

Keywords: vnyil acetate, inoculum, free radicals

Cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál keletkező szabad gyökök vizsgálata

Borbélyné Székely Éva* – Erdélyi József* – Isépy Zsuzsa**

1. Bevezetés

A papírgépen a rostok nemezelődésével készült papír viselkedését – a papíripari segédanyagok fejlődése ellenére – elsősorban a cellulózrostok fizikai és kémiai tulajdonságai szabják meg. A papír-műanyag kombinációk előretörésével azonban a papír számos, a rostok viselkedéséből adódó hátrányos tulajdonsága kiküszöbölhető.

A papír-műanyag rendszerek kialakításának két alapvető módszere van:

- a papírt, illetve a cellulózt kész műanyagokkal vagy műanyag-féltermékekkel társítják. Ide soroljuk az olyan termékeket, mint a rétegelt papírok, a műanyaggal borított papírok, a mázanyagokkal bevont papírok, és a műanyaggal felületileg vagy anyagában kezelt papírok. Ezekhez a kombinációkhoz fóliákat, latexeket, hőre keményedő műgyantákat, műanyagdiszperziókat, műanyagoldatokat és műanyagolvadékokat használhatunk.
- A papír-műanyag rendszerek kialakításának másik lehetősége az, hogy magát a cellulózt módosítjuk. Ez a módosítás történhet észterezéssel, alkilezéssel, nukleofil szubsztituációval, oxidációval, illetve kopolimerizációval. Ezekkel az eljárásokkal olyan előnyös tulajdonságokat kölcsönözhetünk a papírnak, mint például a jobb hőállóság, méretállóság, vegyszerállóság, nagyobb ellenállás a mikroorganizmusokkal szemben, nagyobb nedves szakítószilárdság, ioncserélő képesség, lángállóság, stb. Befolyásolható ilyen módon a zéta-potenciál is, aminek főleg a segédanyagok alkalmazásánál van jelentősége.

2. Az ojtásos kopolimerizáció optimális paramétereinek és kinetikájának vizsgálata

Vinil-acetáttal történő ojtással termoplasztikus felületi réteggel rendelkező ojtott cellulóz kopolimerek állíthatók elő. A cellulóz-poli(vinil-acetát) kopolimer rostok felülete a 433-453 K hőmérséklet- intervallumban megolvad, így fűtött kalanderen történő termosokk kezelés hatására alkalmas különböző szintetikus és természetes szálak, valamint cellulózrost rögzítésére.

Kísérleti munkánk első részében az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek optimalizálásával foglalkoztunk. Az irodalomban már tanulmányozott iniciálási módszerrel, Ce(IV)só segítségével vinil-acetátot ojtottunk fehéritett cellulózra és vizsgáltuk az ojtási reakció hozamának függését a hőmérséklettől, a monomer-koncentrációtól, az iniciátor-koncentrációtól és az alkalmazott fürdőaránytól.

Vizsgálataink eredményei alapján az ipari cellulózok vinilacetáttal történő ojtásának optimális reakciókörülményei a következők:

- hőmérséklet: 323 K
- reakcióidő: 40 perc
- iniciátor-koncentráció: $2 \cdot 10^{-3}$ mol/cm³
- monomer-koncentráció: 1 mol/dm³
- fürdőarány: 100 cm³/g cellulóz

Fenti reakciókörülmények alkalmazásával az ojtási reakció hozama 130 - 140%.

Munkánk következő részében az ojtási reakciónak a felhasznált ipari cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól való függését tanulmányoztuk. Vizsgáltuk az ipari cellulóz lignintartalmának és hemicellulóz-tartalmának, valamint fajlagos felületének hatását az ojtásos kopolimerizációra. A reakcióparaméterek vizsgálatát az ojtás sebességének és aktiválási energiájának tanulmányozása követte.

Eredményeink szerint 12 % lignint tartalmazó ipari cellulóz ojtási reakciójának indukciós peri-

* Budapesti Műszaki Főiskola Rejtő Sándor Könyvüipari Mérnöki Főiskolai kar Médiatechnológiai Intézet

** Papíripari Kutatóintézet Kft.

akció hozama. Míg 12 % lignintartalmú cellulóz ojtása esetén a reakció maximális hozama 5,7 %, a lignintartalmat 0,5 %-ra csökkentve 132 % hozam érhető el.

A papíriparban használt cellulózrostok szénhidrát tartalmának a tiszta alfacellulóz mellett található hemicellulóz része is befolyásolja az ojtathatóságot. Különböző hemicellulóz-tartalmú rostok ojtásának hozamát összehasonlítva azt tapasztaltuk, hogy a hemicellulóz növekvő mennyisége hozamnövelő hatású, ami nagyobb reakciókészségével, illetve jobb hozzáférhetőségével magyarázható.

