

Politechnika Łódzka
Wydział Technologii Materiałowych i Wzornictwa
Tekstyliów



Marta Krysztof

*Badania nad kompozytami włóknistymi wzmocnianymi powłoką
celulozową regenerowaną z roztworu
N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO)*

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem
dr hab. inż. Konrada Olejnika, prof. PŁ
Promotor pomocniczy: dr inż. Barbara Niekraszewicz

Łódź 2023

Podziękowania

Szczególne podziękowania składam:

- *mojemu promotorowi dr hab. inż. Konradowi Olejnikowi, prof. PŁ, za nieocenioną pomoc, wsparcie merytoryczne oraz motywację podczas realizacji niniejszej pracy,*
- *dr inż. Barbarze Niekraszewicz, za otwartość oraz cenne wskazówki podczas pisania pracy,*
- *dr hab. inż. Piotrowi Kulpińskiemu, prof. PŁ, za współpracę oraz pomoc podczas prowadzenia badań,*
- *Wszystkim pracownikom Centrum Papiernictwa i Poligrafii Politechniki Łódzkiej za pomoc i wsparcie podczas realizacji badań.*

Autorka

Spis treści

STRESZCZENIE	5
SUMMARY	8
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	10
1. Wstęp	10
2. Kompozyty włókniste i ich zastosowanie	12
2.1. Biopolimery	13
2.2. Biokompozyty	14
2.3. Włókna wykorzystywane w biokompozytach	17
2.3.1. Włókna pochodzenia roślinnego	17
2.4. Budowa i właściwości włókien roślinnych	19
2.5. Właściwości celulozy jako podstawowego składnika włókien roślinnych	25
2.6. Rozpuszczanie celulozy	28
2.6.1. Pośrednie metody rozpuszczania celulozy	29
2.6.2. Bezpośrednie rozpuszczanie celulozy	32
3. Budowa i właściwości sztucznych włókien celulozowych	38
3.1. Włókna wiskozowe	38
3.2. Włókna typu Lyocell	40
4. Struktura i właściwości materiałów na bazie roślinnych włókien celulozowych	42
4.1. Papier i materiały włókniste wytwarzane metodą spilśniania	45
4.2. Poprawa właściwości mechanicznych spilśnianych materiałów włóknistych	49
5. Współczesne tendencje w wytwarzaniu materiałów papierowych i kompozytów na bazie włókien celulozowych - naturalnych oraz sztucznych	55
6. Podsumowanie	57
II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	59
1. Cel i hipoteza pracy	59
2. Zastosowane materiały i ich charakterystyka	59
2.1. Roztwór wykorzystywany do powlekania papieru	59
2.1.1. Masa celulozowa wykorzystywana do roztworu	59
2.1.2. Rozpuszczalnik celulozy	59
2.2. Papiernicza masa włóknista wykorzystana do otrzymania arkuszy bazowych (papieru) oraz kompozytów	60
2.3. Włókna odpadowe oraz Lyocell wykorzystane do tworzenia kompozytów	60
2.3.1. Włókna naturalne	60
2.3.2. Włókna syntetyczne	63
2.3.3. Włókna Lyocell	64
3. Metodyka badań	65
3.1. Wytwarzanie laboratoryjnych próbek papieru i kompozytów na bazie papieru	65
3.2. Otrzymywanie roztworu do powlekania i powlekanie kompozytów	67
4. Zastosowane metody badawcze	71

