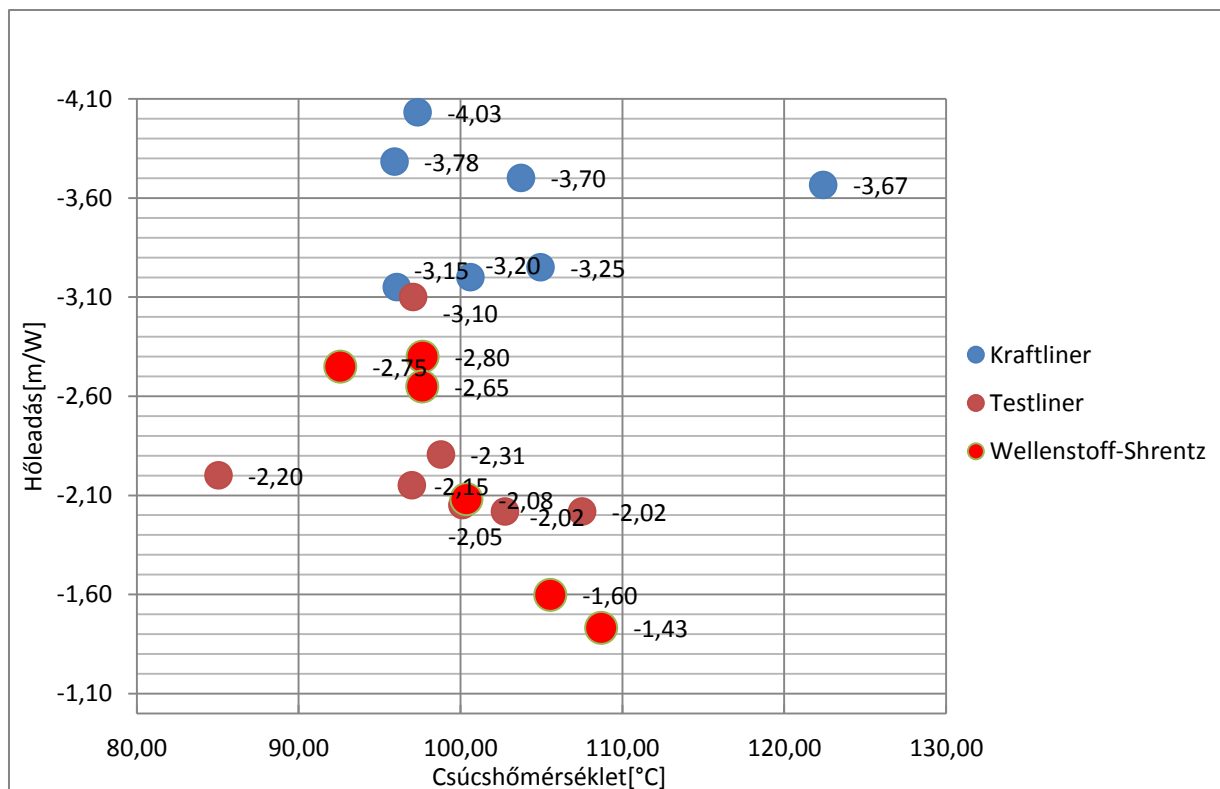
Az eredményekben megtalált összefüggések alapján egy új besorolási módszert tettünk lehetővé. Módszerünk egyedülállósága miatt, olyan meglévő mechanikai vizsgálati alapjaihoz hasonlítottuk mint a ECT (él nyomó szilárdság). Mivel az eredmények elkülönülnek, mint ahogyan a diagramon is látható:



15. táblázat: Az egyes alappapír típusok vizsgálati eredményei a csúcshőmérséklet és a hőáramlás függvényében

Forrás: Saját szerkesztés

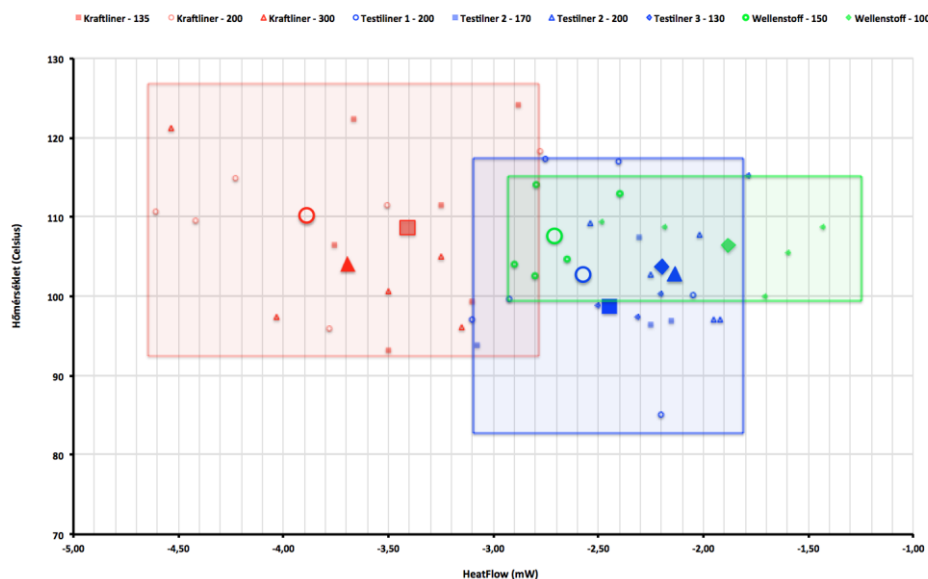
Az eredményeket megfigyelve, jól látható, hogy az egyes papírfajtákra külön-külön csoportosítható eredmények születtek. Melynek segítségével a szórásukat kiszámolva könnyen megállapíthatóak az egyes besorolási határértékek.



