

Nyugat- magyarországi Egyetem

Simonyi Károly Műszaki, Faanyagtudományi és Művészeti Kar

TDK DOLGOZAT

2014



Készítette: Kiss Flóra

Konzulens: Dr. Csóka Levente

Fehérje keresztkötött cellulóz rostok felületi és mechanikai tulajdonságai

Kiss Flóra

Tartalomjegyzék

<i>Bevezetés:</i>	3
<i>1. A felületi feszültség és energia:</i>	4
1.1. Felületi feszültség.....	4
1.2. Felületi energia/ felületi szabadenergia	4
<i>2. A papírgyártás:</i>	6
2.1. A cellulóz	6
2.2. A lignin.....	7
2.3. A papírgyártás folyamata	7
2.4. Papírok felületkezelése (nemesítése).....	10
2.5. Felületkezelt papírok	11
<i>3. A papír szerkezetének főbb jellemzői:</i>	12
<i>4. Fehérjék és lipidek:</i>	14
4.1. Fehérjék.....	14
4.2. Lipidek	15
<i>5. A kísérletben használt anyagok:</i>	16
5.1. Kondroitin-szulfát	16
5.2. Glükózamin-szulfát	16
5.3. Kollagén	17
5.4. Cellulóz	18
5.5. PDDA	18
<i>6. Módszerek:</i>	18
6.1. Lapképzés.....	18
6.2. Az átlagos szakítási mutató (Sz_M) az egyes csoportokban	22
<i>7. Az eredmények:</i>	23
7.1. Szakítási mutató	23
7.2. A felületi energia változása	28
7.3. Elektronmikroszkóppal készített felvételek a mintákról	31
<i>8. Összefoglalás:</i>	32
<i>Irodalomjegyzék:</i>	33

Bevezetés:

A dolgozatom témája egy kísérlet a papír felületének fehérjével való kezelésére. A korábbi években változatos anyagokkal és módszerekkel módosították a papírrostok felületét annak érdekében, hogy minőségjavulást érjenek el az abszorpció területén vagy alkalmassá tegyék speciális termékek csomagolására. Ilyen módosítás például keresztkötés kialakítása glutáraldehiddel [Makoui és mtsai 1987] vagy a karboxil sav csoportok számának a növelése kémiai reakciókkal [Wagberg és mtsai 2008] a vízzel szembeni abszorpciós tulajdonság megváltoztatására. Fehérjékkel is végeztek kutatásokat [Y. Hébert-Ouellet és mtsai 2014], hogy megállapítsák például a cellulóz kristályossági fokát. Egy *Clostridium thermocellum* CipA nevű szénhidrát segítségével nyomon követték a cellulóz dekristályosodását a tisztítási eljárás után. A vizsgálat végére összefüggéseket fedeztek föl a cellulóz kristályok mennyisége, a tisztításhoz használt energia és a kész papír fizikai jellemzői között.

Egy másik kísérletben [A. Khakalo és mtsai 2014] zselatin használatával a cellulózalapú anyagok alakíthatóságát, nyúlását próbálták javítani, aminek elsősorban a csomagolóiparban vennék hasznát. A cellulóz alacsony szintű formázhatóságából kifolyólag nagymértékben korlátozza a belőle készült termékek alakját. A próbálkozás pozitív eredményeket hozott, a még nedves felületre permetezett zselatin hatására a papír nyújthatósága és szakítószilárdsága nőtt. Ez az eredmény javítható volt keresztkötést kialakító glutáraldehid hozzáadásával.

A mostani dolgozat egy kísérletet mutat be, amely során még lapképzés előtt a rost szuszpenzióba kevert különböző fehérjék valamilyen rost felület módosítását (főként abszorpciós) mutatja be. A papíripari rostok 4 féleképpen képesek vizet megkötni, abszorbeálni: a rostüregben, rostfalban, a rost felületen található fibrilláris szerkezeten és a rostok közötti üregekben. Ezek közül a rostfelület célszerű módosításával szuperabszorbens anyag állítható elő, mellyel a szintetikus, keresztkötött poliakrilsav alapú anyagokat lehet helyettesíteni [Staples és mtsai 2002]. Három anyagot, kollagént, kondroitin-szulfátot és glükózamin-szulfátot használtam keresztkötő adalékanyagként. A dolgozat arra keresi a választ, vajon okozott-e változást a papír felületi tulajdonságaiban valamelyik anyag? Befolyásolta-e a szilárdságot, kialakultak-e kémiai kötések a fehérjékkel, egyáltalán képezhető-e lap?

1. A felületi feszültség és energia:

Az anyagok két félé, a felületre jellemző tulajdonsága a felületi feszültség (folyadékoknál és gázoknál) és a felületi energia (szilárd anyagoknál). A papír kezelése, a gyártás során használt anyagok ezekre a tulajdonságokra is hatással van.

1.1. Felületi feszültség

Ez a jelenség fázisok határfelületén észlelhető. Ha tiszta anyagról beszélünk, annak legfelső rétege fölött jelen vannak az adott anyag gőz állapotú részecskéi is, lényegesen nagyobb távolságra egymástól, mint a folyadék belsejében lévő részecskék. A felületi molekulákra ható kohéziós erő a tömbfázis felé próbálja irányítani azokat. Így a felület létrehozásához vagy éppen megszüntetéséhez munkára van szükség, a folyadék pedig a lehető legkisebb fajlagos felületű alakzatot próbálja fölvenni.

Fontos tudni, hogy a felületi feszültséget a hőmérséklet változása, valamint az anyag tisztasága befolyásolja. Épp ezért az oldatok koncentrációja is hat rá, figyelembe kell venni, hogy az oldott anyag nagyobb vagy kisebb koncentrációban van-e jelen, mint az oldat belsejében.

Az anyagok csoportosíthatók a szerint, miként hatnak a felületi feszültségre. Kapillár aktív anyagok, amelyek csökkentik (pl. alkoholok) és kapillár inaktív anyagok, amelyek növelik (pl. cukrok) ezt a feszültséget. [NYME]

1.2. Felületi energia/ felületi szabadenergia

Felületi szabadenergiáról szilárd felületek esetén beszélünk. A különböző folyadékok felületen képzett peremszögével áll szoros összefüggésben. Egy adott folyadék eltérő szilárd felületen eltérő nedvesedési szöggel bír, ezzel ellentétesen pedig a különböző folyadékok ugyanazon a felületen más-más szöggel rendelkeznek. Ezekből az összefüggésekből származtatható a felületi szabadenergia: azt a szabadenergia változást értjük alatta, amely az adott felület egy egységgel való növelése esetén bekövetkezik. Jele: γ_s [mN/m]

Az úgy nevezett Wu módszer kimondja, hogy ez az energia két részből, egy diszperziós (d) és egy poláros (p) részből áll.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p$$

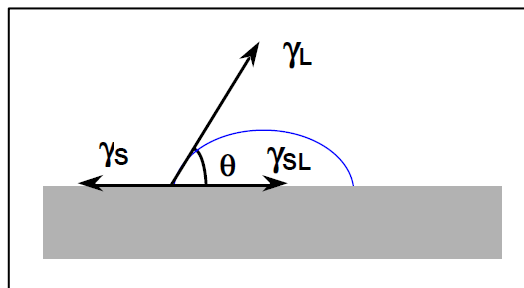
A módszer segítségével meghatározható egy szilárd anyag felületi szabadenergiája, két különböző folyadékban mért peremszög felhasználásával. Ha a felületi energia ismert, már kiszámíthatók az anyagra jellemző paraméterek. Többek között az egyik anyag szétterülésének mértéke egy másikon, valamint a kohéziós és az adhéziós munka. [Tüske Zs. 2006]

Ha egy szilárd részecskét folyadékban szeretnénk diszpergálni, első lépésként biztosítanunk kell a két anyag érintkezését, létrehozva a közeghatárt. Mindkét közeg rendelkezik felületi szabadenergiával, amiknek a különbsége megadja a folyadékba mártott szilárd részecske szabadenergiáját (nedvesítési energia), a ΔG_i -t.

$$\Delta G_i = \gamma_{sl} - \gamma_s$$

A ΔG_i értékétől függ a diszpergálás sikeressége. Ha negatív mennyiség, akkor alkalmazható a nedvesítési termodinamikai módszer. Azonban nehézséget okoz, hogy még nincs jól alkalmazható független módszer ΔG_i kiszámolására. A fenti egyenletből látszik, hogy először meg kell becsülni γ_{sl} és γ_s értékét. Ez a következő, a folyadék csepp és szilárd felület kapcsolatára vonatkozó egyenlettel megtehető:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta$$



Az egyenletben:

γ_l : felületi feszültség

θ : a folyadék és a szilárd anyag közötti szög (peremszög)

A Young egyenletnek nevezett összefüggés már matematikai kapcsolatot teremt a két keresett mennyiség között, két mérhető tulajdonságot használva. Így a Young egyenlet segítségével már kiszámolható ΔG_i :

$$\Delta G_i = -\gamma_l \cos \theta$$

Utóbbi egyenletből már könnyebben kiolvasható, hogy ΔG_i akkor lesz negatív, ha Θ szög nem haladja meg a 90° -ot. A módszer annál hatásosabb, minél alacsonyabb ez a szög. [C. Rulison]

2. A papírgyártás:

2.1. A cellulóz

A cellulóz a természetben nagy mennyiségben előforduló, megújuló nyersanyag, a növények sejtfalának fő komponense. Legnagyobb részben a papír- és textiliparban hasznosítanak, de jelentős szerepe van az élelmiszeriparban és az agrárkultúrában is. Az ipar fejlődésével és az újabb feltárási eljárások kialakulásával lehetőség nyílt olyan növényekből is kinyerni, amelyek ily módon való feldolgozása bonyolult kémiai műveletnek számít.

A papíripar a textilipartól eltérően nem teszi tönkre a cellulóz eredeti sejtstruktúráját, mivel épp ez a szerkezet, a sejtek egymáshoz való kapcsolódása, elengedhetetlen a papír létrejöttéhez. A papírban a sejteket összetartó erő egyrészt mechanikai, másrészt kémiai. Utóbbi leginkább a hidrogénkötést jelenti, amelyben a cellulóz illetve az azt kísérő hemicellulóz hidroxil-csoportjai vesznek részt. A mechanikai kapcsolat a nemezelődés, amely a hosszú sejtek között alakul ki. Épp ezért a feltárás során törekedni kell arra, hogy megmaradjanak a hosszú rostok.