4.1.	SEM	71
4.2.	Mikroskop optyczny.....	71
4.3.	Oznaczenie właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych kompozytów.....	71
4.4.	Badanie kąta zwilżania	72
4.5.	Pomiar średniej długości włókien	72
4.6.	Badania właściwości drukowych	72
4.7.	Ocena błędów pomiarowych.....	76
5.	Wyniki badań wraz z ich omówieniem.....	77
5.1.	Charakterystyka reologiczna 3% roztworu celulozy bukowej w NMMO.....	77
5.2.	Wpływ sposobu nanoszenia i traktowania powłok celulozowych na właściwości kompozytów włóknistych	79
5.2.1.	Opracowanie metodyki wmywania NMMO z wytworzonych kompozytów	80
5.2.2.	Wpływ czasu wygrzewania powłoki celulozowej na właściwości kompozytu włóknistego.....	89
5.2.3.	Wpływ liczby powłok celulozowych na właściwości kompozytów	104
5.2.4.	Wpływ powlekania dwustronnego i wielowarstwowego na właściwości otrzymanych kompozytów.....	115
5.2.5.	Wpływ grubości powłoki na właściwości wytwarzanych kompozytów	125
5.3.	Wpływ rodzaju i stężenia celulozy stosowanej do przygotowania roztworu w NMMO na przebieg procesu powlekania	135
5.3.1.	Wpływ stężenia celulozy w powłoce na właściwości drukowe powłoki ...	137
5.4.	Porównanie wpływu nanoszonej powłoki celulozowej i oddziaływania procesu mielenia masy papierniczej na właściwości kompozytu włóknistego	144
5.5.	Kompozyty włókniste na bazie włókien wtórnych - makulaturowych (OCC).....	156
5.6.	Kompozyty włókniste z dodatkiem odpadowych włókien naturalnych, sztucznych i syntetycznych.....	166
5.6.1.	Włókna kokosowe	167
5.6.2.	Włókna bawełniane	176
5.6.3.	Włókna poliestrowe	185
5.6.4.	Włókna typu Lyocell.....	194
6.	Analiza procesu nanoszenia powłoki.....	214
7.	Podsumowanie wyników.....	217
8.	Wnioski.....	220
	BIBLIOGRAFIA	223
	SPIS RYSUNKÓW.....	234
	SPIS TABEL	239
	OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE AUTORKI	243

STRESZCZENIE

Współczesne tendencje w rozwoju technologii materiałowych pozwalają na wyróżnienie następujących kierunków badań: poszukiwanie i projektowanie materiałów o nowych właściwościach użytkowych, zastępowanie istniejących materiałów innymi, przyjaznymi dla środowiska (biodegradowalnymi) oraz opracowywanie metod powtórnego wykorzystania materiałów odpadowych (recykling). Materiały na bazie różnych włókien, także kompozytowe są obecnie często stosowane w różnych dziedzinach działalności człowieka. Do takich materiałów należą np. tkaniny, dzianiny oraz włókniste materiały formowane (np. włókniny, papier). Mogą być one wytwarzane na bazie włókien syntetycznych, sztucznych jak i naturalnych, co pozwala uzyskać duże zróżnicowanie ich właściwości, a w konsekwencji znajdują one szerokie spektrum zastosowań. Wśród wielu rodzajów włókien, szczególną rolę odgrywają włókna celulozowe (naturalne i sztuczne). Celuloza jest substancją występującą naturalnie w przyrodzie jako podstawowy budulec tkanki roślinnej. Jest to substancja biodegradowalna i odnawialna dzięki czemu wytworzone z niej materiały są w pełni przyjazne dla środowiska. Dodatkowym atutem celulozy jest fakt, iż można ją rozpuścić i - poprzez domieszkowanie określonymi substancjami - wytworzyć z niej materiały celulozowe o nowych właściwościach funkcjonalnych. Otwiera to drogę do wytwarzania zupełnie nowych materiałów włóknistych. Innym, globalnym problemem związanym z inżynierią i technologią materiałową jest rosnąca ilość odpadów powstałych z materiałów, których czas naturalnej degradacji jest bardzo długi (liczony w tysiącach i setkach tysięcy lat). Do takich odpadów zaliczają się również zużyte materiały włókiennicze wytwarzane z włókien sztucznych i syntetycznych.

.....Powyższe fakty spowodowały podjęcie badań nad możliwościami zagospodarowania odpadów włókienniczych w materiałach biodegradowalnych na bazie włókien roślinnych. Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wytworzenia płaskich kompozytów włóknistych na bazie naturalnych włókien celulozowych stosowanych w papiernictwie oraz włókien stosowanych w przemyśle włókienniczym (naturalnych, sztucznych i syntetycznych) wzmacnianych powłoką z celulozy regenerowanej z N-tlenku N-metylomorfolin (NMMO). W literaturze naukowej nie znaleziono żadnych informacji na temat wykorzystania roztworów regenerowanej celulozy z roztworu N-tlenku N-metylomorfolin (NMMO) do wzmacniania kompozytów na bazie naturalnych włókien celulozowych (np. papieru). Postanowiono zatem sprawdzić hipotezę zakładającą możliwość zwiększenia właściwości wytrzymałościowych kompozytów włóknistych powleczonych regenerowaną celulozą.