A cellulóz őrlésfoka is hatással van az ojtási reakció hozamára, hiszen az őrlésfok szoros kapcsolatban van a rostok fajlagos felületével. Papírgyártás során a cellulózrostok külső fajlagos felülete dominál, mivel a kémiai kötések létesítő csoportok a felületen vannak. Az ojtásos kopolimerizációs reakció hozama a 4,41 m²/g fajlagos felületű ipari cellulóz ojtása esetén volt a legnagyobb (233 %), mely fajlagos felületet 35 perces őrléssel értük el. A őrlési idő további növelése már hozamcsökkenést eredményez. Megnövelve az iniciátor-koncentrációt, a maximális hozam nagyobb fajlagos felületű cellulóz ojtásánál jelentkezik, de a cérium(IV)-ammóniumszulfát koncentrációjának nagymértékű növelését gazdaságossági szempontból nem tartjuk célszerűnek. Az ipari hasznosítás szempontjából azonban jelentős az a tény, hogy nagyobb őrlésfokú cellulózzal rövidebb idő alatt érhető el megfelelő mértékű ojtás.

Az ojtásos kopolimerizáció kinetikájának vizsgálata céljából a 293-323 K hőmérséklet-tartományban ojtottunk cellulózt 5, 10, 20, 30, 40 és 60 percig. A folyamat kinetikájának vizsgálatát igen megnehezíti az a tény, hogy a reakció bonyolult heterogén rendszerben folyik, így a kémiai reakció kinetikáján kívül bizonyos makrokinetikai tényezők is hatással lehetnek a reakció bruttó sebességére. Az irodalmi adatok szerint a cellulóz Ce(IV) sóval történő oxidálásának sebességét nagy ligandumfelesleg esetén az átmenetileg képződő komplex bomlási sebessége határozza meg. Sok szerző megegyezik abban, hogy a komplex bomlása pszeudoelemtörvényű reakció. Az összes lejátszódó folyamatot figyelembe véve azonban a rendszer olyan bonyolulttá válik, hogy egységes reakciórend nem írható fel és a kinetika csak kísérleti úton közelíthető.

3. Az ojtásos kopolimerizációban keletkezett gyökök vizsgálata mágneses szuszeptibilitás mérésével

A gyökös kopolimerizációt indító szabad gyökökre jellemző, hogy páratlan számú elektront tartalmaznak, tehát

- paramágnesek, mivel a páratlan elektron spinjének mágneses momentuma kompenzálatlan, és
- reakcióképeségük nagyobb, mint a vegyértékeltített molekuláké.

A reakcióképesség nagysága a páratlan elektron delokalizáltságától függ:

- minimális delokalizációnál a reakcióképesség nagy,
- teljes delokalizáció esetén a gyök stabilizálódik, a reakcióképesség erőteljesen csökken.

A gyök élettartama is kapcsolatban van a reakcióképességgel és a páratlan elektron helyhez kötöttségének mértékével. Ha a páratlan elektronnak nincs vagy csak nagyon kismértékű mozgási lehetősége van a molekulán belül, akkor rövid az élettartama és nagy a reakcióképessége. Ha a páratlan elektron mozgáskorlátozottsága minimális a molekulán belül, részlegesen szabad ion jellegűvé válik, ezzel csökken a reakcióképessége és jelentősen nő az élettartama. Vannak olyan gyökök, melyek korlátlan ideig megmaradnak. Ezeknek a stabil gyököknek fontos szerep jut a monomerek szállítása, tárolása során fellépő nem kívánatos polimerizáció megakadályozásában.

3.1. A szabad gyökök vizsgálatánál alkalmazható mérési módszerek

Amikor kémiai kötések bomlanak fel, egyes elektronok pár nélkül maradhatnak, vagyis bomlástermékekben kompenzálatlan spinű elektronok léphetnek fel. Ebben az esetben szabad gyököknek nevezzük őket. A kompenzálatlan spinű elektronok megjelenése paramágneses szuszeptibilitás járulékat eredményez. Ezért a szabad gyökök jelenléte közvetlenül szuszeptibilitás-méréssel vizsgálható.

Az elektron spinekből származó szuszeptibilitást kétféle módon mérhetjük: dinamikus és statikus módon.

Dinamikus módszerről akkor beszélünk, amikor váltakozó elektromágneses térben, a rezonancia jelenség kihasználásával vizsgáljuk az elektron spinek viselkedését. Ez az elektroszpin-rezonancia (ESR), amely a paramágneses rezonanciának egy speciális esete, és kísérleti megvalósítása lényegében megegyezik a paramágneses rezonancia módszerrel.

A statikus módszernél közvetlenül a mágneses szuszceptibilitás mérésével határozzuk meg a szabad gyökök mennyiségét.

A szuszceptibilitás ill. permeabilitás mérése általában az inhomogén mágneses térben fellépő erőhatáson alapszik.

• **A Gouy-módszer**

Ez a legegyszerűbb módszer, mely a szuszceptibilitás széles tartományok közötti mérésére alkalmas. Lényege, hogy a mérendő anyagból készült hosszú rúd nyúlik be egy inhomogén mágneses térbe és mérjük azt az erőt, amely a próbatestre hat.

A rúd dx hosszúságú $f dx$ térfogatú eleme az ottani H térerősség hatására:

$$I dV = 4 \quad H f dx \quad \text{mágneses momentumot vesz fel, s így erre az elemre}$$

$$dF = I dV \frac{dH}{dx} \quad \text{erő hat, amely}$$

$$dF = 4 \quad f H dH \quad \text{alakba írható.}$$

Az egész rúdra ható F erőt az előző egyenletnek $H_b = 0$ -tól H_a -ig vett integrálja adja:

$$F = 2 \quad f H_a^2$$

Ha a környező közeg μ_0 szuszceptibilitása nem hanyagolható el, akkor az előző két egyenletben helyett μ_0 írandó.