A későbbiekben a hidrogénkötések száma, a nemezelődés mértéke (és ezáltal a rosthosszúság) meghatározza a papír fizikai tulajdonságait (pl. szakítószilárdság, tépőszilárdság).

Maga a cellulóz molekula a szénhidrátok közé tartozik, β -1-4 kötésű glükózokból áll, lánc elrendezésben. A benne lévő nagy számú hidroxil-csoport meghatározza a viselkedését, a hidrogénkötések hidrogénhidjai ezek között a csoportok között alakulnak ki, egymáshoz kapcsolják a láncokat. Beszélhetünk intramolekuláris (kapcsolódás a glükóz egységen belül) és intermolekuláris (kapcsolódás két szomszédos lánc között) hidrogénhidokról. A cellulózláncok alkotta legkisebb szerkezeti egységet mikrofibrillának nevezik, amely kb. 70 cellulózláncból áll. Nagyságrendileg a következő egység a fibrilla, de ennek mérete minden növényfajnál különböző. A növényi sejtfal rétegeit a fibrillák és mikrofibrillák együttese alkotja.

A cellulóz vízben nem oldható, de a rost képes víz megkötésére a korábban felsorolt négy helyen. Az elemi cellulózzrost természetes állapotában kristályos micellákból és amorf részekből áll. Noha a kristályos terület aktívabbnak nevezhető, az amorf rész jobb vízfelvevő

tulajdonságokkal rendelkezik. Egyedi szerkezete teszi jó vázépítővé. [Lengyel és mtsa 1965] [M. Wada és mtsai 2008]

2.2. A lignin

Szintén a növények fontos alkotórésze, fenilpropán egységekből álló, benzolgyűrűt tartalmazó molekula. Az egységek kötődhetnek egymáshoz éteres kapcsolódásokkal és szén-szén kötésekkel is. A növények metoxitartalmának nagy részét hordozza. Kolloid tulajdonságú anyag, mivel a fenilpropán részek változó számban és módon kapcsolódnak egymáshoz, így nem beszélhetünk egységes molekulasúlyról. Hajlamos kondenzációs reakciókra, még önmagával is. Savakban nem hidrolizálható, ellenben könnyen oxidálható, valamint oldható lúgban és biszulfitokban.

A növény sejtfalában lerakódva növeli annak szilárdságát (lignifikáció). Épp ezért, mivel merevvé teszi a rostokat, a cellulóz feltárás során igyekeznek eltávolítani. Az egyik legnagyobb szerves polimer a természetben, a fák szárazanyag tartalmának jelentős részét képezi. Természetes állapotában hidrofób jellegű anyag, igen kicsi a vízmegkötő képessége. Mivel a kísérlet alapanyagaként fehérített cellulóz szolgált, az alacsony lignin tartalom nem befolyásolta érdemben az eredményeket. [Lengyel és mtsa 1965] [Dr. Vámos és mtsa 1962]

2.3. A papírgyártás folyamata

Röviden meghatározva a papír olyan cellulózrostokból álló sík lap, amelynek négyzetmétertömege nem haladja meg a 150-180 g/m²-t. A szükséges rostokat az előkészítő műveletek után feltárással állítják elő növényi nyersanyagból, illetve a visszagyűjtött papír is újra felhasználható. A fő alapanyagként szolgáló fa mellett szalma, kender, egyéb fűfélék és cellulóztartalmú anyagok is megfelelnek. A kész papír tulajdonsága nagyban függ a belekevert rostos anyagok arányától. Figyelembe véve, hogy milyen alapanyag szolgáltatta a rostot, megkülönböztetünk primer rostokat (növényi nyersanyagból) és szekunder, másodlagos rostokat (visszagyűjtött papírból, esetleg rongyból).

A feltárási eljárásokat két nagy csoportra osztjuk:

- mechanikai feltárás
- kémiai feltárás (savas, semleges vagy lúgos)

A mechanikai eljárásban egy speciális kő segítségével víz jelenlétében rostjaira bontják a fát. Gyakorlatilag elszakítják a rostok közötti és a rostfalon belüli kötések, ami a rostfal felszakadásával is járhat. Ezzel a módszerrel gyártható facsiszolat és farost. A facsiszolat

alapanyagaként általában fenyő szolgál. Mivel szilárdsága gyenge, nagy mennyiségben leginkább újságpapírhoz használják.

A kémiai feltárás során vegyi anyagok segítségével kioldják a lignint és egyéb fakomponenseket, ezzel hozzájutva a cellulózhoz. A módszer az eltávolítandó alkotók és a feltáró vegyszerek közötti reakción alapszik, a reakciótermék diffúzióval távozik a sejtekből. Nem cél (és nem is lehet) az összes lignint eltávolítani, ez megadja a szükséges merevséget a papírnak. Hátránya, hogy befolyásolja a színét.

A kémiai feltárás meghatározó jellemzői: a hőmérséklet, a feltárási idő, a használt vegyszerek és azok összetétele. Ezeknek a tényezőknek a változtatásával különböző minőségű cellulóz nyerhető ki. A legelterjedtebb kémiai feltárás a szulfitos (semleges) és a szulfátos (lúgos) eljárás.

A feltáró berendezéseknek két fő típusa van, a szakaszos és a folyamatos főzők.

Szakaszos főzők: Álló és fekvő változat, kerámia vagy saválló acél béléssel. Rendszerint 0,6-1,3 MPa üzemi nyomáson működnek, 150-250 m³-es töltéssel.

Folyamatos főzők: (pl. Kamyr főző) Az aprítékot egy előgőzölőbe (150 kPa nyomás) adagolják, ahol pár perc alatt 105-120 °C-ra melegítik. A főzési ciklus alatt kerül sor az impregnálásra és a feltárásra, ami mintegy 1-1,5 órát vesz igénybe, szulfátos eljárás esetén. Később egy úszózónában folyamatosan lehűtik az anyagot, ami végül a lefűvató tartályba kerül.

Mindkét fajta feltárást különböző tisztítási eljárások (mosás, osztályozás, fehérítés) követik, amikhez szintén vegyszereket használnak (pl. klór, hidrogénperoxid). Az egyik elterjedt tisztítási módszer lényege a rostok fibrillációja, amellyel elősegítik a hidrogénkötések kialakítását, valamint nagyobb kötési felületet hoznak létre. Eközben a cellulóz kristályok részben amorf cellulózzá alakulnak. [Y. Hébert-Ouellet és mtsai 2014]

Később a lapképzés alatt a sejtek nemezelődéssel és másodlagos kémiai kötésekkel (hidrogénkötés) kapcsolódnak egymáshoz.

A tisztítás ellenére mindkét esetben maradnak szennyeződések a rostok között, ezáltal a papírban. A kémiai feltárásban használt vegyszerek nem moshatók ki maradéktalanul, így a szulfitos eljárás alatt a cellulóz kalciummal, nátriummal, magnéziummal vagy kénnel szennyeződhet, a szulfátos és biszulfátos alatt pedig szintén nátriummal és kénnel.

A papírban a rostokat összetartó erő a hidrogénkötések és az elektrosztatikus kötések (hidroxil-csoport és karboxil-csoport között) révén alakul ki. Előbbi erősebb kapcsolatot biztosít, azonban ha a rostok felülete szennyezett, nem tud kötés létrejönni. Ezért is fontos, hogy a cellulóz minél tisztább legyen.

Egy korábbi tanulmányban [T. Abitbol és mtsai 2013] éppen a kénnel való szennyezés mértékét vizsgálták. Konduktometriás titrálással próbálták megállapítani, hogy a cellulóz nanokristályokhoz mekkora mennyiségben kapcsolódik kén a kénsavas feltárás után. A feltárásból visszamaradt szulfát-észter csoportok a kristályok felszínéhez kötődnek, és az így jelen lévő kéntartalom nagy mértékben befolyásolja az anyag felszíni töltését, ezáltal a későbbi tulajdonságokat is. A konduktometriás titrálás alapvetően ezeket a „felületi szulfát-észtereket” találja meg. A végeredményben már adott az egységnyi cellulóz nanokristály felületi töltése és kéntartalma. Természetesen a savas csoportok felderítésének hatékonysága függ az addigi folyamatoktól, így például a feltáráskor és tisztításkor használt víz minőségétől.

Cellulóz nanokristálynak (CNC) a magasan kristályosodott, rúd alakú, nm méretű cellulóz részecskéket nevezik. A természetben nagy mennyiségben fordul elő a növényi szövetek alapvető építőelemeként, ezáltal fontos szerkezeti jelentőséget tulajdonítanak neki. A feltárás közben kialakuló nanokristályok méretét befolyásolják a kiindulási anyagként szolgáló cellulóz kristályossága, valamint a reakciókörülmények, úgy mint a hőmérséklet, a savkoncentráció és a reakcióidő. Leggyakrabban a 25-45 perces feltárás 45 °C-on történik, 64 m% kénsav jelenlétében (8,75-17,5 ml/g sav a cellulózhoz képest). Alternatív módszereket alkalmazva sikerült töltéssel nem rendelkező illetve karboxilezett cellulóz részecskéket is létrehozni. [T. Abitbol és mtsai 2013]

A mechanikai feltárásnak is hátránya, hogy az eljárás nem tökéletes, a rostok lignin-hemicellulóz együttesével lehetnek körbevve, ami szintén egy fajta szennyeződésnek számít. Ugyanígy, a másodlagos rostok alapanyagai (papírhulladék) sem adnak teljesen tiszta rostokat, hiszen nem tudnak minden segédanyagot kiszűrni. Így a papírpépbe bejutó szennyeződés hatással van a kész papír tulajdonságaira, tehát a felületi sajátosságaira is. [IPPC referencia dokumentum] [Lengyel és mtsa 1965]

2.4. Papírok felületkezelése (nemesítése)

A papírgyártás során a folyamat részét képezheti a papír valamilyen módon való kezelése. A későbbi felhasználási terület igényei szerint a felületkezeléssel igyekeznek minél kedvezőbb sajátosságokat adni a terméknek. Például a tissue papírok fő követelményei a jó nedvszívó képesség és az alacsony tömeg. Vele szemben a más célt szolgáló író-nyomó papíroknak nyomtathatónak kell lenniük, a tinta nem folyhat szét. Ennek érdekében kémiai és mechanikailag módosítják az anyagot, például kalcium-karbonáttal kezelik.