16. táblázat: Az egyes alappapír típusok vizsgálati eredményei a csúcs hőmérséklet függvényében

Forrás: Saját szerkesztés

A fenti diagramból kiolvasható, hogy a Kraftliner(kék) és Testliner(mályva) értékei jól besorolhatóak. A vizsgálat hátránya a Wellenstoff-Schrentz esetében válik nehézkessé, mivel az eredmények nagy szórást mutatnak és pontosan nem elhatárolhatóak a többi eredménytől. Ezért szükséges volt az egyes szórások szerint, tűrés határokkal besorolni a papírfajtákat. Az alábbi diagramon látható módon:

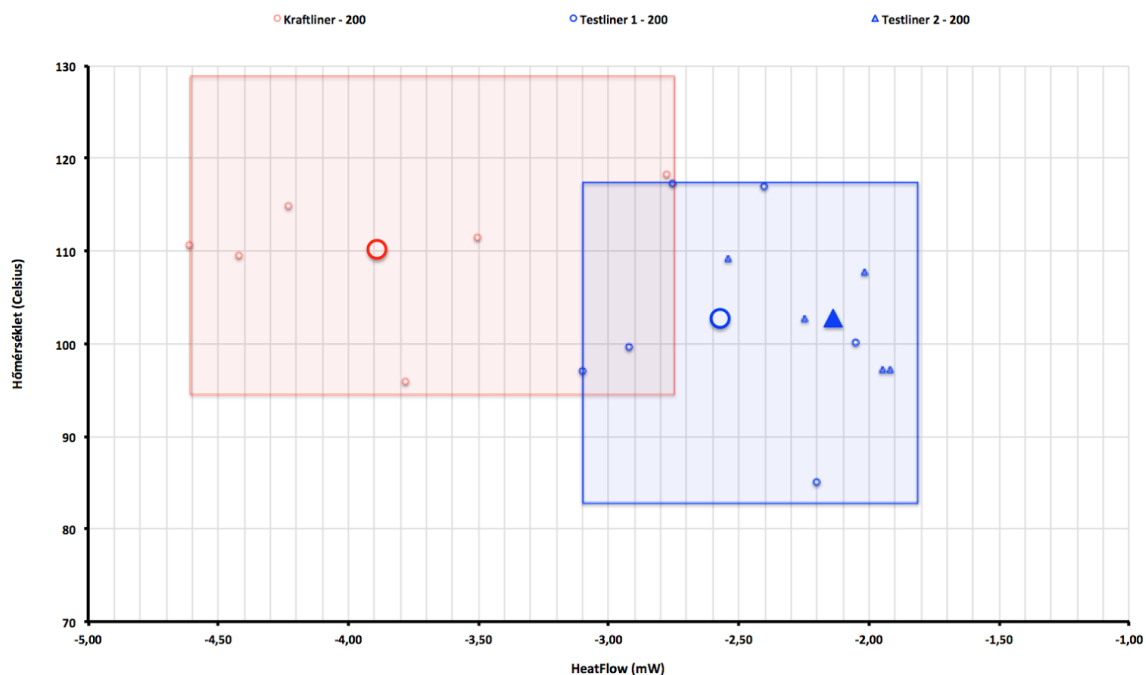


17. táblázat: Az egyes alappapír típusok vizsgálati eredményeinek és szélsőértékük ábrázolása a csúcshőmérséklet és a hőáramlás függvényében

Forrás: Saját szerkesztés

A diagramon az egyes alappapír típusok összes mérési értékét ábráztuk, a piros terület a Kraftliner 135, Kraftliner 186 és Kraftliner 300 típusok eredményeinek terjedelmét jelöli. A kék terület a Testliner I-170, Testliner II-200, Testliner II-170 és Testliner III-130 zónáját, valamint a zöld terület az alacsony minőségű papírokat a Schrenzt-et és a Wellenstoffot jelöli. Az egyes zónákon belül a kiemelt pontok az egyes mért eredmények átlaga. Így ezt szemléltetve jobban látszik az egyes mérési eredmények szórása. A diagramon éles elhatárolódás figyelhető meg a Kraftliner és a többi papírtípus között. Ez a Kraftliner minőségű papír primer cellulóz összetétele miatt lehetséges. A Testliner, Schrenzt és Wellenstoff mérések nagyobb átfedést és nagyobb mértékű összemosódást mutatnak, mind a minőségük és összetételük miatt.

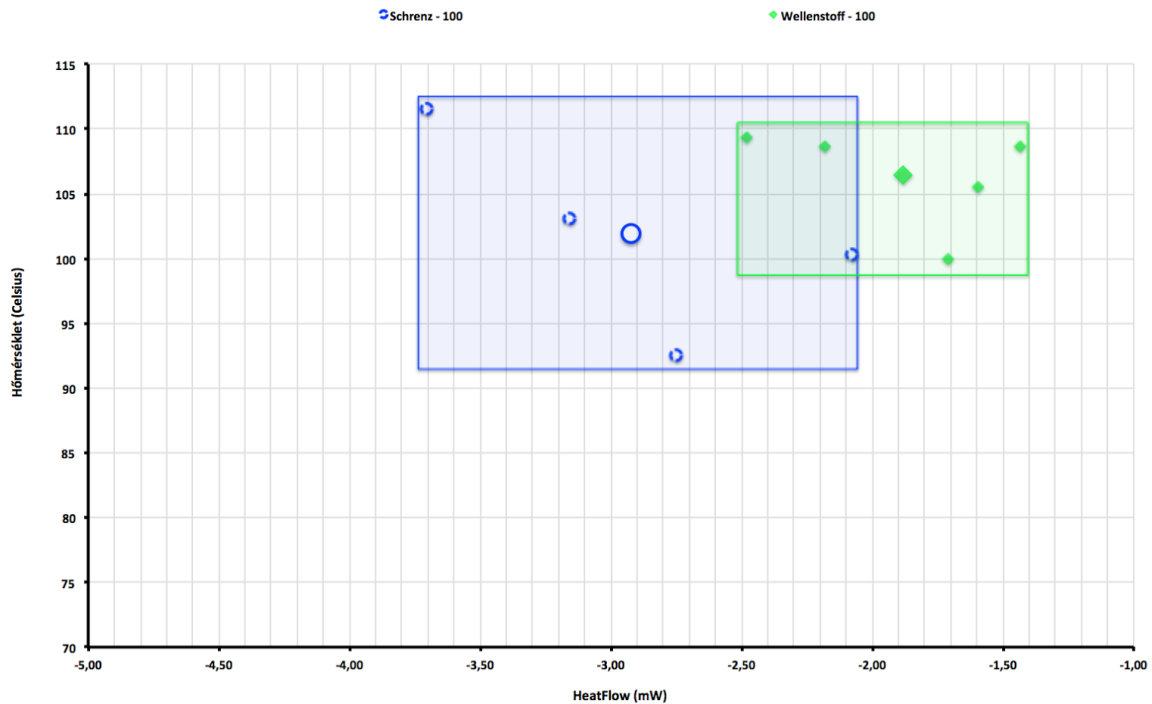
A egyes típusok között megfigyelhető közös halmazok, ezek a területek az egyes vizsgálatok közös zónái, az ide eső eredmények további méréseket vagy lehetséges kiegészítő vizsgálatokat igényelnek. Meglátásunk szerint a legalkalmasabb mechanikai vizsgálat a szakítóvizsgálat lehet.