• **A Faraday-módszer**

Az egyenletből látható, hogy ha a próbatest térfogata elég kicsi, akkor a $H dH/dx$ szorzat konstansnak tekinthető az egész mintára és nincs szükség az integrálásra. Ez az alapja a Faraday-módszernek, amelyben általában na-

gyon kicsi tömegű mintát használnak.

Ebben az esetben az m tömegű mintára ható erő:

$$F = 4 \quad m \quad H \frac{dH}{dx}$$

ahol az egy gramm anyag szuszceptibilitása, és a kis térfogat miatt elhagyjuk a minta által kiszorított közeg szuszceptilitását. Mivel kis mennyiséget mérünk, az erő is jóval kisebb, mint a Gouy-módszernél. Ezért sokkal érzékenyebb mérleg szükséges.

Azért, hogy a $H dH/dx$ szorzat minél nagyobb térfogatban konstans legyen és így a minta helyzete minél kevesebb gondot okozzon, különböző alakú pólusokat terveznek.

• **A módosított Faraday-módszer**

A Faraday módszer legnagyobb hátránya, hogy a mágneses tér változtatásával együtt változik a térgradiens is. Ezért a Faraday-módszernél a berendezést minden térértékre kalibrálni kell. Ezt a hátrányt szünteti meg a gradiens tekercseket használó magnetométer, amely a Faraday-módszer módosított formája. Ennél a módszernél homogén mágneses teret állítunk elő a minta teljes térfogatában. A térgradienst egy speciálisan kialakított tekercspárral hozzuk létre. A gradiens a minta térfogatához képest nagy térfogatban állandó és értéke csak a tekercspáron átfolyó áram nagyságától függ. Így a homogén mágneses tér és a térgradiens egymástól függetlenül változtatható, ill. állandó értéken tartható.

4.3. Az ipari cellulózrost ojtásának folyamatában résztvevő anyagok szuszceptibilitásának meghatározása

A méréseket a MTA Központi Fizikai Kutatóintézetének mágneses laboratóriumában lévő szuszceptibilitás-mérő berendezéssel végeztük, amely a Faraday-módszer és a módosított Faraday-módszer szerint is használható.

Mielőtt a kopolimerizációs folyamat vizsgálatát elkezdtük, meghatároztuk a folyamatban résztvevő anyagok szuszceptibilitását szobahőmérsékleten (25°C-on), majd a reakció egyes lépéseiben mértük a szuszceptibilitás értékét.

A cellulózrost szuszceptilitásának mérése

A vizsgálatokat a szárított, skandináv fehé-

tibilitásának meghatározásával kezdtük. A mérést többször megismételtük, mert az eredmények szórta. A szórás oka a mért minta kis térfogata lehetett. Az eredményt nyolc mérés átlagából számítottuk ki. A mérést Faraday-módszerrel végeztük, a mágneses tér nagysága: $H = 580 \text{ kA/m}$ volt. A párhuzamos mérések által a cellulózrostra kapott szuszeptilitási értékeket az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat

A cellulózrost szuszeptilitása	
m (g)	10^{-6} (1/g)
0,1595	-0,402
0,1532	-0,463
0,2148	-0,431
0,1480	-0,380
0,1498	-0,427
0,1488	-0,385
0,1569	-0,363
0,1940	-0,441

A mérési eredményekből számított átlag-szuszeptilitás: $\chi_{\text{cell}} = -0,411 \pm 0,032 \cdot 10^{-6} \text{ (1/g)}$

• A cérium (IV)-ammónium-szulfát szuszeptilitásának mérése

A Ce^{4+} -ion szuszeptilitását szilárd és folyékony fázisban vizsgáltuk.

A szilárd vegyület méréseiből számított szuszeptilitás Ce^{4+} -ionra: $\chi = -0,402 \cdot 10^{-6} \text{ (1/g)}$

A cérium-ammónium-szulfátból $0,1 \text{ mol/dm}^3$ -es kénsavas oldatot készítettünk és ennek az oldatnak a szuszeptilitását mértük meg a Faraday módszer segítségével.

Az oldat szuszeptilitása: $\chi_{\text{oldat}} = (-0,596 \cdot 0,01) \cdot 10^{-6} \text{ (1/g)}$ volt.

• A Ce/III -szulfát szuszeptilitásának mérése

A kopolimerizációs folyamatban a Ce^{4+} -ion Ce^{3+} -ionná alakul át, amelynek elektronkonfigurá-

ciója olyan, hogy benne egy kompenzálatlan spinű elektron van, ennek következtében a Ce^{3+} -ion a diamágneses Ce^{4+} -ionnal szemben paramágneses.