W części teoretycznej pracy przedstawiono przegląd literatury obejmujący tematykę biopolimerów i biokompozytów. Szczególną uwagę poświęcono włóknom celulozowym oraz samej celulozie, jak i metodom jej rozpuszczania. Postanowiono również zgłębić temat

struktury i właściwości materiałów na bazie roślinnych włókien celulozowych oraz współczesne tendencje w wytwarzaniu materiałów papierowych i kompozytów na bazie tych włókien. W badaniach wykorzystano szereg metod eksperymentalnych:

- obrazowanie SEM i mikroskopię optyczną do oceny mikrostruktury wytwarzanych kompozytów,
- badanie właściwości surowców włóknistych (średnia długość włókien, stopień polimeryzacji celulozy, pomiar lepkości),
- badanie właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych wytwarzanych kompozytów,
- badanie kąta zwilżania do oceny właściwości hydrofobowych,
- badania właściwości drukowych wytwarzanych kompozytów.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż na uzyskanie najlepszych właściwości wytrzymałościowych i strukturalnych tak powstałych kompozytów mają wpływ takie parametry jak:

- rodzaj roztworu powlekającego,
- temperatura roztworu podczas nanoszenia,
- temperatura kąpieli płuczącej,
- czas wymywania NMMO,
- czas wygrzewania powłoki,
- liczba naniesionych powłok,
- grubość warstwy naniesionej powłoki.

Stwierdzono, że w przypadku materiałów wytwarzanych z samych roślinnych włókien celulozowych, powłoka z regenerowanej celulozy poprawiała ich właściwości wytrzymałościowe oraz nadawała im ograniczone właściwości hydrofobowe. Na tej podstawie określono najkorzystniejsze parametry nanoszenia powłoki, z punktu widzenia właściwości mechanicznych materiałów włóknistych. Uzyskaną w ten sposób wiedzę wykorzystano w dalszej części badań obejmujących aplikację powłoki z regenerowanej celulozy na różnego typu podłożach, w tym podłożach wytworzonych na bazie mieszanin włókien roślinnych, odpadowych, pochodzących z przemysłu włókienniczego oraz włókien Lyocell. Włóknami stanowiącymi odpad przemysłowy były włókna bawełniane, poliestrowe i kokosowe. O ile sam dodatek tych włókien nie wpłynął korzystnie na większość właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych, tak naniesienie powłoki spowodowało w niektórych przypadkach poprawę tych właściwości. Stwierdzono także, że dodatek niemodyfikowanych mechanicznie włókien Lyocell do papierniczej masy włóknistej powodował spadek wszystkich właściwości mechanicznych takiego kompozytu. Zastosowanie wspólnego mielenia naturalnych włókien

celulozowych oraz włókien Lyocell powodowało mniejszy spadek właściwości mechanicznych wytwarzanych kompozytów a dodatkowe naniesienie powłoki regenerowanej celulozy z roztworu NMMO w znacznym stopniu poprawiło ich właściwości wytrzymałościowe.

SUMMARY

Current trends in the development of material technologies allow to distinguish the following research directions: designing materials with new functional properties, replacing existing materials with environment friendly (biodegradable) ones and developing methods for reusing waste materials (recycling). Composite materials based on various fibres are now often used in various fields of human activity. Woven fabrics, knitted fabrics and fibrous molded materials (e.g. nonwovens, paper) are the examples of such materials. They may be produced of natural and synthetic polymer man-made fibres or natural fibres, which allows to obtain a large variety of final properties, and consequently they find a wide range of applications. Among the many types of fibres, cellulose fibres (natural and man-made) play a special role. Cellulose is a substance that occurs naturally in the nature as the basic material of plant tissue. It is a biodegradable and renewable substance. As a result, materials made of it are environment friendly. An additional advantage of cellulose is the fact that it can be dissolved and - by admix with specific substances - cellulose materials with new functional properties can be designed. This opens the way to the production of completely new fibrous materials. Another global problem related to material engineering and technology is the growing amount of waste generated from materials with very long degradation time (counted in thousands and hundreds of thousands of years). Used textiles based of natural and synthetic polymer man-made are the examples of such waste.