A kezelt papírokat két nagy csoportra, a mechanikailag vagy vegyileg kezeltre osztják. A vegyileg kezelték között is megkülönböztetik az anyagában illetve felületileg módosított papírokat. Manapság számos felületkezelő eljárást alkalmaznak, attól függően, hogy mi lesz a termék további sorsa. Felületi bevonóanyagokkal vagy impregnálással megváltoztatják a papír eredeti tulajdonságait. Az alkalmazott vegyülettől függően módosítható többek között a felületi fényesség, a papír súlya, simasága, nedvszívó képessége, illetve gőzzáróvá vagy tapadás gátlóvá is válhat az anyag. A leggyakoribb felületkezelő eljárások például a bevonás, mázolás és enyvezés.

Bevonás: A módszer eredményeként a papír felülete egy egyenletes filmréteget kap. Ez történhet ragasztással vagy az oldott állapotú filmképző anyag megszilárdulásával. Ez a réteg nagyobb védelmet biztosít a terméknek, valamint javít a nyomtathatóságon.

Enyvezés: Célja a felület hidrofóbbá tétele bizonyos mértékben és a kiporzás csökkentése. Az eljárás pozitív tulajdonságai közé sorolható, hogy az enyvező anyag könnyen adagolható, pH független, szilárdságában nem változtatja a papírt, valamint szag- és gőzmentes. Általában kezelt keményítőket vagy állati enyvvet alkalmaznak.

Mázolás: A mázolás egy gyakran alkalmazott nemesítő eljárás, jelentősen javítja a nyomtathatóságot valamint a fényességet és simaságot, ezért leginkább minőségi nyomdatermékekhez használják az így kezelt papírt. Lényegében a felületet egy kötőanyagot is tartalmazó pigmentréteggel (pl. Ca-karbonát, kaolin) borítják be. (A felhordást a papírgép típusától függően elvégezhetik a gépen belül vagy kívül.) A kötőanyag lehet szintetikus (pl. latex) vagy természetes (pl. keményítő). A szintetikus anyag többek között vízzel, savakkal, lúgokkal teszi ellenállóbbá a papírt, valamint növeli a gázzáróságot. [Kerekes 2000]

2.5. Felületkezelt papírok

Bitumennel rétegelt nátronpapír:

Ennek a papírnak a vízzel szembeni ellenállását növelték a gyártáskor. Az eljárás során 45 g/m² bitument hordanak föl két réteg 50 g/m² nátronpapír közé. Így egy nagyobb repesztőszilárdságú védőpapírt állítanak elő. Vízáteresztő képességénél elvárás, hogy legalább két óráig ne nedvesedjen át 500 mm vízoszlop nyomása alatt. A bitumen ugyan csupán kis mértékben szennyez a külső oldalon, viszont szaga miatt élelmiszer csomagolásnál nem használható.

Paraffinozott papír:

A paraffinozott papír szintén vízállóbb a kezeletlen papírnál. Miután a további felhasználást figyelembe véve kiválasztják az alappapírt (pl. fehérített szulfítcellulózból gyártott), 50-60 °C-os olvadáspontú paraffinnal vonják be, ami természetesen tömegnövekedéssel is jár. Az eljárás legfőbb eredménye, hogy az ásványolajokból kinyert paraffin vízhatlanságot ad a papírnak. Azonban szem előtt kell tartani, hogy gyűrődéskor a bevonat megtörik, ezzel pedig romlik a kezelés minősége.

Polietilénnel bevont papírok (polisol):

Ezt a típust extrúziós rétegeléssel gyártják, gyakran az ITA papír helyettesítésére. Általában nátronpapírt kezelnek a megömlesztett polietilénnel, a kapott réteg 15-20 g/m². Legtöbbször nedvességre érzékeny termékek csomagolására használják, viszont gáz- és aromazárás tekintetében nem megfelelő.

Szilikonozott papír:

Leginkább öntapadó papírok, fóliák ragasztórétegének védelmére használják, illetve alkalmas ragadós anyagok csomagolására is. A bevonatot alkotó makromolekulát polikondenzációval hozzák létre, majd többféle eljárással hordják föl a papírra. Egyenletes, fényes bevonat képződik, általában 0,5-2 g/m² a szilikon réteg mennyisége. Alappapírnak tömör, pórusmentes anyagot választanak (pl. pergamen).

Inhibitoros papír:

Az eljárás során nátronpapírt N-tartalmú, nagy gőztenziójú vegyülettel kezelnek. A korrózióvédelemben segít, mivel szobahőmérsékletre kerülve az inhibitor bizonyos fokig

szublimál és gőzei lecsapódnak a becsomagolt tárgy felületén. Alumínium termékek védelmére alkalmas például a Korropack nevű papír.

Előnyös tulajdonsága még, hogy polietilénnel kombinálható: a hátoldalára felhordott réteg ellenáll a vízgőznek. Szerkezete alkalmas a hegesztéses zárásra.

PVDC (poli(vinilidén-klorid)) diszperzióval bevont papír:

Ezekre a papírokra nagyon jó vízgőz- és gázzárás, mellette még zsírállóság jellemző. Az egyenletes és jól záró felület érdekében 2-3 réteg műanyagot visznek fel. Ennek eredménye egy fényes, rugalmas, általában szintelen bevonat.

Tasakok gyártásához is használják, mivel hegeszthető, emellett az egészségre nem ártalmas, nem tűzveszélyes, így leginkább az élelmiszerek csomagolásában terjedt el.

[Kerekes 2000] [1] [Lele és mtsa 2007] [D. M. Fljatye 1978]

3. A papír szerkezetének főbb jellemzői:

A papír rendkívül bonyolult szerkezetét a különböző hosszúságú rostok, enyvező- és színezőanyagok, levegőzárványok és egyéb töltőanyagok alkotják. Az egyes papírok tulajdonságai alapelemeik különbözősége miatt eltérnek egymástól, az egész szerkezetre anizotrópia jellemző. A végeredményt nagyban befolyásolják az alapanyagok eredete, a gyártási folyamatok, az elemek közötti összetartó erő (Ettől függ például a mechanikai szilárdság.) és a kialakult felület minősége. A szerkezeti jelleg, a rostok mennyisége és minősége a vízfelvételre is hatással van. Ahogy a bevezetőben is írtam, a cellulózrost négy helyen tudja megkötni a vizet: a rostüregben, rostfalban, a rost felületén és a rostok közötti üregekben.

A gyártásból eredő egyik általános jellemző a kétoldalasság, tehát a papír két felülete eltér egymástól. A heterogén összetétel és az anizotrópia miatt az azonos típusú papírok között is jelentkezhetnek eltérések (pl. vastagságban, szilárdságban).

a) A papír porozitása: Térkitöltési viszonyok jellemzésére alkalmas fogalom. Több fontos tulajdonságot is meghatároz, hatással van például a légáteresztő képességre és a szűrő- és szívóképességre, ezáltal a nyomtathatóságra. Ezek mértéke nagyban befolyásolja a későbbi felhasználást (pl. írópapír, nyomópapír, szűrőpapír). A porozitás nagysága meghatározható a pórusok és a papír térfogatának arányából.

b) A papír fajlagos felülete: Szintén több tulajdonságra hatással lévő jellemző, a tömeg- vagy térfogategységre vonatkoztatott összfelület. Így függnek tőle a papír szilárdsági tulajdonságai, a porozitás, a légáteresztés, az opacitás, a fényvisszaverés és a nyomtathatóság. Mint más esetben is, a fajlagos felület milyensége a gyártási folyamatokon és az alapanyagokon múlik. Általánosságban elmondható, hogy minél porózusabb az adott anyag, annál nagyobb a fajlagos felülete.

c) A papír felületi szerkezete: Szintén olyan tényező, ami hatással van a nyomtathatóságra, ezáltal a papír későbbi felhasználására. Leírja a papír felületének simaságát, szemcsességét, mintázatát, összességében a mikro- és makro-egyenetlenségeket. Gyártásközi műveletekkel (pl. kreppelés, préselés) módosítható.

d) A papír szívóképessége: A szívóképesség leginkább a nyomtathatóság tekintetében fontos kérdés, tudni kell, hogy az egyes papírtípusok milyen mértékben szívják be a tintát illetve egyéb folyadékokat (pl. szűrőpapír, egészségügyi papír esetében). Ez egyaránt függ a papír és a folyadék jellemzőitől (pl. viszkozitás, pH) és viszonyától. Ez alapján a hidrofíl folyadék leperreg a hidrofobizált papír felületéről. Viszont bizonyos kezeléssel ellentétes hatás is elérhető, meggyorsítható a folyadék behatolása a papír belsejébe.

A szívóképességgel összekapcsolódva a papírtípusok jellemezhetőek a teljes átitatódáshoz szükséges idővel. [D. M. Fljatyev 1978]

4. Fehérjék és lipidek:

4.1. Fehérjék

Az aminosavak lineáris polimerei alkotta szerves makromolekulákat fehérjéknek nevezzük. A 20 féle fehérjealkotó (proteinogén) aminosav amino- és karboxicsoportjai között peptidkötés jön létre, így megalkotva a fehérjék elsődleges szerkezetét. A kialakult peptid gerinc leágazásainak kölcsönhatásai adják az adott fehérje jellegzetes formáját. A molekulában résztvevő aminosavak száma több ezertől kevesebb, mint 30-ig terjedhet, ezzel is rendkívül nagy változatosságot adva.

A másodlagos szerkezet a gerinc kisebb részeinek hidrogénkötés által stabilizált rendezettségét jelenti. A peptidsíkok elfordulásával jellemezhető, hélixek, hurkok, kanyarok alakulnak ki.

Harmadlagos szerkezet alatt a teljes lánc térbeli konformációját értjük, amelyen belül több másodlagos szakasz is előfordulhat. A több peptidlánc alkotta fehérjének már negyedleges szerkezete is van.