A folyamat során végbemenő $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ átalakulás vizsgálatához ezért megmértük a Ce^{3+} -iont tartalmazó cérium/III/-szulfát szuszeptilitását is, melynek értéke:

$$\chi_{\text{vegy.}} = (+5,195 \pm 0,035) \cdot 10^{-6} \text{ (1/g)}$$

Fentiekből kiszámoltuk a Ce^{3+} -ion szuszeptilitási járulékát, mely

$\chi = +2,432 \cdot 10^{-3} \text{ l/g}$ -nak adódott. Ez tökéletes egyezést mutat az irodalmi értékkel, ami

$$\chi_{\text{Ce}^{3+}} = +2,43 \cdot 10^{-3} \text{ l/g atom.}$$

• A vinil-acetát szuszeptilitásának mérése

Következő lépésként a kopolimerizációhoz felhasznált monomer, a vinilacetát szuszeptilitását mértük meg. A mérést nehezítette, hogy az anyag mérés közben párologott. Ezt a mintatartó csiszolatos dugója is csak csökkenteni tudta, de teljes mértékben megszüntetni nem.

A méréseket a Faraday-módszerrel végeztük és az eredmény $\chi = -0,539 \cdot 10^{-6} \text{ l/g}$ -nak adódott.

4.4. Kinetikai vizsgálatok a szuszeptilitás méréseivel

Ezek után kezdtük el a kopolimerizációs folyamat követését mágneses szuszeptilitás méréssel.

A mérés menete a következő volt:

Meghatározott mennyiségű cellulózt különböző mennyiségű iniciátorral és monomerrel kevertünk össze. Megtöltve a mintatartót, behelyeztük a mágneses mérlegbe és mértük a szuszeptilitást, ill. figyeltük annak változását. Az időt az összekeverés pillanatától számoltuk. Az első mérési eredményt az indítás után 7-10 perccel tudtuk leolvasni, ennyi idő szükséges a mintatartó megtöltéséhez, behelyezéséhez és a mágneses mérleg beállításához.

• A cellulóz és az iniciátor egymásra hatása

Ebben az mérőszorozatban a cellulóz és a Ce-só egymásra hatását vizsgáltuk. A cellulózt száraz állapotban kevertük össze a Ce-só oldattal. A víz ugyanis nagy diamágneses járulékot ad, amely teljesen elfed és mérhetetlenné tesz

. Az időmérést az összekeverés pillanatában kezdtük el. A három párhuzamos mérés eredményét a **2.táblázat** tartalmazza.

2. táblázat

Cellulóz és iniciátor kölcsönhatása		
Minta sorozat	t (min)	10 ⁻⁶ (1/g)
a	15	-0,590
	30	-0,580
b	7	-0,580
	12	-0,580
	20	-0,580
	25	-0,570
c	10	-0,570
	14	-0,560
	35	-0,565
	45	-0,550

• A cellulóz, az iniciátor és a vinilacetát monomer együttes vizsgálata

A következő **3. táblázatban** olyan mérés eredményét tüntettük fel, ahol a cellulózhoz előbb az iniciátort adtuk hozzá, majd 3 perc elteltével a monomert.

A következő méréseknél megváltoztattuk a cellulózhoz adagolt iniciátor és monomer mennyiségének arányát. A mérési eredményeket a **4. táblázat** tartalmazza.

Ezután az adagolási sorrenden változtattunk, először a monomert adtuk a cellulózhoz, majd végül az iniciátort. A három, ily módon elvégzett vizsgálat eredményei az **5.táblázatban** láthatók.

Végezetül ennél az adagolási sorrendnél is végeztünk olyan mérést, amelyben a vinilacetát és az iniciátor mennyiségének arányán változtattunk. Az így mért értékek a **6. táblázatban** szerepelnek.

4.5. A szuszceptibilitás mérési eredmények értékelése

Az **1-6. táblázatok** az ojtásos kopolimerizációban résztvevő komponensek szuszceptibilitá-

3. táblázat

Cellulóz – iniciátor – vinil-acetát rendszer	
t (min)	10 ⁻⁶ (1/g)
7	-0,550
10	-0,540
15	-0,530
20	-0,480
25	-0,460
30	-0,460
40	-0,460
50	-0,465
60	-0,470
100	-0,460
150	-0,460

4. táblázat

Megnövelt iniciátor/monomer arány	
t (min)	10 ⁻⁶ (1/g)
10	-0,506
15	-0,477
20	-0,460
25	-0,465
30	-0,460
40	-0,460
60	-0,460

sának mérési eredményeit tartalmazzák. A táblázatok adatai bizonyítják, hogy az alkalmazott mérési módszer alkalmas az egyes komponensek szuszceptibilitásának méréséhez. A mérési eredményekből minden reakciókomponensre konkrét szuszceptibilitási értékeket állapítottunk meg.

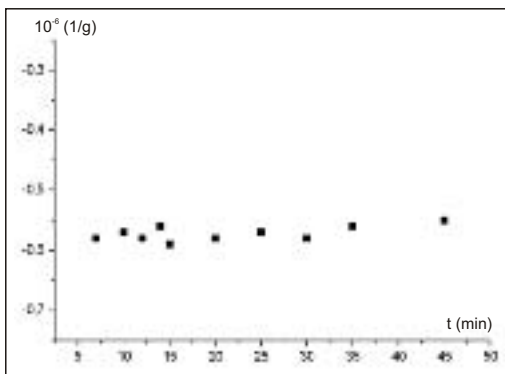
A **2. táblázat** adataiból építettük fel a következő 1. ábránkat.