18. táblázat: A Kraftliner 200 és Testliner 200 típusú alappapírok összehasonlító vizsgálati eredményeinek és szélsőértékük ábrázolása a csúcshőmérséklet és a hőáramlás függvényében

Forrás: Saját szerkesztés

A megvizsgált azonos négyzetméter tömegű Kraftliner 200 és Testliner I és II 200 g/m² esetében az eredmények -4,5 m/W és -2 között helyezkednek el, a közös tartományba két pont esett. A terjedelmet a szélsőértékek határozták meg, melyek a középátlagtól nagy mértékben eltérő értékek, általában egy vagy néhány db mérés. Az átlagok elkülöníthető nem a közös halmazon belül helyezkedtek el.



19. táblázat: A Schrenz 100 és Wellenstoff 100 típusú alappapírok összehasonlító vizsgálati eredményeinek és szélsőértékük ábrázolása a csúcshőmérséklet és a hőáramlás függvényében

Forrás: Saját szerkesztés

A Schrenz 100 és Wellenstoff 100 esetében az eredmények alakulása során több mérés esett a közös halmazba, melynek lehetségesen két oka lehet:

1. Az alacsony négyzetméter tömeg [g/m²]

Valószínűleg a mérési eredmények különbözőségét a papírban található alkotóanyagok adják. Az alacsony fajlagos tömeg miatt, a kivágott minta összetétele nagyobb százalékban tartalmazhat kiegészítő anyagokat, amik befolyásolják az értékek szórásának különbségeit.

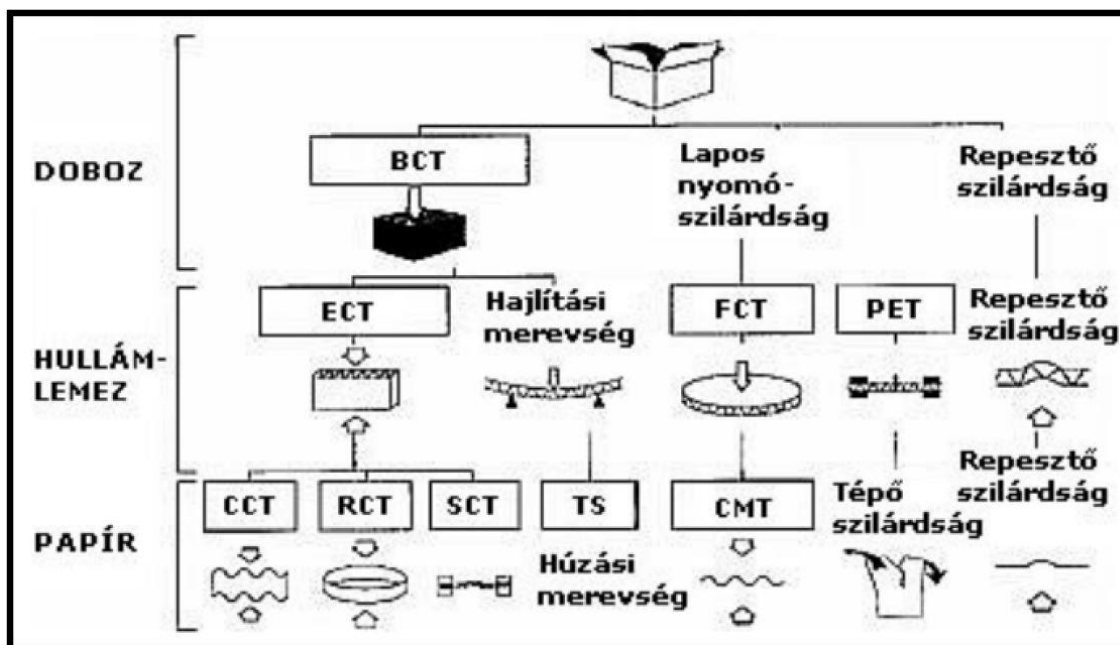
Pl.: Adott egy 100g/m² tömegű anyag és adott egy 200 g/m² tömegű anyag, mivel ugyanakkora mintákat veszünk ezért az esetünkben alkalmazott maximális 15 mg tömegű minta, nagyobb százalékban tartalmazhatja az egyéb befolyásoló anyagokat, mint egy 200 g/m²-es minta.

2. Alacsony anyagminőségű alappapírfajták

A második a rossz anyagminőségre és a gyártás/előállításra vezethető vissza, mivel ezeket a papírokat belső-fedőrétegnek és hullámrétegnek használják, ezért kevés cellulózt és természetes rostokat tartalmaz, nagyobb mértékben fordul elő benne mesterséges anyag.

Az alábbi felsorolásban bemutatjuk a létező összes mechanikai azonosítási módszert, melyek mind alkalmasak lehetnek az értékek pontos besorolásához.

13.A besorolási módszert pontosító egyéb lehetséges mechanikai vizsgálat



5.ábra szabványosított hullámpapírlemez vizsgálatok

Forrás: dr. Mojzes Ákos: Csomagolási mérés technikai segédlet

13.1. Szakítószilárdság (ISO 1924-2 : 2008)

Véleményünk szerint a szakítószilárdsági vizsgálat felelne meg legjobban erre a célra. Az ISO 1924-2:2008 alkalmazható mindenfajta papírra, valamint a hullámpapírlemezt alkotó papírtípusokra. Ugyanis a mérési eredményeink alapján úgy gondoljuk, hogy a fő befolyásoló tényező, a papírt alkotó szövetrostok fajtájában keresendő. A szövetrostok hossza, illetve a bennük lévő cellulóz fajtája nagyban befolyásolja mind az általunk bevezetett vizsgálati mód, mind a szakítóvizsgálati eredményeket.