A fehérjék, mint létfontosságú biológiai szereplők, minden sejtben lejátszódó folyamatban megjelennek. Funkciójuk alapján a következő főbb csoportokba sorolhatók:

- enzimek
- transzportfehérjék
- védőfehérje
- toxinok
- hormonok
- struktúrfehérjék
- motorfehérjék
- tartalékfehérjék

Csoportosíthatók összetételük szerint is:

- egyszerű fehérjék (csak aminosavak alkotják)
- összetett fehérjék (egyéb alkotórészt is tartalmaznak)

[1]

4.2. Lipidek

A lipidek az élőlényekben megtalálható vegyületek, amelyek apoláros oldószerekkel (pl. éter, klórozott szénhidrogén) vonhatók ki. Vízben és poláros oldószerekben alig oldódnak, apoláris makromolekulák. A poláris rész hidrofíl, így könnyen lép kölcsönhatásba a vízzel, képes H-kötés kialakítására. Az apoláris rész azonban vízben oldhatatlan, ennek eredményeként cseppek vagy hártýák alakulnak ki a vízben.

Élettani jelentőségük, hogy a sejthártya alkotójaként részt vesznek a térelválasztásban, illetve fontos energiaforrást jelentenek. Az állatok esetében a fő raktározási helyek a máj és a zsírsejtek. Mivel a lipidek egymástól nagy mértékben eltérő szerkezetű vegyületcsoportok, az alapján rendszerezhetők, mi a szerepük az élő szervezetekben:

a) egyszerű lipidek

- neutrális zsírok (zsírok, növényi olajok)
- viaszok

b) összetett lipidek

- poláros lipidek (foszfolipidek)
- szfingolipidek
- glikolipidek
- egyéb összetett lipidek (pl. terpenoidok, szteroidok)

a) Egyszerű lipidek: Az ebbe a csoportba tartozó neutrális zsírok alapvetően tartalék tápanyagként szolgálnak, a szervezet ezeket is felhasználva energiához juthat. Megkülönböztetünk állati és növényi sejtekből nyert zsírokat (olajokat).

A viaszok adják az alapanyagot a gyümölcsök és a levelek védőhártyájához és a madarak tollának vízálló bevonatához. Legtöbbször összetett elegyei hosszú szénláncú alkánok, karbonsavak és alkoholok észtereinek. Oxidációra nem érzékenyek (mert a láncban nem fordul elő kettős kötés), főbb alkalmazási területük a kenőanyagok és bőrvédő készítmények gyártása. Emellett fajtaspecifitásuk miatt azonosításra is alkalmasak.

b) Összetett lipidek: A membránok fontos alkotói a poláros lipidek (foszfolipidek). Szerkezetük alapja a glicerín-monofoszfát, illetve az ebből származó foszfátidsav. Foszfolipid származék például a lecitin, amely alkoholban jól oldódik és az emlősök sejtmembránjának

18%-át alkotja. Ugyanígy megtalálható a tojássárgájában, emulgeáló anyagként alkalmazzák egyes élelmiszerekben.

Ezzel szemben foszfort nem tartalmazó csoport a glikolipidek. A kloroplaszt membránjából vonhatók ki, acetil kötéssel kapcsolódnak. Egyéb összetett lipidek közé a nagyon eltérő szerkezetű és hatású vegyületcsoportok sorolandók. Ilyenek például a terpének, amelyek izoprén egységekből felépülő anyagok. A növények esszenciális olajaiban jelennek meg. [BME]

5. A kísérletben használt anyagok:

A felület módosításához három fehérjét használtam. Kettő a glükózamino-glikánok csoportjába tartozik. Ennek a szénhidrátlánccal is rendelkező fehérje csoportnak a tagjai a heparin, a hialuronán, a heparán-szulfát, a dermatán-szulfát, a keratán-szulfát, a kondroitin-szulfát és a glükózamin-szulfát. Utóbbi kettőt választottam kísérleti anyagként.

A harmadik anyag a kollagén, az iparban nagy mennyiségben előforduló melléktermék. [1]

5.1. Kondroitin-szulfát

A kondroitin-szulfát a már említett glükózamino-glikánok (jelen vannak például az állati sejtek felszínén illetve a sejten kívüli mátrixban) közé tartozó vegyület, amelyet egymással váltakozó monoszacharidok lánc alkot (N-acetil-galaktózamin és D-glükuronsav). Ez az el nem ágazó poliszacharid lánc több mint 100 önálló cukorból is állhat, különböző pozícióban és mennyiségben. A proteoglikán részeként általában fehérjékhez kapcsolódik.

Fontos szerepet tölt be a porcok szerkezeti egységeként, mivel biztosítja a kompressziós ellenállást, a vízmegkötő-képességet és rugalmasságot. Éppen ezért széles körben alkalmazott táplálék kiegészítő a porcerősítés érdekében illetve az osteoarthritis (degeneratív ízületi gyulladás) kezelésére. [1] [2] [J. A. Vázquez és mtsai 2012]

A kísérleti anyag forrása: IBSA Pharma Kft.

5.2. Glükózamin-szulfát

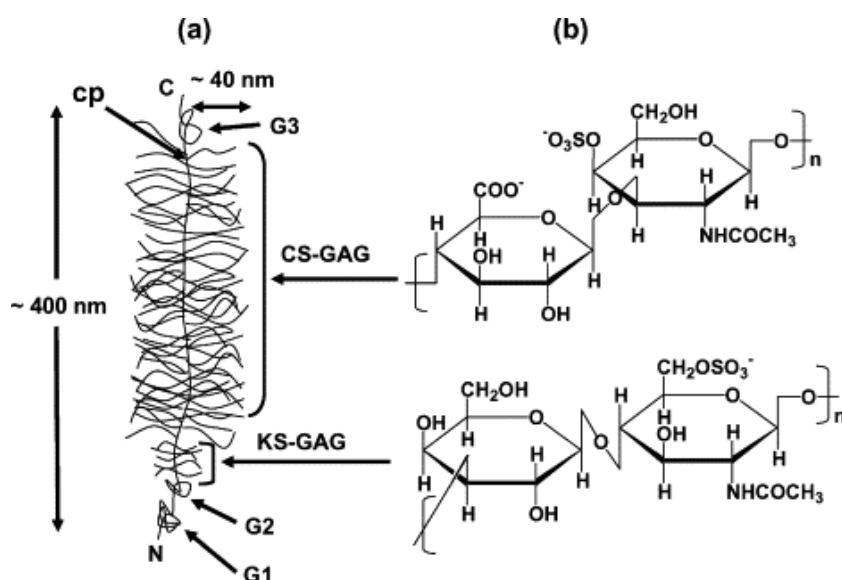
Ez a vegyület a glükózamin szulfátja, amely glükózból és a glutamin nevű aminosavból áll össze. Rendkívül nagy mennyiségben előforduló monoszacharid, szintén elengedhetetlen anyaga a porcnak. Jelen van például az ínszalagokban, szövetekben, porcokban, ereken. Gátolja a porcbontó enzimek működését, amellyel lassítja a porc öregedését és gyulladás gátló hatást is tulajdonítanak neki. Ezen kívül segíti a hialuronsav és a proteoglikánok kialakulását.

Két poliszacharid, a kitozán és a kitin szerkezetében is megtalálható, amelyek rákfélékben és ízeltlábúakban fordulnak elő, illetve a gombákban és számos magasabb rendű élőlényekben. A kitinvázból hidrolízis segítségével kinyerhető, vagy gabona fermentációjával, noha utóbbi kevésbé elterjedt.

A kondroitin-szulfáthoz hasonlóan szintén étrend kiegészítőként használják. Napjainkban is kísérleteket végeznek vele a gyógyászat területén, különös figyelmet fordítva az osteoarthritis elleni harcra. [1] [2] [Dr. C. W. Martin 2013]

A kísérleti anyag forrása: Béres Gyógyszergyár Zrt.

A következő ábrán a kondroitin-szulfát (CS-GAG) és glükózamin-szulfát (KS-GAG) fibrilláris szerkezete látható fehérje vázon (CP). [Han L. és mtsai]



5.3. Kollagén

A kollagén az állatokban lévő kötőszövetek fő szerkezeti fehérjéje, ezáltal a legnagyobb mennyiségben előforduló fehérje. Egy emlős esetében a test összes fehérjéjének 25-35 %-át adja ki. Hosszúak rostszálakból áll és leginkább az inakban, ínszalagokban és a bőrben van jelen. Emellett megtalálható a fogakban, porcokban, a szaruhártyában és a csontokban is. Az izomszövetekben az endomysium (egy fajta izomszövet) fő összetevője. Magát a kollagén sejtet a fibroblaszt (kötőszövetet alkotó alapsejt) képi. Tripla hélix szerkezetű, két azonos (α_1) és egy tőlük különböző láncból (α_2) áll össze.

Az emberi fehérjék egy harmadát adja ki, a bőr száraztömegének mintegy háromnegyede, az úgy nevezett extracelluláris mátrix (ECM) legfőbb alkotója. Napjainkig a kutatások révén

28 különböző típusú kollagénből alkotott legalább 46 eltérő polipeptid láncot azonosítottak a gerincesekben. [M. D. Shoulders és mtsa 2009]

Az élelmiszeriparban is használt zselatint a kollagén irreverzibilis hidrolízisével állítják elő. Fehérje keverék, szintén hasznosítják a gyógyászatban is, csont- és bőrszövet gyógyítására. Az iparban az egyik leggyakoribb fehérje melléktermék, köszönhetően a sok állati eredetű hulladéknak (pl. bőr, csont, porc). Alapszerkezete egy hármas-hélix, azonban 40 °C-ra melegítve elveszíti ezt a spirális formációt és oldódik a vízben. Lehűlés után aztán részlegesen visszanyeri a hármas-hélixeket, elősegítve a környezetében az intermolekuláris hidrogénkötések kialakulását. [1] [A. Khakalo és mtsai 2014]

A kísérleti anyag forrása: R COOP3 Kft.

5.4. Cellulóz

A fehérített linter cellulóz rostokat a Buckeye Technologies Inc. cégtől vásároltuk. 35 °SR fokig őröltük laboratóriumi őrlő berendezésen.