5. táblázat

Cellulóz – vinil-acetát- iniciátor adagolási sorrend		
Minta sorozat	t (min)	10 ⁻⁶ (1/g)
a	9	-0,500
	13	-0,480
	20	-0,490
	24	-0,480
	28	-0,480
b	8	-0,490
	11	-0,455
	14	-0,430
	23	-0,430
	26	-0,427
c	10	-0,550
	15	-0,520
	21	-0,490
	25	-0,470
	30	-0,455
	40	-0,450
	55	-0,450

6. táblázat

Megnövelt iniciátor/monomer arány fordított adagolási sorrendnél	
t (min)	10 ⁻⁶ (1/g)
10	-0,470
15	-0,450
20	-0,440
25	-0,438
30	-0,430
40	-0,430
60	-0,430

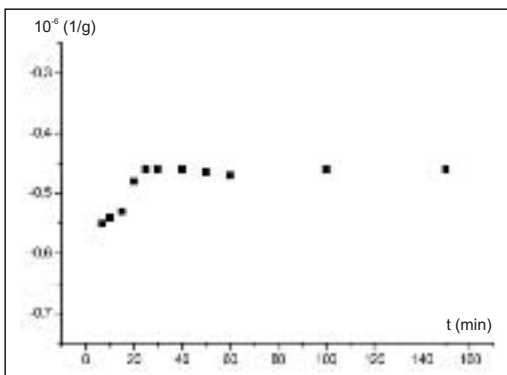


1. ábra. A szuszceptibilitás változása az időben cellulóz-iniciátor kölcsönhatásakor

Az **1.ábrán** a szuszceptibilitás változása figyelhető meg a cellulóz-iniciátor kölcsönhatásának idejétől függően.

Újszerű, nem várt megfigyelés, hogy a vizsgálat hőmérsékletén 25 °C-on nem történt szuszceptibilitás- változás a cellulóz és az iniciátor kölcsönhatásának teljes időtartama alatt. Ez arra enged következtetni, hogy ilyen körülmények között nem keletkezik szabad gyök a cellulóz makromolekulában, vagy a keletkező gyök olyan kicsi paramágneses járulékot ad, amely alatta marad a mérés érzékenységének.

A 3. táblázat adatait szemlélteti **2. ábránk**.



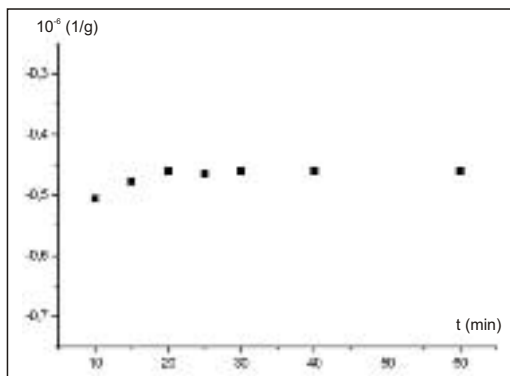
2. ábra. A szuszceptibilitás változása az időben cellulóz-iniciátor vinilacetát rendszerben

A **2. ábra** görbéje a szuszceptibilitás változás várt eredményét szemlélteti. A reakció ez esetben megindul, tehát a cellulóz-iniciátor mellett a gyökkeletkezés indukálásának előfeltétele a vinil-acetát monomer jelenléte. A gyökkeletkezés bizonyí-

téka a reakció első szakaszában a rendszer szuszceptibilitásának megfigyelhető csökkenése.

A szuszceptibilitás változásával egyidőben megfigyelhető a rendszer színének megváltozása is. Ez azzal magyarázható, hogy a cellulóz makrogtyók kialakulásával egyidőben a sárga színű cérium-ammónium-szulfátból a Ce^{4+} -ion Ce^{3+} -ionná alakul és a rendszer színe világoszöldbe megy át. Az ábrán az is látható, hogy 40 perc körüli értéknél kezdődően a vizsgálati idő (155 min) leteltéig a rendszer szuszceptibilitása tovább lényegileg nem változik.

Ezt követően vizsgáltuk az iniciátor és a monomer mennyiségi aránya változtatásának hatását a szuszceptibilitásra cellulóz-iniciátor-vinil-acetát rendszerben, mely a **3. ábrán** látható.



3. ábra. Az iniciátor és a monomer mennyiségi arányának hatása a szuszceptibilitás időbeni változására cellulóz-iniciátor-vinilacetát adagolási sorrendjénél

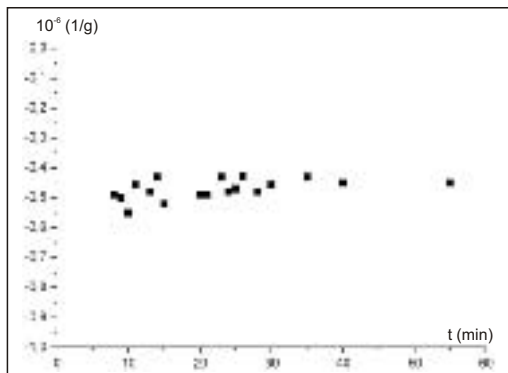
A **3. ábra** görbéjének kezdeti, 20 percig tartó szakaszát összehasonlítva a **2. ábra** görbéjének hasonló szakaszával, azt állapíthatjuk meg, hogy ha nagyobb az iniciátor mennyiségi aránya, akkor a folyamat kezdeti szakaszában alacsonyabb a rendszer szuszceptibilitásának abszolút értéke. A reakció további szakaszában a szuszceptibilitás értéke

$$= (-0,440 \div 0,460) \cdot 10^6 \text{ 1/g}$$

értékre áll be, tehát e szakaszban a monomer – iniciátor mennyiségi aránya már nem befolyásolja a reakciót.