14. A mérési eredményeket befolyásoló tényezők

14.1 Nem egységes méretű és tömegű mintavétel

Felvetődött a vizsgálatok végzése alatt, hogy a nem egységes méretű és tömegű minták befolyásolhatják az eredmények alakulását. A Differenciális pásztázó kalorimetria vizsgálata folyamán, miután levágjuk a mintadarabot a nagyobb papírfelületről, mg mérleggel megmérjük, és az értéket felvesszük a gép szoftverjében is mely, viszonyítva végzi el a méréseket. Ennek ellenére születtek olyan eredmények, amelyek ugyanakkora tömeggel készültek, mégis eltérők lettek. Ez látható az alábbi táblázatban is:

Testliner 3	130	4ver	120,28	-1,78	50,81	11,8
Testliner 3	130	5ver	106,82	-3,28	94,68	11,8

20. táblázat: A Testliner III. azonos tömegű vizsgálati minták eredményeinek összehasonlító táblázata

Forrás: Saját szerkesztés

Esetünkben egy Testliner III-130 papírt láthatunk két élesen eltérő eredménnyel, ezek szerint kizárható, az a tény, hogy azonos tömegekkel, egy változó kizárható a vizsgálatból. De további vizsgálat szükséges, mert a TL3 a legrosszabb minőségű Testliner, melyben nagy mértékben jelen van már az újrahasznosított tördelt cellulóz tartalmú rost, mely okozhatja ezt a eredmény belső eltérést, ami abból adódik, hogy a mintákat nem tudjuk azonos helyről vételezni, valamint ez a fajta papír nem homogén.

Kraftliner	186	2ver	95,93	-3,78	107,9	10
Kraftliner	186	4ver	114,94	-4,23	123,197	10

21. táblázat: A Testliner III. azonos tömegű vizsgálati minták eredményeinek összehasonlító táblázata

Forrás: Saját szerkesztés

A fent látható táblázatban, látható, hogy elvégeztük a méréseket Kraftlinerek esetében is, ennél a fajta papírnál elmondható volt, hogy jó megoldás lehet egy változó kizárására, mert az eredményekben kis eltérés volt tapasztalható.

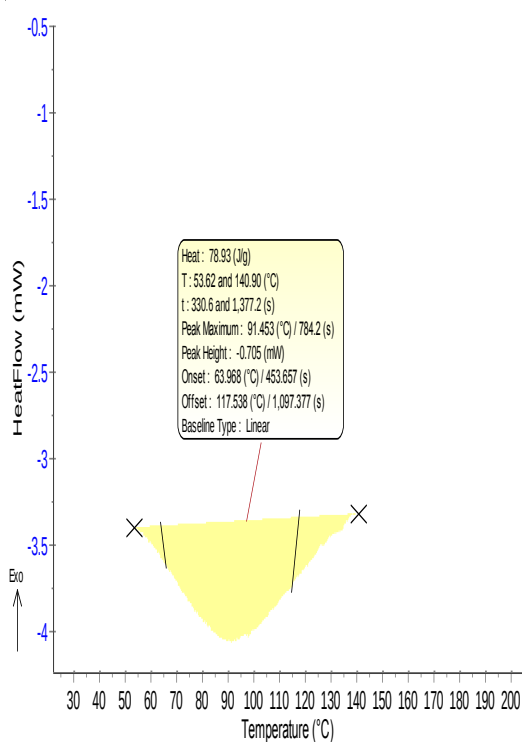
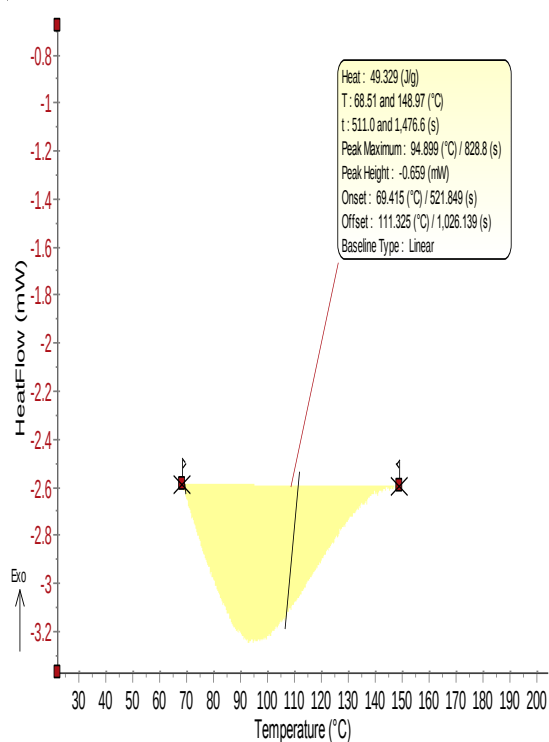
15. Az egyes papírgyártási alapanyagok DSC vizsgálata a készpapírok komponenseinek azonosításához

Szulfít fenyő		1ver	94,90	-3,20	49,329	6,6
Szulfát fenyő		1ver	91,45	-4,00	78,93	4,9
Szulfít lombos		1ver	101,74	-3,00	41,353	6,5
Átlag			96,03	-3,40	56,53733333	6
Szórás			5,23	0,53	19,79842883	0,953939201

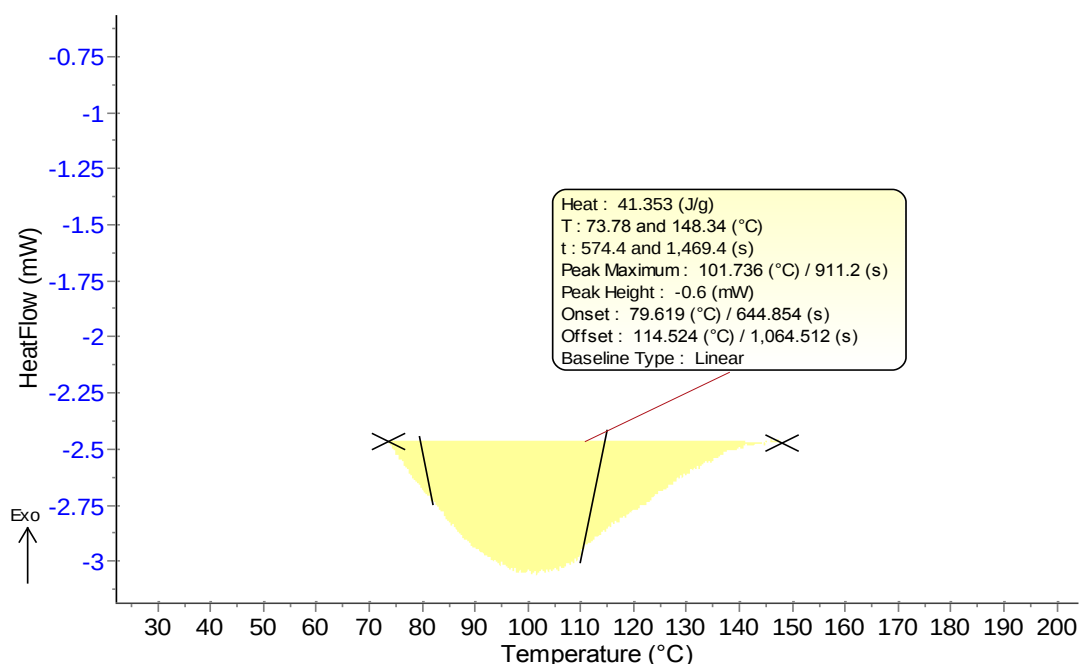
22. táblázat: A cellulózok vizsgálati eredményeinek összehasonlító táblázata

Forrás: Saját szerkesztés

A vizsgálat után egyes általunk vizsgált alappapírokkal eredményeivel, hasonlóságokat figyeltünk meg. A KRAFTLINER 300 és SZULFIT LOMBOS-CELLULÓZ.