5.5. PDDA

A cellulóz rostok nanobevonatos kezelése az alábbi anyag 0,1 % koncentrációjú (m/m), desztillált vizes oldatában történt: Poli(Diallil-dimetil-ammonium klorid) (PDDA), molekulásúly: 400-500 kDa. A nanobevonat kialakítás célja az volt, hogy a cellulóz rostok felületét áttöltsük negatívról pozitívrá, ezzel is elősegítsük a fehérjék adszorpcióját.

6. Módszerek:

6.1. Lapképzés

A lapképzést egy kontrollcsoport elkészítésével kezdtem. 4 liter vízhez 40 g cellulózzrostot adva szuszpenziót készítettem, majd ebből 1 liternyit kimértem a kontroll lapokhoz. Ezt az 1 litert 300 ml tiszta vízzel hígítottam. A későbbiekben ugyanígy 300 ml vízben oldottam fel az adott sorozathoz szánt fehérjét.

A végleges keverékből három lapot készítettem az egyetem laboratóriumi felszerelésével. Szárítás utáni tömegük a következők:

Kontroll csoport	
Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
2,89 (0,72)	92,04 (22,77)

Mindhárom kísérleti anyag esetében három sorozatot készítettem, annak megfelelően, hogy a keverékhez a cellulóz tömegének hány százalékát adtam hozzá fehérjében. A kimért fehérje mennyiséget a már említett 300 ml mennyiségű vízbe kevertem, majd hozzáadtam az újabb 1 liter szuszpenzióhoz.

Kollagén		
m%	Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
1%	2,90 (0,71)	92,46 (22,62)
3%	2,90 (0,68)	92,36 (21,68)
5%	2,57 (0,22)	81,85 (6,90)

Kondroitin-szulfát		
m%	Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
1%	2,75 (0,10)	87,69 (3,22)
3%	2,95 (0,78)	93,95 (24,77)
5%	2,70 (0,50)	85,99 (15,95)

Glükózamin-szulfát		
m%	Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
1%	2,73 (0,86)	86,94 (27,44)
3%	2,90 (0,68)	92,36 (21,69)
5%	2,81 (0,22)	89,60 (6,92)

Glükózamin-szulfát PDDA-val		
m%	Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
1%	2,59 (0,34)	82,48 (10,95)
3%	2,81 (0,30)	89,38 (9,53)
5%	2,97 (0,49)	94,69 (15,68)

Kondroitin-szulfát PDDA-val		
m%	Tömeg átlaga [g] (és szórás)	m ² tömeg átlaga [g/m ²] (és szórás)
1%	2,68 (0,46)	85,46 (14,67)
3%	2,81 (0,13)	89,60 (4,24)
5%	3,09 (0,35)	98,30 (11,13)

Tapasztalatok:

A kollagént 50 °C-ra fölmelegített vízhez kevertem, majd ezután adtam a szuszpenzióhoz. A lapképzés során azt tapasztaltam, hogy a kollagén növelésével (már 3%-tól) a papír mind jobban odatapad a hordozóhoz, némelyik felülete károsodott is a leválasztás során. Ezzel nem csak a tömege csökkent, hanem a minősége is romlott. Emellett a kollagén miatt a szuszpenzió egyre jobban habzott.

A kondroitin-szulfát és glükózamin-szulfát esetében jelentős változást nem tapasztaltam, viszont a kész lapok felületén apró mélyedések jelentek meg.

Vastagságmérés [μm] Lorentzen and Wettre vastagságmérővel:

Kontroll csoport: átlag vastagság: 206 μm

Kollagén	
m%	Vastagság átlaga
1 %	194
3 %	203
5 %	178

Kondroitin-szulfát	
m%	Vastagság átlaga
1 %	192
3 %	211
5 %	192

Glükózamin-szulfát	
m%	Vastagság átlaga
1 %	187
3 %	195
5 %	199

Glükózamin-szulfát PDDA-val	
m%	Vastagság átlaga
1 %	188
3 %	212
5 %	222

Kondroitin-szulfát PDDA-val	
m%	Vastagság átlaga
1 %	181
3 %	196
5 %	211

6.2. Az átlagos szakítási mutató (Sz_M) az egyes csoportokban

A papír szakítószilárdsága (milyen mértékű mechanikai feszültséget bír ki az elszakadásig) a következő főbb tényezőktől függ:

1. A rost átlagos terhelhetősége.
2. Adott keresztmetszeten a terhelést átvevő rostok mennyisége.
3. Mennyire homogén a papír, ezáltal mennyire egyenletes a terhelés.

(Cowan, 1995) [L. Csóka és mtsai 2012]

Az elvégzett kísérletben a fehérjék hatására nőtt a kötőszám, ezzel pedig a 2-es és a 3-as pontot befolyásoltuk. A felület változása miatt változott a szilárdság is.

A szakítószilárdság vizsgálatához a korábban elkészített lapok mindegyikéből három-három 15 mm széles próbacsíkot vágtam és Instron 3345-ös géppel végeztem el a szakítást. Az eredményeket átlagolva a következő képleteket használva számoltam ki a szakítószilárdságot (Sz_{Sz}) illetve a szakítási mutatót (Sz_M):

$$Sz_{Sz} = Sz/W \text{ [kN/m]}$$

Sz : mért maximális szakítóerő [kN]

W : a próbatest szélessége [m]

$$Sz_M = Sz_{Sz} * 1000/G$$

G : négyzetmétertömeg [g/m^2]

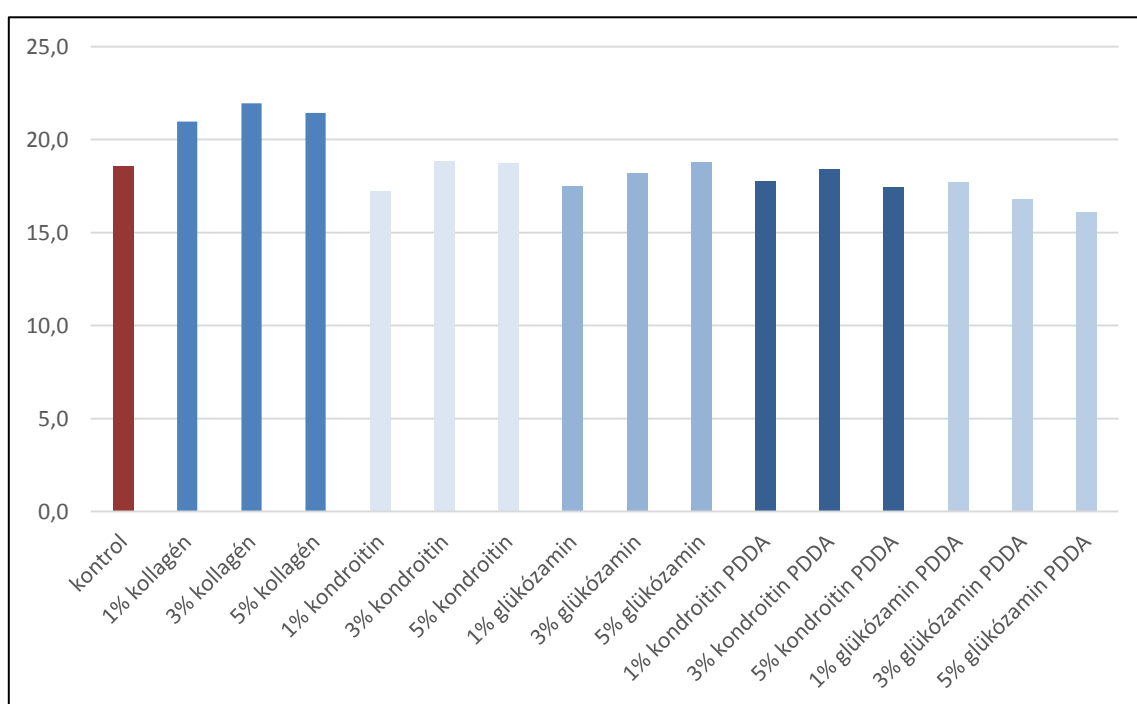
Csoport:	Sz_M átlag [Nm/g]
kontrol	18,5
1% kollagén	21,0
3% kollagén	22,0
5% kollagén	21,4
1% kondroitin	17,2
3% kondroitin	18,8
5% kondroitin	18,8
1% glükózamin	17,5
3% glükózamin	18,2
5% glükózamin	18,8
1% kondroitin PDDA	17,7
3% kondroitin PDDA	18,4
5% kondroitin PDDA	17,5
1% glükózamin PDDA	17,7
3% glükózamin PDDA	16,8
5% glükózamin PDDA	16,1

7. Az eredmények:

7.1. Szakítási mutató

Az oszlopdiagramon jól látható, hogy a kontrol mintához képest csak a kollagén kezelés hozott jelentős változást (~19%) a többi keresztkötést kialakító fehérjével összehasonlítva. A rostok felületén fehérje fibrillumok alakultak ki, a kollagén jótékony hatással volt a szilárdságra. A papírban a hidrogénkötések és a nemezelődés tartja össze a sejteket. Ezt az összetartó erőt növelte a kollagén a kialakult keresztkötésekkel.

A következőkben részletesen vizsgálom az egyes fehérjék hatását a rostok felületén.