A következőkben vizsgáltuk az adagolás sorrendjének hatását a rendszer szuszceptibilitásának változására. Az eddig alkalmazott cellulóz-

iniciátor adagolási sorrendet alkalmaztunk. Vizsgálati eredményeinket a **5. táblázat** és a **4.**



4. ábra. A szuszceptibilitás változása az időben cellulóz-vinilacetát-iniciátor rendszerben

ábra tartalmazza.

A **4. ábra** görbéje szemlélteti, hogy jelentős mértékben megnövekedett a rendszer szuszceptibilitás- mérési pontosságának szórása, főleg a reakció első 35-40 percében. Ez azzal magyarázható, hogy a monomer az adagoláskor megkötődik a cellulóz külső felületén és pórusaiban, így csökkenti az iniciátor molekulák cellulózfelületre jutásának valószínűségét.

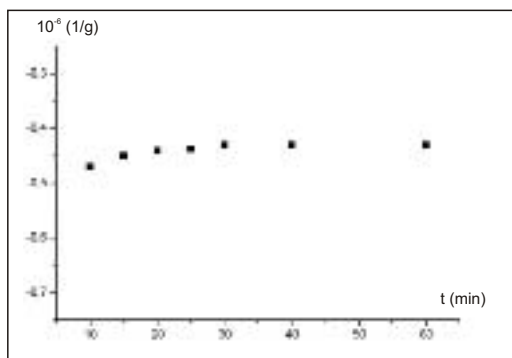
A 40-60 percenél mért szuszceptibilitási értékekre lényegileg már nincs hatással az adagolási sorrend. Ezt bizonyítja a **2.** és az **5. ábra** görbéje, ahol a 40-60 perchez tartozó szuszceptibilitási érték:

$$_{40-60} = (-0,440 \div 0,460) \cdot 10^6 \text{ 1/g.}$$

Cellulóz-vinilacetát-iniciátor adagolási rendnél is megvizsgáltuk az iniciátor és a monomer mennyiségi arányának hatását a rendszer szuszceptibilitásának változására, melyet a **5. ábra** szemléltet.

A **5. ábrán** a rendszer szuszceptibilitásának változása látható a relatív iniciátor koncentráció csökkentésekor. Megfigyelhető a mérési szórás jelentős mértékű csökkenése, a görbe egyenes lefutása.

Mivel az ojtott kopolimerek szuszceptibilitási értékeire vonatkozó irodalmi adatot nem találtunk, mértük az ismertetett körülmények között előállított kopolimer szuszceptibilitását és az eredmény: $\nu_{AC} = -0,533 \cdot 10^6 \text{ 1/g}$ volt. Kísérleti eredményeinket azt bizonyítják, hogy a polimerek



5. ábra. Az iniciátor és a monomer mennyiségi arányának hatása a szuszceptibilitás időbeni változására cellulóz-vinilacetát-iniciátor rendszerben

Mivel esetünkben az alacsony polimerizációs sebesség következtében lényeges kopolimerizáció nem tudott végbemenni, így a kopolimer keletkezéséből adódó negatív irányú szuszceptibilitás-változás nem kompenzálja a szabadgyök-képződésből, ill. a Ce^{4+} Ce^{3+} átalakulásból származó pozitív irányú változást, így a mágneses szuszceptibilitás mérése alkalmas a cellulóz vinilacetáttal történő ojtásánál keletkező szabadgyökök vizsgálatára.

Az ojtásos kopolimerizáció mágneses szuszceptibilitás-változásának mérésével lefolytatott vizsgálatok eredményei teljes mértékben alátámasztják a kémiai mikrokinetikai vizsgálatok eredményeit.

Műszaki cikk fogyasztói csomagolása*

Szabó Péter

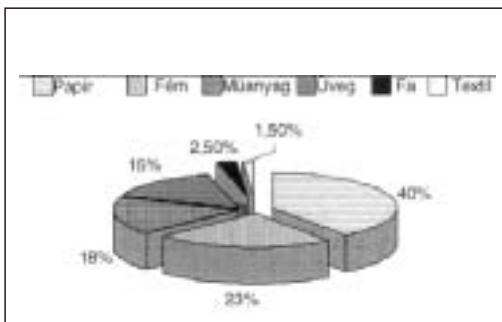
A papír nagyon régóta használatos csomagolóanyag. Az elmúlt 10 évben ugrásszerűen növekedett az alkalmazása iránti igény (pl.: ma hazánkban a felhasznált csomagolóanyagok 40%-át a papír teszi ki), ami elsősorban a papír sokoldalúságának és kedvező tulajdonságainak köszönhető. Az alapanyag környezetbarát, olcsó, jól nyomtatható, ragasztható, egyszerű technológiával csomagoló eszközzé alakítható és a felhasználását követően újrahasznosítható.

Hátrányos tulajdonságai, mint a gyenge nedves szilárdság, a porozitás, vagy a légáteresztő képesség, adalékanyagokkal módosíthatók.