The above facts resulted in undertaking research on the possibilities of using textile waste in biodegradable materials based on plant fibres. The purpose of this research was to determine the possibility of producing flat fibrous composites based on the mixture of natural cellulose fibres used in papermaking and fibres used in the textile industry (natural, natural and synthetic polymer man-made) reinforced with a layer of cellulose regenerated from N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) and to investigate the properties of such materials. No information has been found in the scientific literature on the use of regenerated cellulose solutions from N-methylmorpholine-N-oxide (NMMO) solution to reinforce composites based on natural cellulose fibres (e.g. paper). It was therefore decided to test the hypothesis assuming the possibility of increasing the strength properties of fibre composites coated with regenerated cellulose.

The theoretical part of the work presents a review of literature covering the subject of biopolymers and biocomposites. Particular attention was focused on the structure and the properties of cellulose fibres and cellulose itself, as well as on methods of its dissolution. The structure and properties of materials based on plant cellulose fibres and current trends in the

production of paper materials and composites based on these fibres are also described. Experimental part contains a range of experimental methods:

- SEM imaging and optical microscopy to assess the microstructure of manufactured composites,
- study of the fibrous raw materials properties (average fibre length, degree of cellulose polymerisation, viscosity measurement),
- study of the structural and strength properties of the obtained composites,
- study of the contact angle to assess hydrophobic properties,
- study of manufactured composites printing properties.

Based on the obtained results, it was found that the following parameters influence the achievement of the strength and structural properties of the composites:

- cellulose concentration in the coating solution,
- solution temperature during application,
- temperature of the rinsing bath,
- NMMO washout time,
- heat treatment time of layer,
- number of layers,
- the layer thickness of the applied coating.

It was found that in the case of materials made only from plant cellulose fibres, the regenerated cellulose coating improved their strength properties and allowed to obtain limited hydrophobic properties. On this basis, the most beneficial coating application parameters were determined from the point of view of the mechanical properties of fibrous materials. The knowledge obtained in this way was used in the further part of the research involving the application of a regenerated cellulose coating on different types of substrates, including substrates made on the basis of mixtures of plant and waste fibres from the textile industry and Lyocell fibres. The fibres of industrial waste origin were cotton, polyester and coconut fibres. While the addition of these fibres alone did not have a positive effect on most of the structural and strength properties, the application of the coating resulted in the improvement in these properties in selected cases. It was also found that the addition of mechanically unmodified Lyocell fibres to the paper pulp caused a decrease in all mechanical properties of such a composite. The common beating of natural cellulose fibres and Lyocell fibres resulted in a smaller decrease in the mechanical properties of the composites produced, but the additional coating of regenerated cellulose from the NMMO solution significantly improved their strength properties.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Wstęp

Rozwój technologii materiałowych jest jednym z kluczowych czynników, które determinują postęp cywilizacyjny na świecie. Jednym z obszarów, który obecnie leży w zakresie zainteresowań wielu grup badawczych jest inżynieria i technologia materiałów kompozytowych. Kompozyty to materiały zbudowane z kilku składników, których końcowe właściwości rzadko są sumą lub średnią właściwości poszczególnych składników. W większości przypadków materiały tego typu charakteryzują się nowymi i często unikatowymi właściwościami, dzięki czemu znajdują zastosowania przy tworzeniu nowych technologii czy budowie unikatowych urządzeń. Materiały kompozytowe są używane na całym świecie w wielu sektorach przemysłu, takich jak budowa maszyn, medycyna, przemysł chemiczny, transport, budownictwo i innych [1].

Istnieje wiele rodzajów materiałów kompozytowych. Wśród nich są m.in. kompozyty na bazie różnego rodzaju włókien, często także z udziałem innych materiałów niewłóknistych. Kompozyty włókniste mogą składać się z włókien mających różną budowę chemiczną i fizyczną, a w konsekwencji także różne właściwości. Kompozyty na bazie włókien są materiałami składającymi się z dwóch lub więcej niemieszających się ze sobą faz: osnowy spajającej kompozyt w jedną całość oraz materiału wzmacniającego [1]. Osnowa spaja całość kompozytu nadając mu elastyczność bądź odpowiednią sztywność, wytrzymałość, zdolność do przenoszenia obciążeń oraz odporność na ściskanie. Do najczęściej stosowanych wzmocnień w kompozytach należą włókna, zarówno naturalne jak i syntetyczne. Idealnym przykładem kompozytów występujących w naturze jest drewno stanowiące naturalny kompozyt włókien celulozowych w osnowie ligniny. Do najbardziej typowych materiałów osnowy wykorzystywanych w przemyśle należą różnego rodzaju polimery, nieorganiczne materiały mineralne, metal oraz ceramika. Natomiast do najbardziej popularnych wzmocnień należą włókna szklane oraz w mniejszym stopniu włókna ceramiczne, borowe, grafitowe i inne. Kompozyty zawierające włókna szklane jako wzmocnienie w osnowie z nienasyconego poliestru są prawdopodobnie jednym z najbardziej znanych materiałów kompozytowych, które zaczęto stosować już w 1940 roku [2, 3, 4, 5]. Jednak historia wykorzystywania materiałów kompozytowych wzmacnianych włóknami sięga już czasów starożytnego Egiptu, kiedy to Egipcjanie wytwarzali cegły zawierające słomę. Po wynalezieniu papieru w Chinach, materiał ten był m.in. stosowany do produkcji wielowarstwowych tarcz bojowych, ponieważ był znacznie tańszy i lżejszy od metalu a zapewniał podobne właściwości ochronne. Komercjalizacja kompozytów sięga początków wieku, kiedy włókna celulozowe były