Szulfít Lombos Cellulóz



16. További kutatási célok

16.1 Szakítószilárdsági vizsgálat

Besorolási módszerünket pontosítani szeretnénk egy esetleges kiegészítő vizsgálattal. Eddigi ismereteink alapján a szakító vizsgálat (ISO 1924-2:2008) tűnik a megfelelőnek. Ennek a lehetőségeit, és a mérési eljárást szeretnénk definiálni, így a DSC vizsgálattal összekapcsolva.

16.2. Mikroszkópos vizsgálat

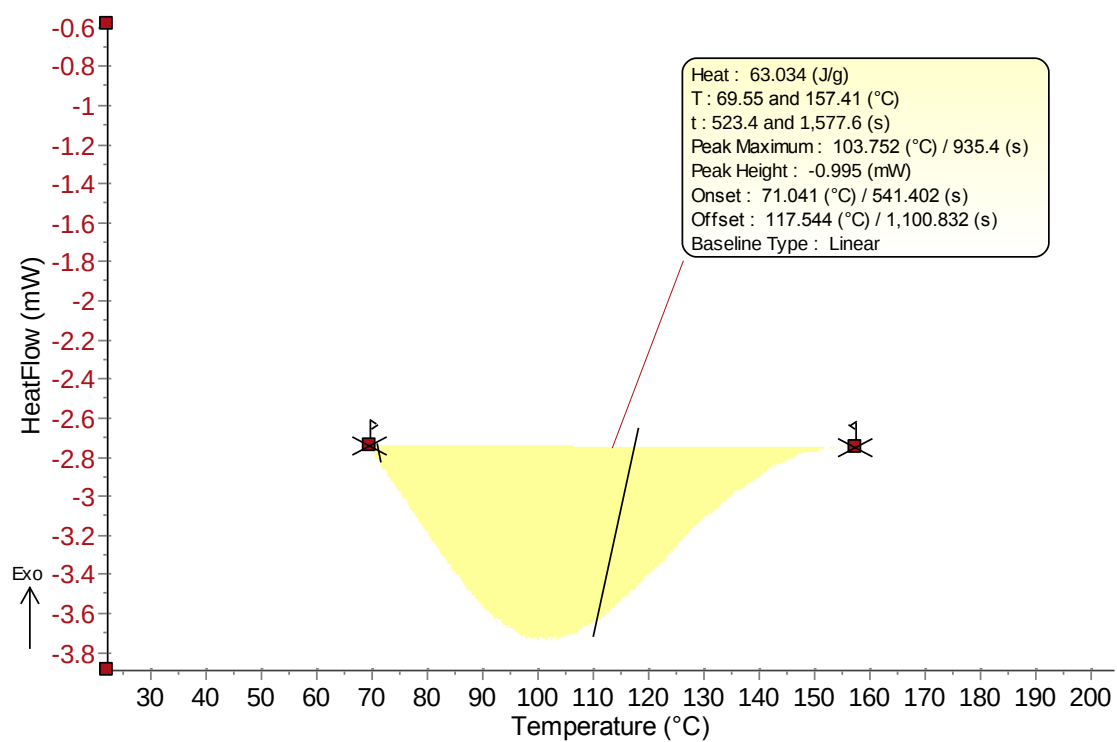
Jövőbeni kutatásunk céljául szolgálna a kiegészítő mikroszkópos vizsgálat, melynek során az alappapírok szerkezetét szövetszinten tudnánk vizsgálni, azon belül is az egyes cellulóz szálak hosszúságát, vastagságát és épségét lehetne lemérni, amivel bizonyítható lehetne egy megnevezett minőség valósághűsége. Általában a Kraftliner típusú papír esetében jelentkeznek minőségbeli gondok, mivel a megrendelő a nagy mechanikai behatások védelme érdekében rendeli ezt a típust és sokszor nem teljesítik a minőségtől elvárt mechanikai védelmet. Ez azért lehetséges mivel a gyártás során nem a megfelelő mennyiségű és minőségű alapanyagból készítik el.