Széles körű felhasználását elősegítette, hogy más anyagokkal (fém, műanyag) társítva, a csomagolótechnológia szinte minden területén felhasználható.

A XX. századtól a gyártott papír mennyisége évről évre növekedett. Ennek alapjai az új energiaforrások alkalmazása, az automatizálás és számítástechnika bevétele a termelésbe, a gyártási sebesség és szélesség növelése. A legnagyobb papírfelhasználó évről évre fokozódó igényrel a csomagolóipar.

Napjainkban a csomagolási célra szánt nyersanyagok legnagyobb részét teszi ki a papírfelhasználás, kb. 40%-kal (1. ábra).



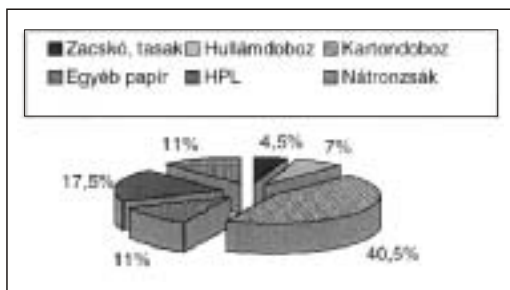
1. ábra. A hazai csomagolószerszám-felhasználás.

A papír, a karton és papírlemez rendkívüli elterjedtségét csomagolószerként elsősorban alacsony ára, az alkalmazási lehetőségek sokasága, más anyagokkal való társításának lehetősége, valamint környezetbarát tulajdonsága magyarázza. Mára széles választéka áll rendelkezésre a különféle papírból készült csomagolószereknek (2. ábra).

A hullástermékek kb. 70%-át csomagolószerként használják fel. A hullástermékek felhasználása évről évre nő, köszönhetően kiváló szilárdsági adottságainak, jó nyomtathatóságának és egyéb tulajdonságainak.

Diplomamunkámat a Dunapack Rt-nél szerzett tapasztalataim eredménye képen készítet-

* Elhangzott a Fiatal Diplomások Fórumán, 2002-ben



2. ábra. A papíralapú csomagolószerek megoszlása

tem el, amelyhez az ott dolgozó Kovács Katalin, mint külső konzulens nyújtott szakmai segítséget, amit ezúton is köszönök neki.

Szakedolgozatom célja egy DVD-lejátszó fogyasztói csomagolásának bemutatása volt. A szakedolgozattal átfogó képet kívántam nyújtani a termékrendeléstől a gyártáson át, egészen a minőségellenőrzésig terjedően.

Szakedolgozatom feladata volt a műszaki cikk fogyasztói csomagolásához adott EC hullámú 5 rétegű hullámpapírlemez (HPL) ECT és BCT értékeinek meghatározása, és összehasonlítása a megrendelő által meghatározott értékekkel. A BCT értéket kétféle módon határoztam meg: a BBD számítógépes programmal és a Billerud képlet segítségével.

Az ECT paraméter minimum és maximum értékeit a Dunapack- specifikációban a repesztőnyomáshoz hasonlóan a mért minimum és maximum papír paraméterekből határozták meg a skandináv elméleti képlet alapján:

$$ECT = 0,66(RCT_{jc} + (CCT_{30} \times a)) + k$$

ahol:

- $ECT = a$ hullámlemez ECT-je [kN/m]
- $RCT_{jc} = a$ fedőrétegek RCT paramétereinek összege [kN/m]
- $CCT_{30} = a$ hullámosított réteg CCT_{30} paramétere [kN/m]
- $a =$ hullámosítási tényező (B hullám: 1,31; C hullám: 1,466; E hullám: 1,275)
- $k = a$ papír fajtájától és a hullámtípustól függő állandó. A „k” állandó meghatározását a gyári technológiai jellemzők és az alappapírok eltérő tulajdonságai tették szükségessé. Az állandót nagyszámú mérési eredmény felhasználásával (lemez ECT, illetve papír RCT és CCT_{30}) határozták meg lemezválasztékonként.

Esetünkben:

$$RCT_{jc} = 4,2 \text{ kN/m}$$

$$E \text{ hullámra, } CCT \times a = 1,3 \times 1,275 = 1,65 \text{ kN/m}$$

$$C \text{ hullámra, } CCT \times a = 1,6 \times 1,466 = 2,34 \text{ kN/m}$$

$$CCT_{30} = 4,0031 \text{ kN/m}$$

$$\text{Ebből az } ECT = 10,3 \text{ kN/m}$$

A BCT érték meghatározásakor a BBD program lehetőséget ad arra, hogy egyedi, tetszőleges dobozméret megadása után a választékban lévő alappapírokból tetszőlegesen kialakított HPL-t állítsunk össze, amelynek szilárdsági értékeit a program kiszámítja. Az így kialakított HPL variációkra a program ECT-t, repesztést, négyzetméter-tömeget, illetve az adott dobozmérethez BCT értéket számol.

A biztonsági tényező megválasztásával látható – adott dobozméret és HPL összetétel mellett – az alsó doboz maximális teherbírása, de megválasztható a hullámtípus is.

A program tartalmazza:

- A doboz méretét,
- Geometriáját,
- A Dunapack Rt által alkalmazott legjellemzőbb alappapírok választékát,
- Az alappapírokhoz tartozó RCT, CCT, húzási merevség (hossz- és keresztirányban), M_A , vastagság, tájékoztató árértékeket,
- Az alkalmazott hullámokat,
- A veszélyességi tényezőt, és az ehhez tartozó legnagyobb halmazolási teherbírást,
- A felhasznált alappapírok által számított doboz papírköltségét.