wykorzystywane do wzmacniania materiałów na bazie żywic fenolowych, mocznikowych i melaminowych.

W dzisiejszych czasach kompozyty są często wykorzystywane tam, gdzie oczekuje się wysokich właściwości wytrzymałościowych przy niewielkiej masie własnej materiału. Do głównych dziedzin, w których znalazły zastosowanie należy przemysł lotniczy, samochodowy, stoczniowy oraz budowlany. Szczególnie w przemyśle motoryzacyjnym oraz lotniczym, gdzie wymaga się wysokiej wytrzymałości i jednocześnie niskiej masy materiału, odpowiednio przygotowane włókna (np. węglowe) stanowią główny wypełniacz. W większości przypadków matryce kompozytowe to materiały termoutwardzalne zawierające węgiel i ceramikę do zastosowań wysokotemperaturowych. Materiały termoutwardzalne (epoksydowe, polisulfony) i termoplastyczne (polieteroaketon, poliimid) ze względu na wysoką wytrzymałość i wydajność są najczęściej stosowane w przemyśle. W ostatnich latach wzrosło również zainteresowanie nanokompozytami, które charakteryzują się wysokimi wskaźnikami wytrzymałościowymi (tj. stosunkiem odporności mechanicznej w odniesieniu do masy własnej). Posiadają również inne, atrakcyjne właściwości np. przewodnictwo elektryczne czy termiczne. Dzięki temu można je wykorzystywać do różnych celów [6, 7].

Współczesne, światowe tendencje kładące nacisk na ochronę środowiska, zrównoważony rozwój, obniżanie kosztów produkcji a także kurczące się zasoby surowców nieodnawialnych powodują, że kompozyty polimerowe zawierające w sobie ropopochodne węglowodory są coraz częściej i z powodzeniem zastępowane przez polimery pochodzenia naturalnego, a powstałe w ten sposób kompozyty stają się biokompozytami. Do największych ich zalet można zaliczyć: biodegradowalność lub możliwość recyklingu, odnawialność, niski koszt produkcji, niższy ciężar właściwy, dobre właściwości wytrzymałościowe, izolacyjne (izolacja termiczna, akustyczna), bezpieczny i przyjazny dla człowieka sposób pozyskiwania. Z powyższych powodów, badania nad kompozytami wytwarzanymi z materiałów naturalnych i biodegradowalnych są ważne zarówno z ekonomicznego jak i ekologicznego punktu widzenia. Coraz częściej badania o tej tematyce są podejmowane przez zespoły naukowe na całym świecie.

2. Kompozyty włókniste i ich zastosowanie

W współczesnej literaturze można spotkać różne metody klasyfikacji kompozytów. Jednym z najprostszych jest podział ze względu na rodzaje wzmocnienia stosowanego w kompozytach [8, 9]:

- kompozyty, w których elementem wzmacniającym są cząsteczki nadające odpowiednią sztywność i twardość osnowie;
- kompozyty, w których elementem wzmacniającym jest dyspersja - wzmocnienie takiego kompozytu odbywa się na poziomie mikroskopowym;
- kompozyty, które są wzmacniane włóknami nadającymi im odpowiednie właściwości.

Oczywiście nie należy zapominać, że właściwości kompozytów oraz możliwość ich późniejszego wykorzystania zależą od zastosowanych komponentów. I tak można na przykład odnaleźć w literaturze podział kompozytów ze względu na ich przeznaczenie (Tabela 1).