Irodalomjegyzék

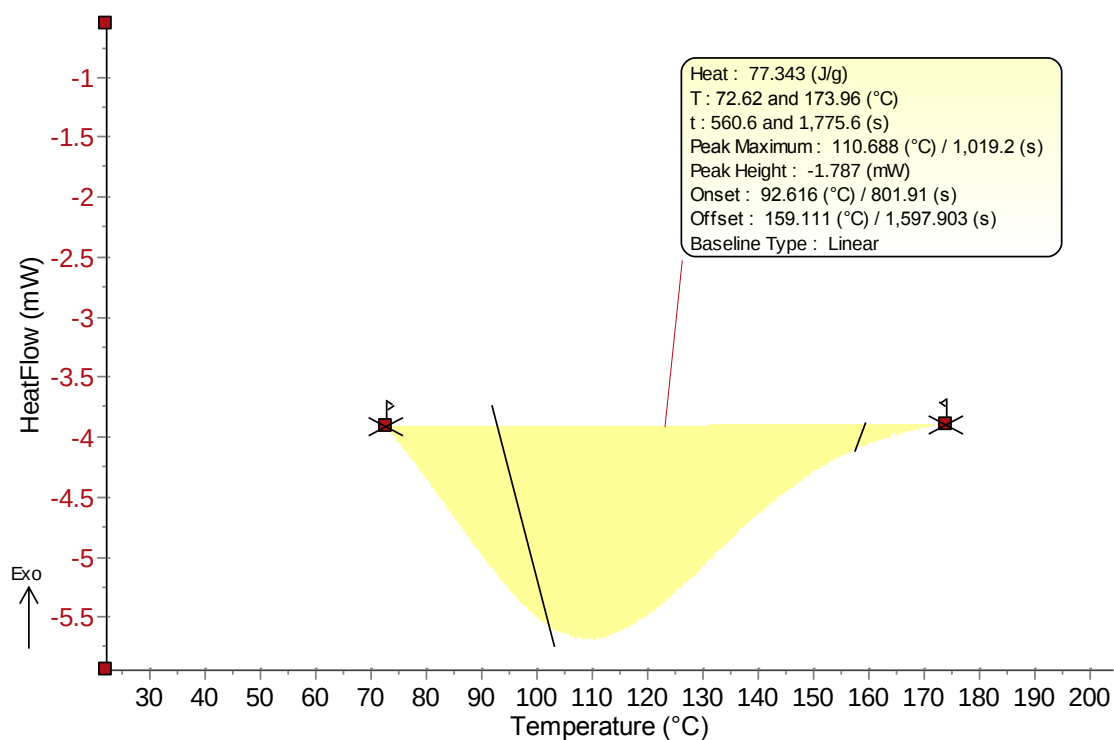
- [1]. IPPC-Integrated Pollution Prevention and Control/ *Referencia dokumentum az elérhető legjobb technikákról –tömörítvény a hazai sajátosságok figyelembe vételével-Papírgyártás*/www.ippc.kormany.hu/
- [2]. Szikla Zoltán- Debreczeny István-Olessák Dénes-Ferjancsik Zsombor-Varga Péter: *Papíripari vállalatok környezeti menedzsmentje, figyelembe véve a papír társadalmi, gazdasági szerepét*/www.mek.oszk.hu/
- [4]. *Hullámpapírlemez fajták:*
<http://dunapack.hu/hullampapir/termektipusok/46/Hullampapirlemez-fajtak.html>
- [5]. <http://www.wellpappe-wissen.de/>
- [6]. Dr. Pánczél Zoltán: *A csomagolás rendszerszemléletű értelmezése a logisztikában, és-reológiai tervezési módszer kidolgozása a viszkoelasztikus csomagolóanyagokra*, Doktori Értekezés, Széchenyi István Egyetem, Győr, 2009
- [7]. *Alappapírok mechanikus azonosítási módszerei*: Dr. Mojzes Ákos csomagolástechnika segédlet 2014.
- [8]. NYME-Faipari Mérnöki Kar/ Fa-és Papíripari Technológiák Intézet, *Termoanalitikus vizsgálatok*
<http://www.nyme.hu/index.php?id=1612&L=1&id=1612>
- [9]. Hai-Yan Wang, Shu-Shen Lu: *Study on thermal properties of phase change material by an optical DSC system*, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
- [10]. B. Wielage, Th. Lampke, G. Marx, K. Nestler, D. Starke: *Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene*, Volume 337, Issues 1–2, 11 October 1999, Pages 169–177
- [11]. Dr. Bánhegyi György: *Kristályos és amorf polimerek termikus vizsgálata differenciális pásztázó kalorimetriával (DSC)*, Bertucci, M.: DSC analysis to polymers.= Marcpas International, 3. sz. 2004. aug. p. 40-41., Schepper, B.;Ewering J.: Deutliche Unterschiede Teilkristalline und amorphe Kunststoffe.= Plastverarbeiter, 54. k. 12. sz. 2003. p. 40-41.
- [12]. Dr. Vámos György (főszer.) :*Papíripari kézikönyv* (Műszaki Könyvkiadó)
- [13]. http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=41397