A program legnagyobb előnye, hogy az alapadat megadása után (dobozméret, papírok, hullámtípus) a program automatikusan kiszámolja a BCT értéket.

Új hullám-alappapír megadásakor a program rögtön kiszámolja és megjelenti a megváltozott értékeket (BCT, ECT). A mi esetünkben a program által számított $BCT = 6900 \text{ N}$ volt.

A BCT értékét az Billerud képlet segítségével az ECT értékéből határozhatom meg.

$$BCT_{számított} = ECT \times T \times Z$$

ahol:

- $BCT =$ az összenyomhatósággal szembeni ellenállás (N)
- $ECT =$ az előzőekben ismertetett skandináv egyenlettel kiszámított egyenes élnyomó szilárdság (kN/m)
- $T =$ a hullámlemez vastagsága (mm)

- $Z = a$ doboz kerülete (mm)
- $a = konstans$

Esetünkben:

$a = konstans$ (értéke: 5,3)

$ECT = 10,3 \text{ kN/m}$

$T = 5,2 \text{ mm}$

$Z = 1784 \text{ mm}$

Ebből a $BCT = 5265 \text{ N}$

A BCT érték számításakor a BBD programmal kapott adatokat összehasonlítottam a Dunapack Rt-nél alkalmazott másik módszerből, a Billerud képletből nyert eredménnyel. A két számítás eltérő eredményt hozott. A különbségek a következőkből adódnak:

- A Billerud képlettel való számításokhoz a "Hullámpapírok papírösszetétele és specifikációja" táblázatot használtam fel, amelyben Dunapack Rt. által megadott, számított értékek találhatók,
- A BBD program konkrétan bemért papírok adatait használja fel,
- Az elméleti és a gyakorlati papír nem ugyanaz,

- Nem ismert a BBD program számítási mechanizmusa
- Nem biztos, hogy bejártott számítási módszer van az EC hullámra, mely nemzetközi viszonylatban nem elterjedt összeállítás,
- Valószínűleg nem mindegy az sem, hogy az egy lemezen belüli hullámtípusokat miként válogatjuk össze.

A BCT érték számításához használt két módszer eltérő eredménye közti különbségnél érdekesebb az a tény, hogy a megrendelő által előírt BCT = 3200 N értéket a gyártás végére csak úgy tudták teljesíteni, ha az 5 rétegű HPL BCT értékét erős ráhagyással 6900 N-érték körülire tervezték (a BBD program szerint). A két szám között nagyon nagy a különbség, és eddig pontos magyarázatot nem sikerült találni, ezért a Dunapack Rt az okok kivizsgálását külső intézet bevonásával fogja kutatni. Magyarázat lehet, hogy a gyártás során a különböző feldolgozógépeken áthaladó papír a mechanikai igénybevételek miatt veszít szilárdsági értékéből.

Az EU 6.keretprogramjának varsói nyitóértekezlete: Közép- és Kelet-Európa az Európai Kutatási Térségben

A 6. Keretprogram nyitóértekezletei között a varsói rendezvény a Bizottság és a rendezők szándékainak megfelelően kiemelt szerepet játszott: az egész közép- és kelet-európai (KKE) térség számára a keretprogram nyitórendezvényének szánták.

Főbb megállapítások:

- Gyökeresen át kell szervezni az eddigi konzorciumokat! A 6. Keretprogram más struktúrája nem kedvez csupán a régi együttműködés folytatásának.
- A Bizottság anyagi támogatást nyújt a konzorciumépítés-partnerkereséshez, elsősorban az egyes, európai szakmai szervezetek (pl. Európai Egyetemi Szövetség) által szervezett konferenciákra, networking-eseményekre való kiutazás támogatásával (ezek a rendezvények a www.cordis.lu/fp6 alatt található). A támogatásért nem a Bizottsághoz, hanem a konferencia-szervezőkhöz kell fordulni: ők adnak információt arról, hogy a Bizottság milyen feltételekkel támogatja a résztvevők kiutazását.

- A konzorciumépítéshez egyéb kapcsolat híján a legjobb segítséget a www.cordis.lu „Expression of Interest” adatbázis adja: itt lehet megtalálni, hogy kik lesznek a fő résztvevők és mik az igények, elvárások.
- Fel kell készülni, hogy az első év konkrét tematikus Integrált Projekt és Kiválóság Hálózat-pályázatainak csak nagyon kevés, egyes területeken csak egy nyertese lesz: így a sikeres pályázatnak a felhívás tematikus definíciójának jelentős részét, vagy teljes vertikumát le kell fednie.
- A dinamikusan fejlődő EU-USA együttműködések révén a közép-kelet európai országok számára az USA-val való együttműködéseknek is új távlatai nyíltak, hisz nincs szükség egy nyugat-európai partner sokszor mesterséges bevonására.

Megjegyzés: a hazai papíripar pályázati témáit l. a Papíripar 2002/4.számának 159. oldalán.

Forrás: OM Nemzetközi K+F Hírlevél 2002. decemberi számából

Polyánszky Éva