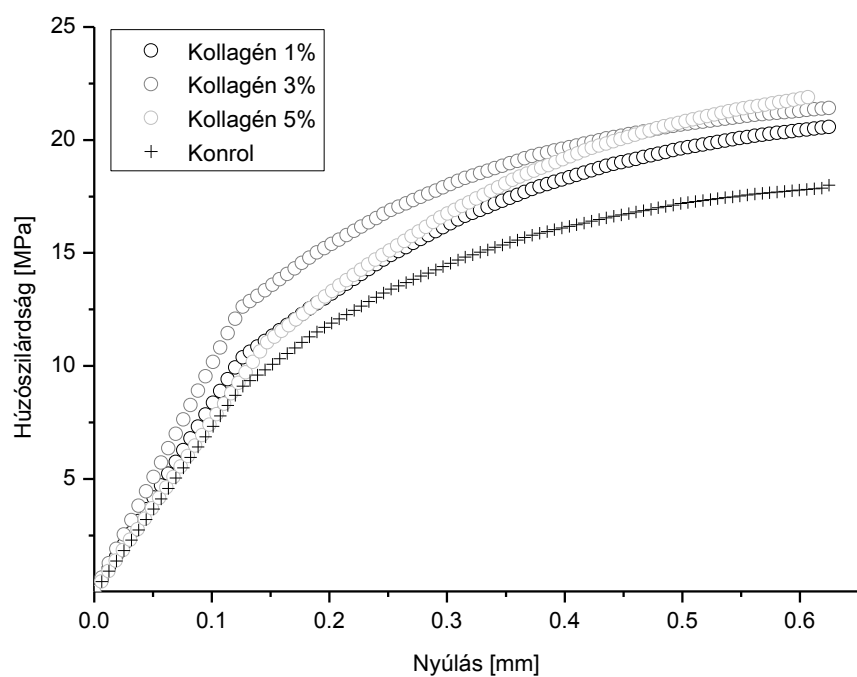


7.1.1. Kollagén:

Az összefoglaló diagramon látszik, hogy a kollagén hatására jelentős mértékben nőtt a papír szilárdsága, már egy minimális mennyiség is a kontrol csoport fölé vitte az értékeket. (Legalább 19 %-os növekedés elmondható.) Az 5% hozzáadott kollagénnél látható visszaesés azzal magyarázható, hogy a lapképzés során a papír sérült lett, mivel a kollagén miatt már túlzottan hozzátapadt a hordozó felülethez és nem lehetett károsodás nélkül eltávolítani.

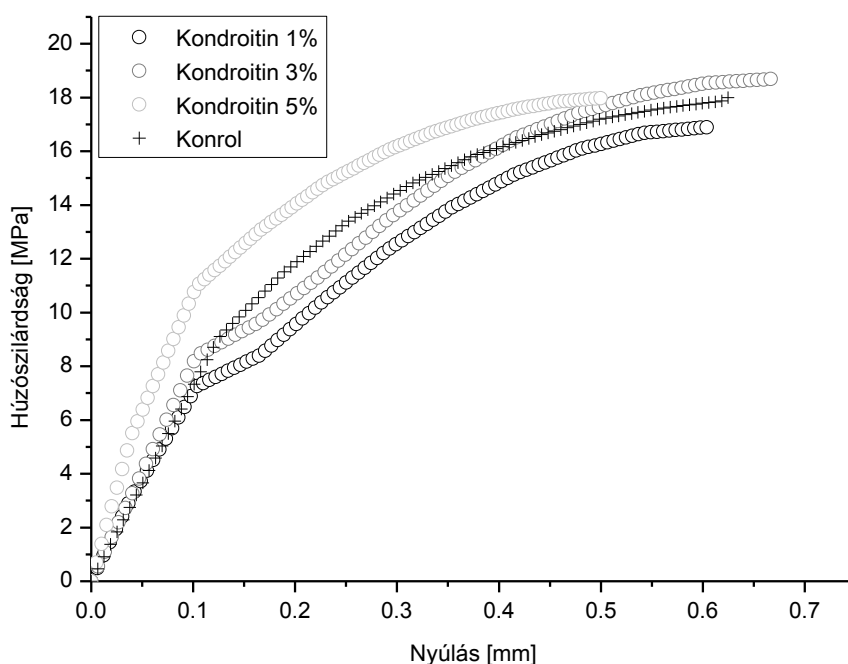
Ez a nagymértékű javulás összefügg a kollagén térhálós, keresztkötést kialakító polimer szerkezetével. A következő ábra azt mutatja, hogy a húzószilárdság értékei magasabban állnak a kontrol

csoport fölé emelkedtek a kollagénnel kezelt papíroknál. A maximális érték közelében már mérséklődött a javulás és a 3 illetve 5% hozzáadott kollagénnél közel azonos eredményt ért el.



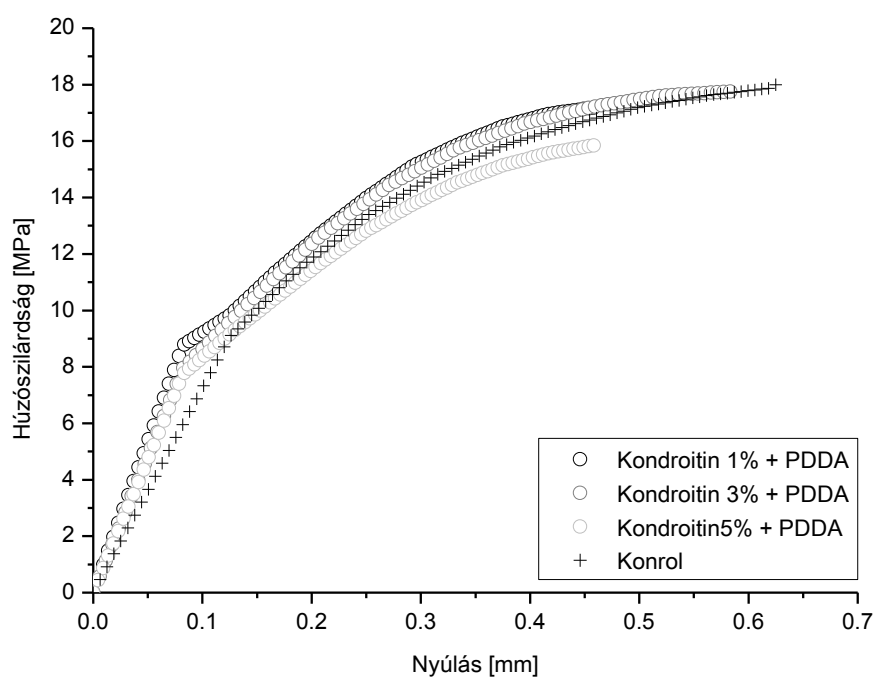
7.1.2. Kondroitin-szulfát:

Noha a kondroitin a kollagénnel ellentétben nem javította a papír szakítószilárdságát, megfigyelhető egy tendencia a hozzáadott mennyiségek tekintetében. A szilárdság a fehérje hozzáadásával 3 %-ig növekszik, a hidrogénhid kötés mellett elektrosztatikus kötés is kialakult. A negatív töltésű kondroitin „közvetítő”, keresztkötő elemként szerepel a cellulóz rostok között, az egymástól távolabbi molekulák is össze tudnak kapcsolódni a segítségével.



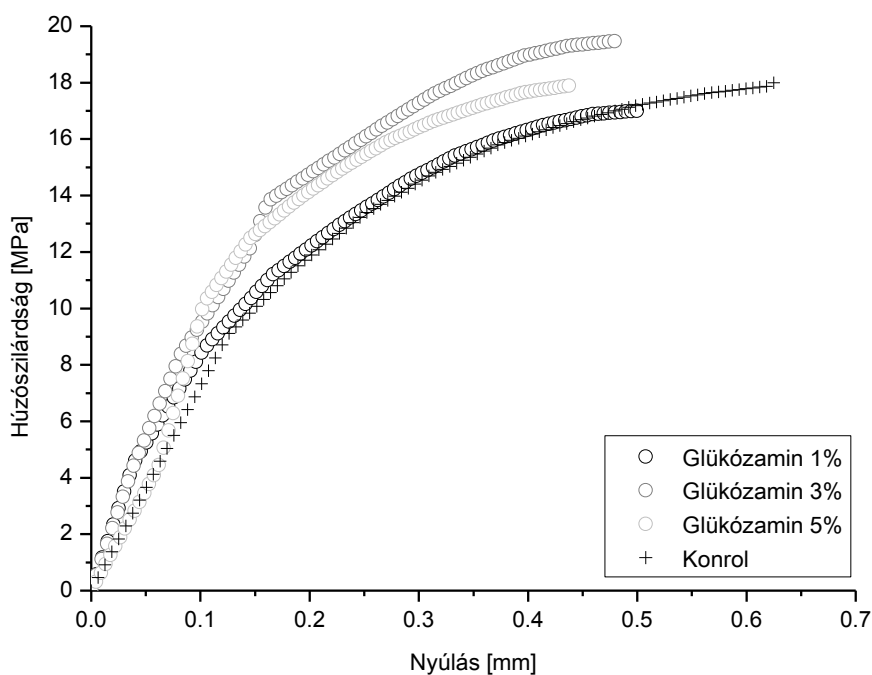
A kondroitin-szulfát felületi módosítással megnövekszik a kapcsolódó OH csoportok száma, ezáltal nő az intramolekuláris kötések száma, ami javítja a szilárdságot. Az 5% hozzáadott kondroitin-szulfátnál látható visszaesés azzal magyarázható, hogy a cellulóz OH csoportjain már túl sok kondroitin halmozódik fel, és egyszerűen elválasztja a molekulákat. Tehát magas koncentrációban már gátolja a hidrogénhid kötések létrejöttét.

Abban az esetben, mikor PDDA is került a szuszpenzióba, hasonló tendencia alakult ki. A PDDA egy pozitív töltésű monoréteget alakít ki a cellulóz felszínén, ezzel is elősegítve a kapcsolódásokat. Az ábrán megfigyelhető az is, hogy a szilárdság 3 %-ig nő, viszont az 5 %-nál fellépő eltávolító hatás nagyobb mértékű.

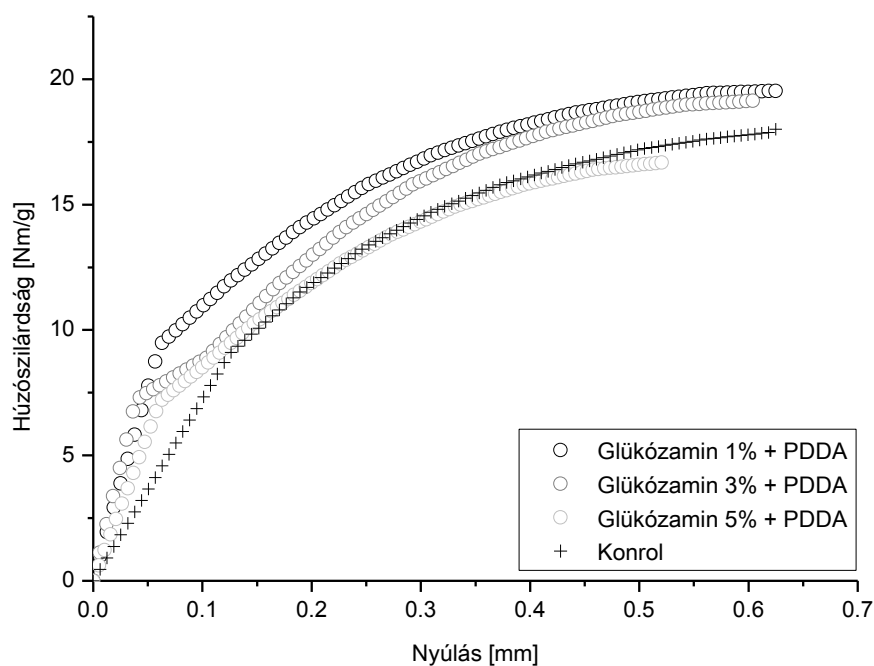


7.1.3. Glükózamin-szulfát:

A glükózamin-szulfát sem változtatta meg jelentősen a papír szilárdságát, viszont egyértelmű javulás figyelhető meg az egyes hozzáadott koncentrációk függvényében. Nagyobb mennyiségű fehérje hozzáadásával nő a papír szilárdsága és még 5 %-nál is (ellentétben a kondroitinnal) látható egy minimális növekedés.