Mellékletek

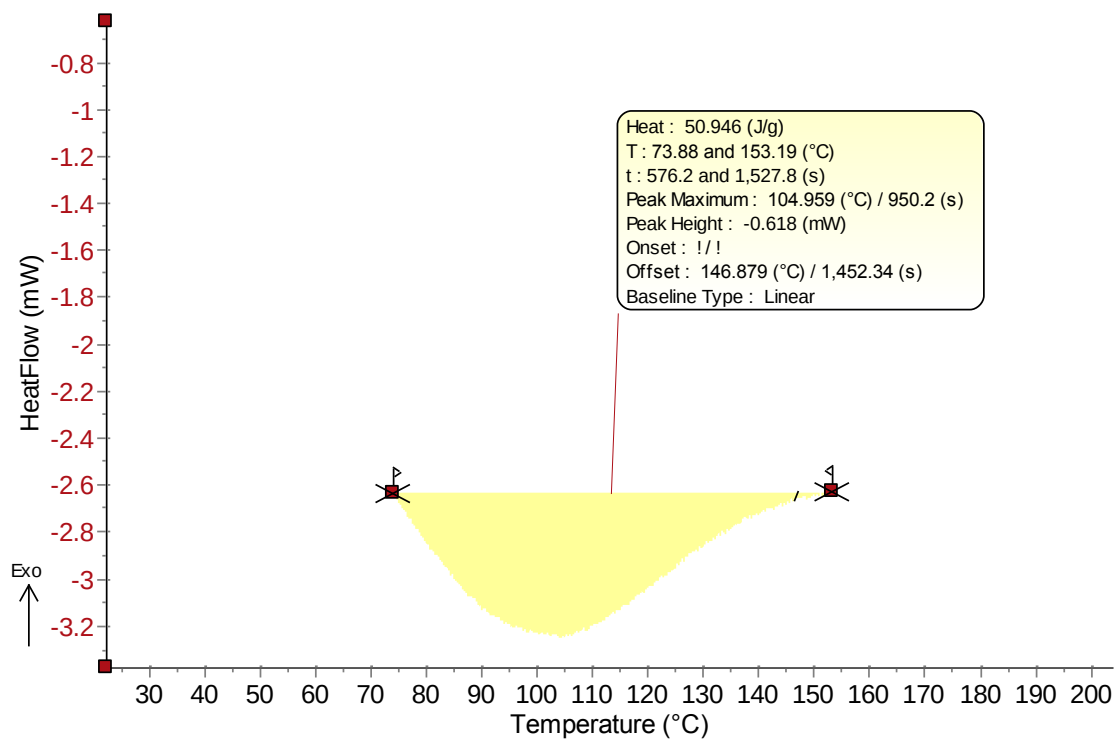
Kraftliner 135



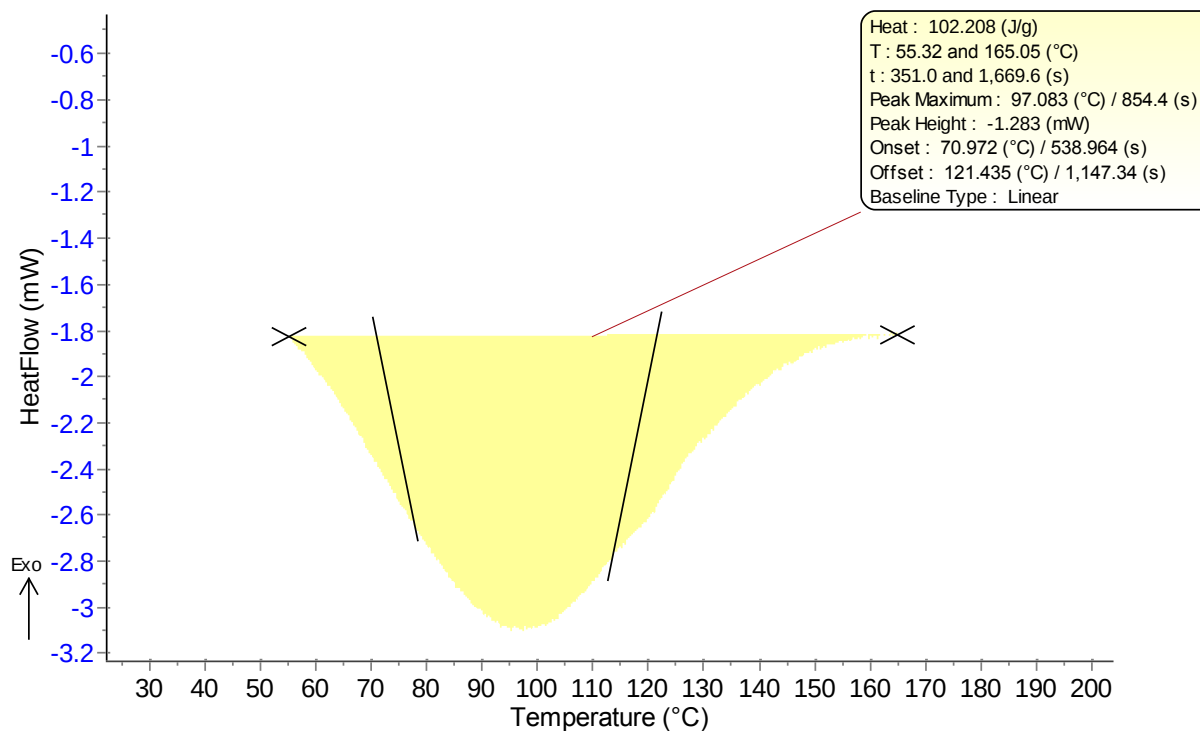
Kraftliner 200



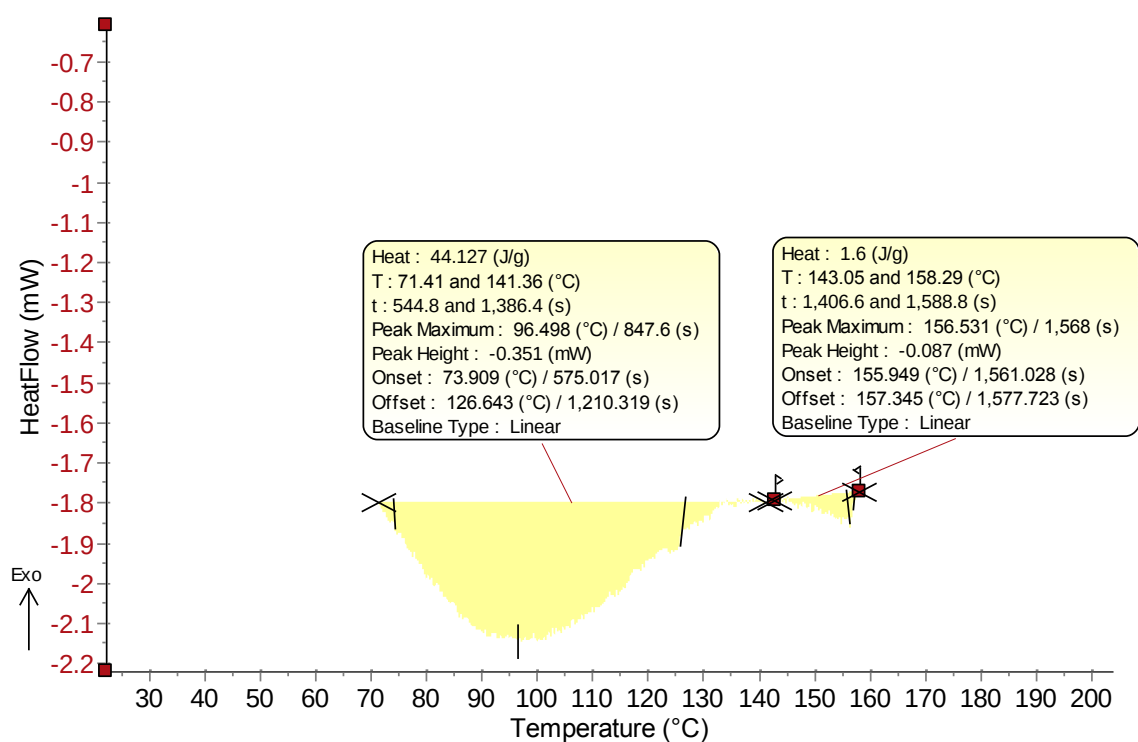
Kraftliner 300



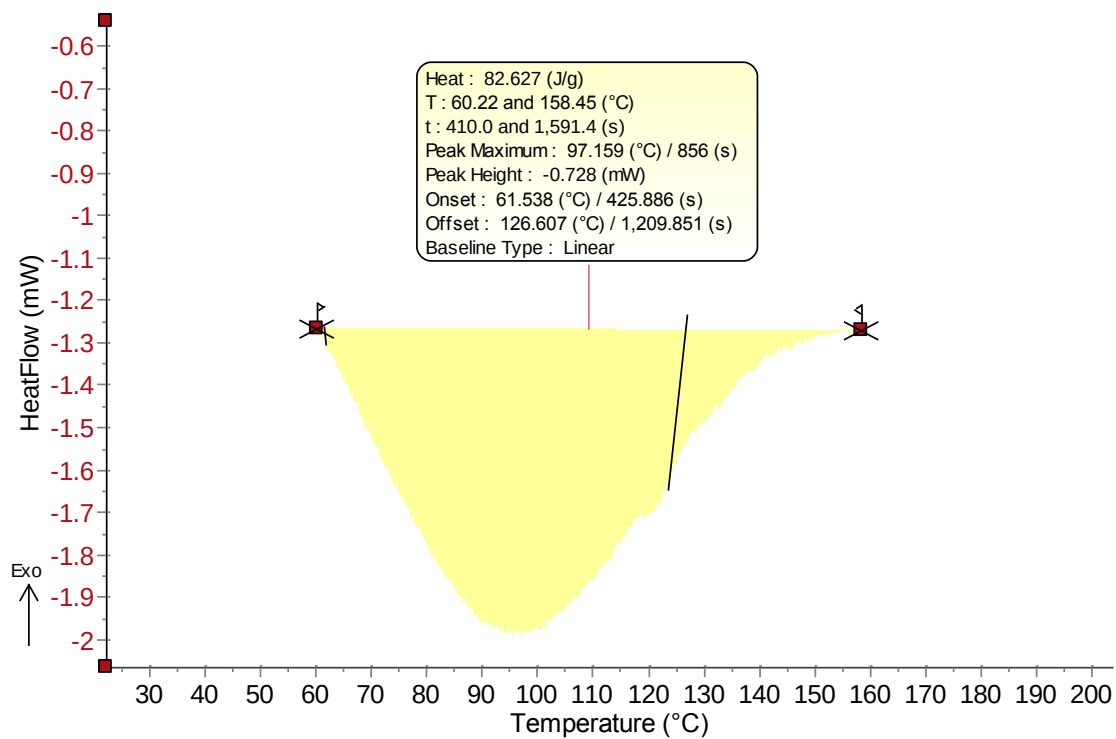
Testliner 1-200



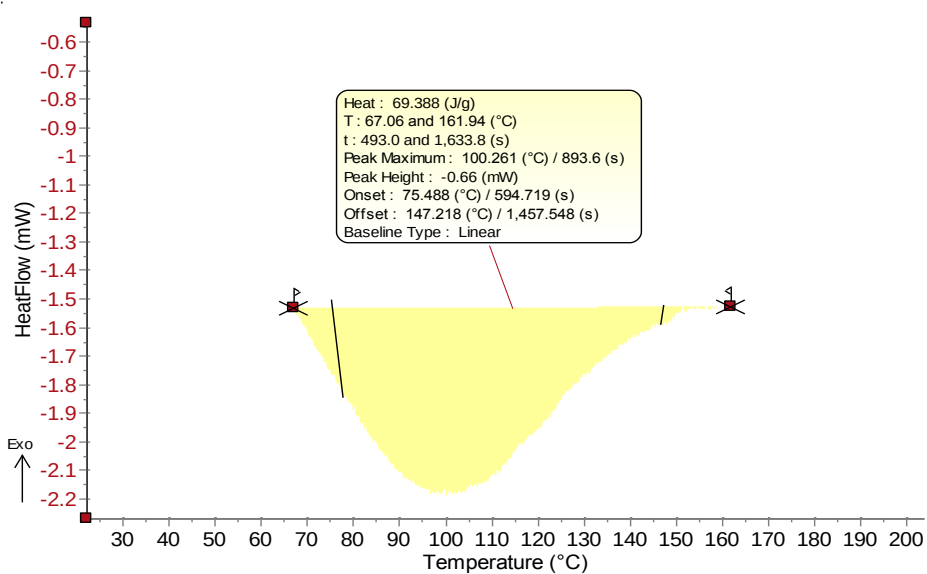
Testliner 2-170



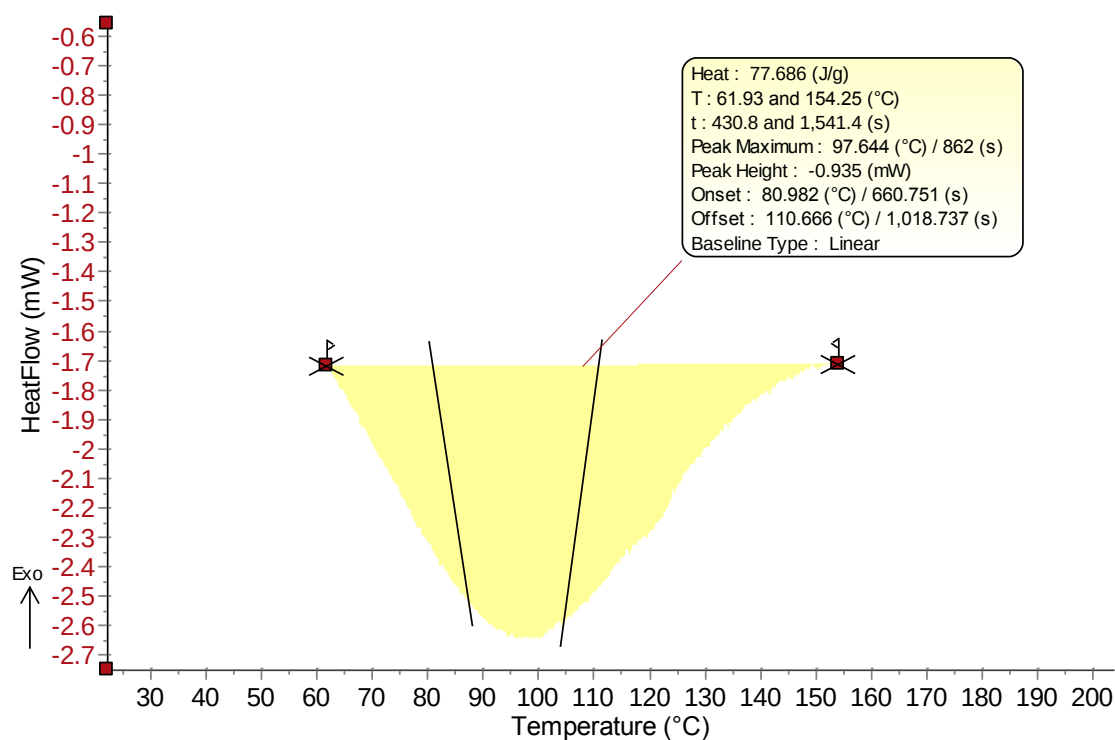
Testliner 2-200



Testliner 3-130



Wellenstoff 150



Schrentz 100