Azonban a PDDA hatására drasztikus romlás következik be a szilárdságban, erőteljesebb a korábban említett elválasztó hatás a pozitív töltések miatt. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a PDDA és a glükózamin is pozitív töltésű. A következő ábrán az is jól látható, hogy a korábban magasabb értékeket elért 3 és 5 %-os minták a PDDA hatására az 1 %-os alá kerültek.



7.2. A felületi energia változása

A korábban bemutatott felületi energia illetve a minták peremszögének változása eredményezi az abszorpciós és retenciós képességek módosulását. A felületi energia, valamint annak diszperzív és poláros komponense a dolgozat elején található egyenletek segítségével számolható ki, amelyből a vízmegkötés változására következtethetünk. Ehhez első lépésként szükséges volt a peremszög mérése erre alkalmas eszközzel (DP100). A mérés víz, majd dijódmétán jelenlétével történt. Felületi energiájuk ismert (mJ/m^2):

Víz:

diszperzív komponens: 26,4

poláros komponens: 46,4

Dijódmétán:

diszperzív komponens: 50,8

poláros komponens: -

A kapott értékek felhasználásával kiszámolható a felületi energia diszperzív és poláros összetevője.

Az alkalmazott egyenlet: $(\gamma_S^D \gamma_I^D)^{1/2} + (\gamma_S^P \gamma_I^P)^{1/2} = \gamma_I(\cos \theta + 1)/2$

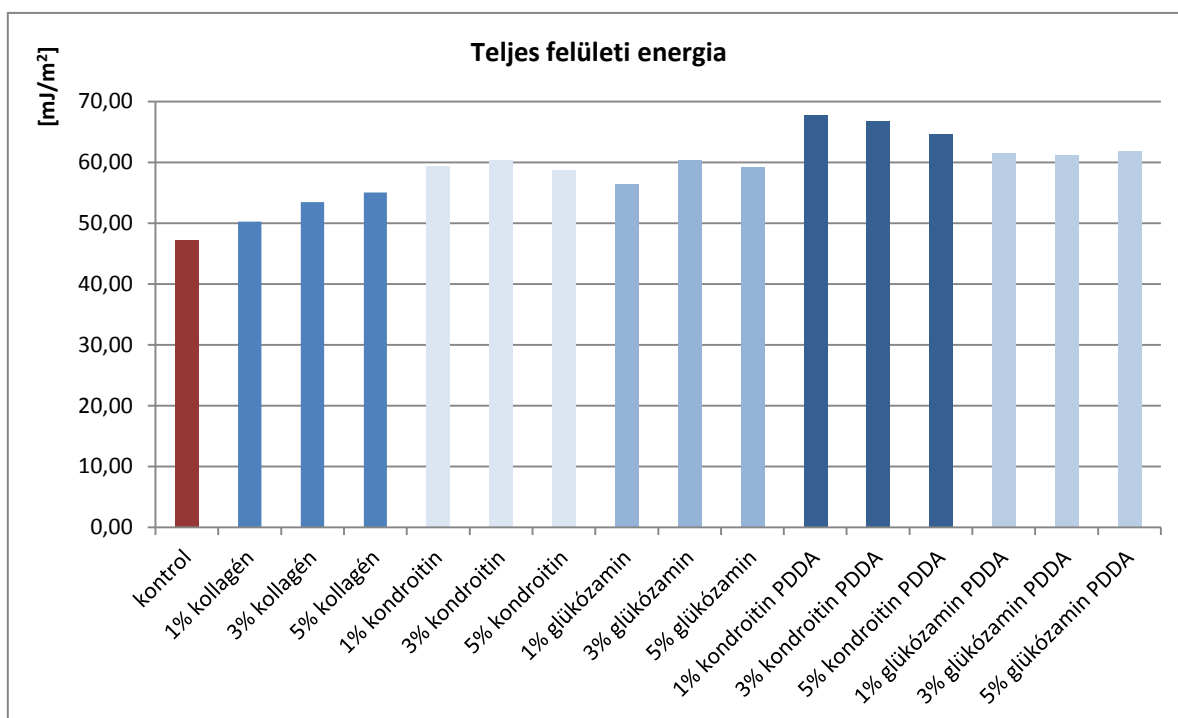
ahol γ_S^D és γ_I^D a szilárd illetve folyékony közeg szabadenergiájának diszperzív komponense.

γ_S^P és γ_I^P a szilárd illetve folyékony közeg szabadenergiájának poláros komponense.

A teljes felületi energia a diszperzív és poláros komponens összege, majd a kapott értékből megtudhatjuk a nedvesítési energiát (ΔG_i) is, a következő egyenletet használva:

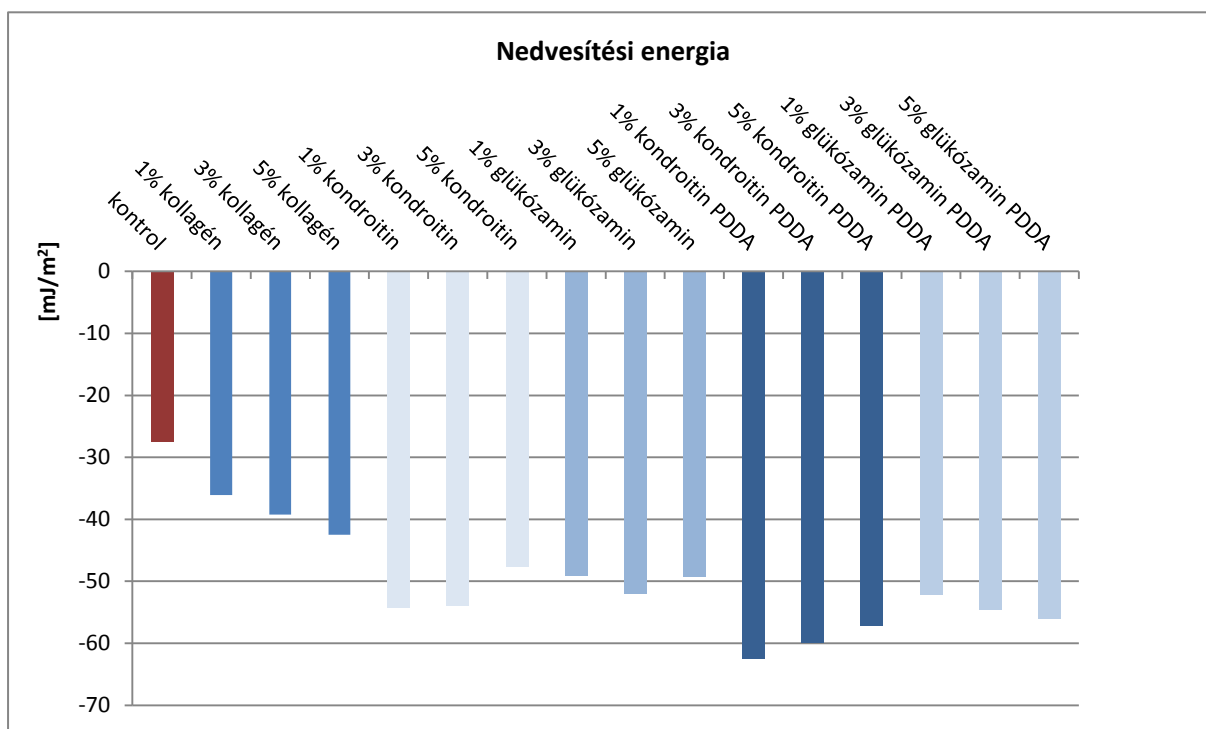
$$\Delta G_i = \gamma_{sl} - \gamma_s$$

A felületi energia minden kezelt minta esetében magasabb értéket ért el, mint a kontrol csoportnál, ahogy az a következő diagramon is megfigyelhető. Ez a növekedés a peremszög változásával magyarázható. A PDDA pozitív hatása ismét megmutatkozik, a kondroitin-szulfátos felületmódosítás esetében átlagosan 42%-os növekedés látható. Átlagosan a kondroitin és glükózamin keresztkötést kialakító fehérjékkel történő módosítás esetén a rostok felületi energiája 25%-os növekedést mutatott, a kollagén esetében pedig 13%-os a változás.



A ΔG_i negatív értéke a diszpergálhatóság szempontjából fontos. Egy anyag akkor diszpergálható sikeresen és növekszik meg a felületi abszorpciók képessége, ha a nedvesítési energiája átlép a negatív tartományba. Ha a peremszög nem éri el a 90° -ot, akkor ΔG_i negatív lesz a $\Delta G_i = -\gamma_l \cos \theta$ egyenlet alapján. Ezért a diagramon a ΔG_i egyre csökken, mivel a peremszög is egyre kisebb volt. A legnagyobb, 230%-os változást a kondroitin-szulfát és PDDA együttese okozta, a peremszög ennél a tartománynál volt a legkisebb.

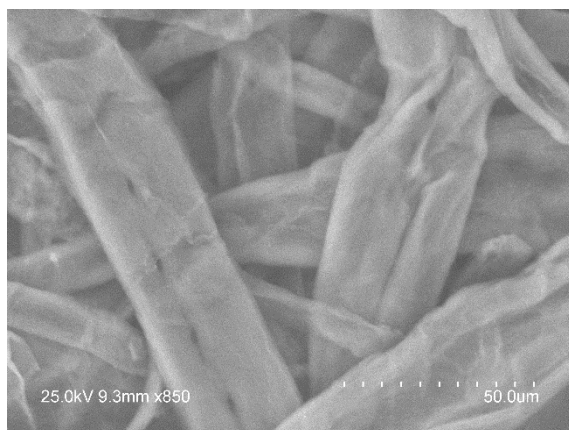
Mikrofibrillált cellulóz anyag retenciós kapacitását 10g szalin oldat (1%NaCl)/g rost értékben állapították meg [Staples T.L. és mtsai 2002]. A 230%-os változás kondroitin-szulfát esetében ez a retenciós kapacitás 23 g (1%NaCl)/g rost érték, ami megközelíti a keresztkötött poliakrilsav 30 g (1%NaCl)/g értékét.



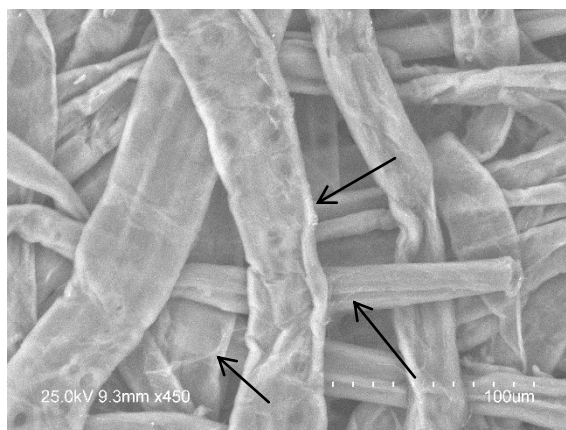
7.3. Elektronmikroszkóppal készített felvételek a mintákról

A mikroszkópos felvételeken apró, hajszálszerű formában látszik a fehérjék jelenléte a rostok között, valamint a PDDA aggregátum képző hatása (kék nyíllal jelölve). A fehérje fibrillumok keresztmetszés képző helyek fekete nyilakkal lettek megjelölve. A hosszú rostok felületén látható fehérje fibrillumok növelik a folyadékkal szembeni retenciót és a szilárdságot a rostok között.

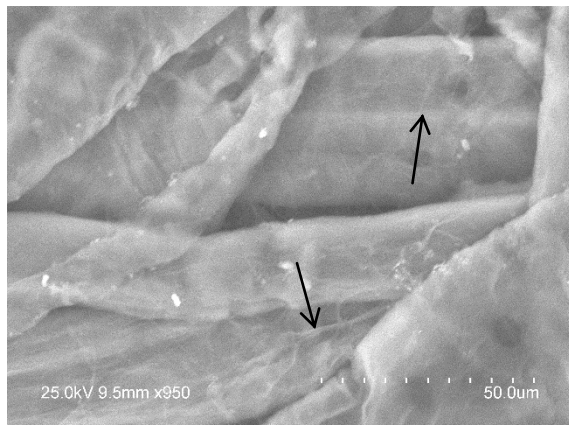
Kontrol



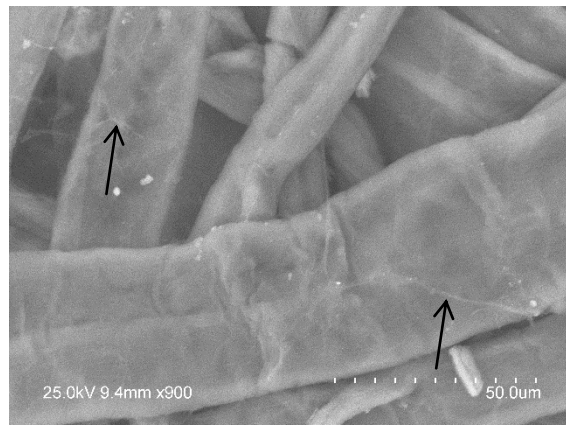
Kollagén



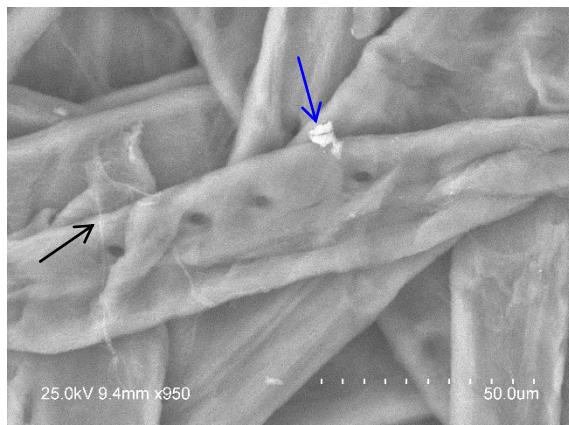
Kondroitin-szulfát



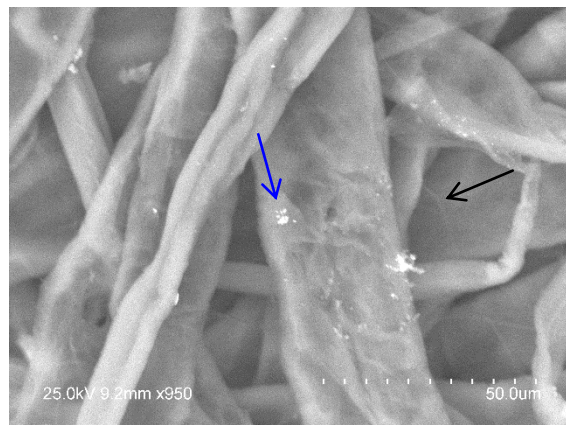
Glükózamin



Kondroitin-szulfát+PDDA



Glükózamin+PDDA



8. Összefoglalás:

A dolgozatomban leírt kísérletben papírt kezeltem három féle fehérjével, annak érdekében, hogy javuljanak az abszorpciós és retenciós tulajdonságok. A kísérleti anyagokat még a lapképzést megelőzően, a szuszpenzióhoz kevertem, kollagént, kondroitin-szulfátot és glükózamin-szulfátot használtam, mint fehérje módosító anyagok.

Összegzésként elmondható, hogy a lapképzés a fehérje adalékanyagokkal sikeres volt, a mérések és a mikroszkópos felvételek egyértelműen bizonyították a keresztkötések létrejöttét a cellulóz rostok között. A fehérjék kötőelemként és felületi abszorpciós anyagként funkcionálnak a cellulóz rostokon és között, így a segítségükkel a távolabbi molekulák is össze tudnak kapcsolódni. A fehérje fibrillumok javították a papírok vízmegtartó képességét, illetve a kollagén esetében még a szilárdságot is növelték. A retenció 230 %-al nőtt, ami már képes felvenni a versenyt a szintetikus, poliakrilsav alapú szuperabszorbens anyagokkal.

Irodalomjegyzék:

A. Khakalo, I. Filpponen, L. Johansson, A. Vishtal, A. R. Lokanathan, O. J. Rojas, J. Laine: Using gelatin protein to facilitate paper thermoformability; 2014

BME egyetemi jegyzet: Lipidek

Christopher Rulison: Two-component surface energy characterization as a predictor of wettability and dispersability; KRÜSS GmbH

D. M. Fljatye: A papír tulajdonságai; Műszaki Könyvkiadó; 1978; Budapest

Dr. Craig W. Martin: Glucosamine and chondroitin sulfate for osteoarthritis; 2013

Dr. Vámos György, Katona Kálmán: Papíripari kézikönyv; Műszaki Könyvkiadó; 1962; Budapest

Han L., Dean D., Ortiz C., Grodzinsky A.J.: Lateral nanomechanics of cartilage aggrecan macromolecules, Biophysical Journal 92(4), 1384-1398.

Integrált Szennyezés-megelőzés és Csökkentés (IPPC) referencia dokumentum

José A. Vázquez, I. Rodriguez-Amado, M. I. Montemayor, J. Fraguas, M. del Pilar González, M. A. Murado: Chondroitin sulfate, hyaluronic acid and chitin/chitosan production using marine waste sources, 2012

Kerekes Titusz: Bevezetés a csomagolástechnikába I.; Papír-Press Egyesülés; 2000

Lele István, Dr. Víg András: Papírgyártás; BME; 2007; Budapest

Lengyel Pál, Morvay Sándor: Cellulózgyártás; Műszaki Könyvkiadó; 1965; Budapest

Levente Csóka, D. K. Bozanic, Veronika Nagy, Suzana Dimitrijevic-Brankovic, A. S. Luyt, G. Grozdits, V. Djokovic: Viscoelastic properties and antimicrobial activity of cellulose fiber sheets impregnated with Ag nanoparticles; 2012

Makoui K.B., Chatterjee P.K.: U.S. Patent 4,689,118 Augusztus 25, 1987

Masahisa Wada, Yoshiharu Nishiyama, Henri Chanzy, Trevor Forsyth, Paul Langan: The structure of celluloses, 2008

Matthew D. Shoulders, Ronald T. Raines: Collagen structure and stability, 2009

NYME egyetemi jegyzet: Felületi feszültség meghatározása

Staples T.L., Chatterjee P.K.: „Synthetic superabsorbents”, Absorbent technology, Chatterjee P.K. és Gupta B.S. szerk., Elsevier Science B.V. Amsterdam 283-322. 2002

Tiffany Abitbol, Elisabeth Kloser, Derek G. Gray: Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis; Springer Science+Business Media Dordrecht; 2013

Tüske Zsófia: A felületi szabadenergia hatása az előállított pelletek paramétereire; Szegedi Tudományegyetem Gyógyszertechnológiai Intézet; 2006; Szeged

Wagberg L., Decher G., Norgren M., Lindstroem T., Ankefors M., Axnaes K.: The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes, Langmuir 24(3), 784-795, (2008)

Yannick Hébert-Ouellet, Vinay Khatri, Fatma Meddeb-Mouelhi, Marc Beauregard: Tracking wood fibers decrystallization with carbohydrate binding module; 2014

Internetes források:

[1] Wikipedia

[2] www.hazipatika.com

Lezárás dátuma: 2014. november 2.