Tabela 1. Przykładowa klasyfikacja materiałów kompozytowych [10]

Rodzaj kompozytu	Właściwości wiodące	Rodzaj wypełniacza, wzmocnienia	Rodzaj osnowy
konstrukcyjne	brak	bez wypełniacza dyspersja włókna	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne
	wysoki moduł i wysoka wytrzymałość	włókna	tworzywo termoplastyczne tworzywo termoutwardzalne
	wysoka stabilność termiczna	dyspersja włókien	tworzywo aromatyczne termoplastyczne, termostabilne-trudnopalne tworzywo termoutwardzalne
	wysoka stabilność chemiczna	bez wypełniacza dyspersja włókien	tworzywo termoplastyczne
	niski współczynnik tarcia	dyspersja włókien	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne
	wysoka szorstkość powierzchni, wysoki współczynnik tarcia	dyspersja włókien	tworzywo termoutwardzalne
elektrotechnika i radiotechnika	izolacja elektryczna	bez wypełniacza	tworzywo termoplastyczne
	dielektryczne	dyspersja włókien bez wypełniacza	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne

	przewodzące prąd	dyspersja włókien bez wypełniacza	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne
	zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego	dyspersja włókien	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne
	wytrzymałościowe	dyspersja włókien	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne
budownictwo	dekoracyjne	włókna	tworzywo termoutwardzalne
	izolacyjne	włókna	tworzywo termoutwardzalne
	ochrona akustyczna	włókna	tworzywo termoutwardzalne
specjalne	trudnopalne	włókna	tworzywo termostabilne, trudno-palne tworzywo termoutwardzalne
	ochrona przed promieniowaniem	włókna	tworzywo aromatyczne termoplastyczne termoutwardzalne
	biopasywne	bez wypełniacza	tworzywo termoplastyczne
	biostabilne	dyspersja włókien	tworzywo termoplastyczne, tworzywo termoutwardzalne

W dalszej części tekstu zostaną omówione najważniejsze rodzaje biopolimerów oraz kompozytów opartych na materiałach odnawialnych i biodegradowalnych.

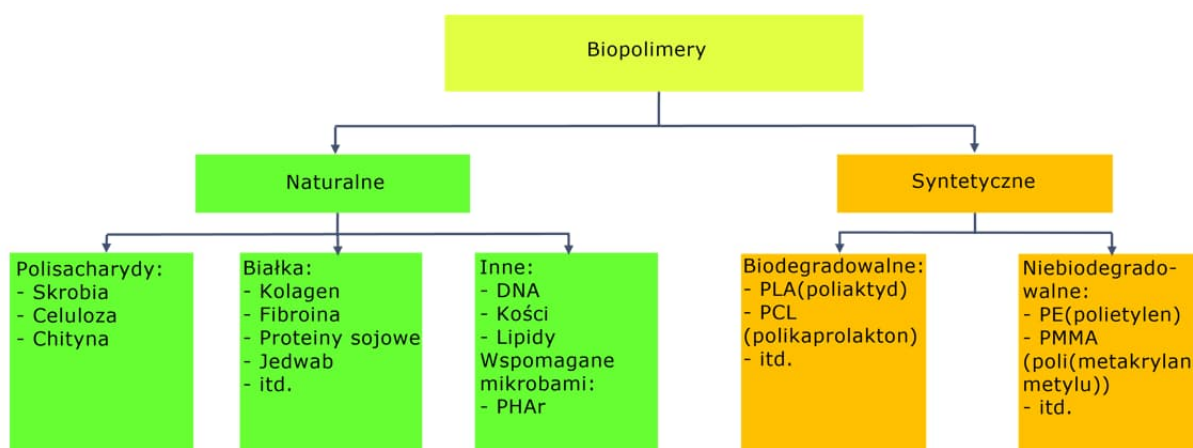
2.1. Biopolimery

W literaturze termin biopolimer ma liczne, w tym również nakładające się definicje. Biopolimery możemy podzielić na te, które są pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i syntetycznego [11, 12, 13, 14]. Powszechnie przyjęto, że biopolimerem są materiały polimerowe w których główny składnik ma źródło biologiczne (izotop C14) i może ulegać biodegradacji lub nie [15]. Biodegradowalność w tym przypadku oznacza, że polimer ulega biodegradacji w wyniku działania organizmów żywych lub w wyniku hydrolizy nieenzymatycznej [11]. Należy również wspomnieć, że nie wszystkie substancje biodegradowalne są kompostowalne [15]. Zarówno do celów handlowych jak i badawczych takie terminy jak bioprodukt oraz biodegradowalność zostały znormalizowane w poniższych normach ISO [16]:

Tabela 2. Normy ISO określające definicje bioproduktów, biodegradowalność oraz kompostowalność [17, 18, 19]

Rodzaj produktu	Norma	Opis
Oparty na "bio"	16620:2015	Podaje ogólne zasady i metody obliczeń pozwalające na określenie ilości "bio-składników" zawartych w tworzywach sztucznych metodą radiowęglową
Biodegradowalny	14852:2021	Określa metodę oznaczania stopnia biodegradacji tlenowej tworzyw sztucznych poprzez pomiar ilości wydzielonego dwutlenku węgla
Kompostowalny	17088:2021	Określa procedury i wymagania dotyczące identyfikacji i oznakowania tworzyw sztucznych oraz wyrobów z tworzyw sztucznych

Do najważniejszych grup biopolimerów pochodzenia naturalnego zaliczają się: polisacharydy, polipeptydy, polinukleotydy. Należy pamiętać, że biopolimerami są również polimery syntetyczne, które są biodegradowalne np. PLA (polilaktyd), PCL (polikaprolakton) oraz niebiodegradowalne jak PE (polietylen), PA (poliamid). Przykładowy podział biopolimerów został przedstawiony na Rys. 1 [20].



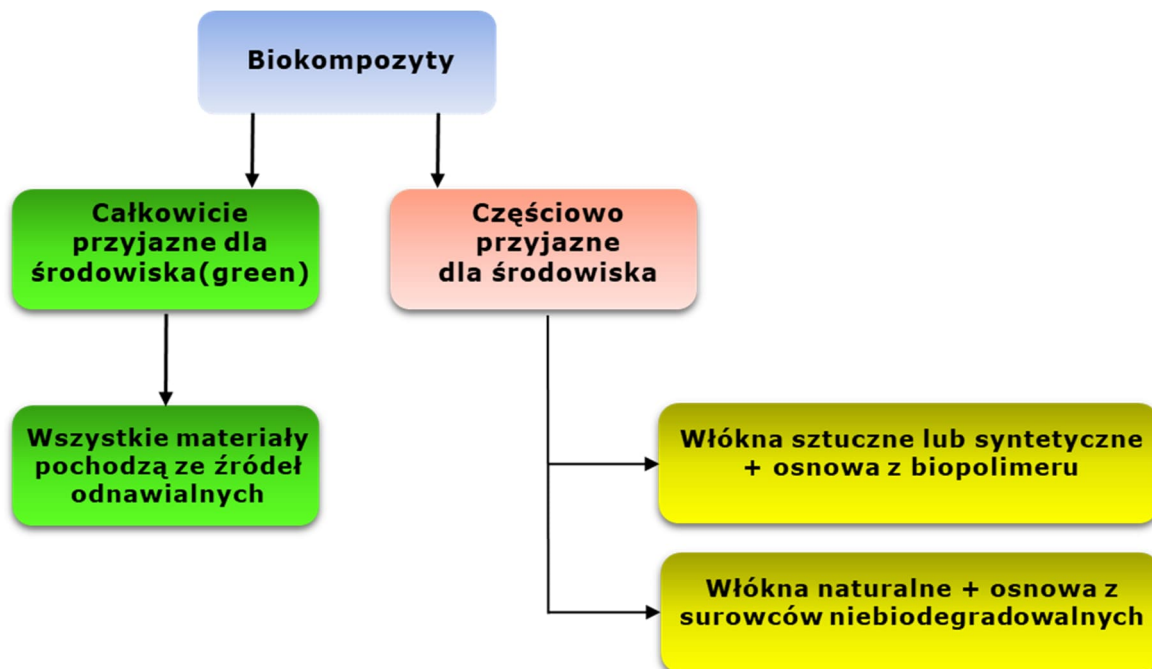
Rys. 1. Klasyfikacja biopolimerów na podstawie ich pochodzenia [20]

Do najbardziej znanych w przemyśle i najczęściej stosowanych biopolimerów należą polisacharydy, które tworzą cząsteczkę celulozy będącą podstawowym składnikiem włókien pochodzenia roślinnego.

2.2. Biokompozyty

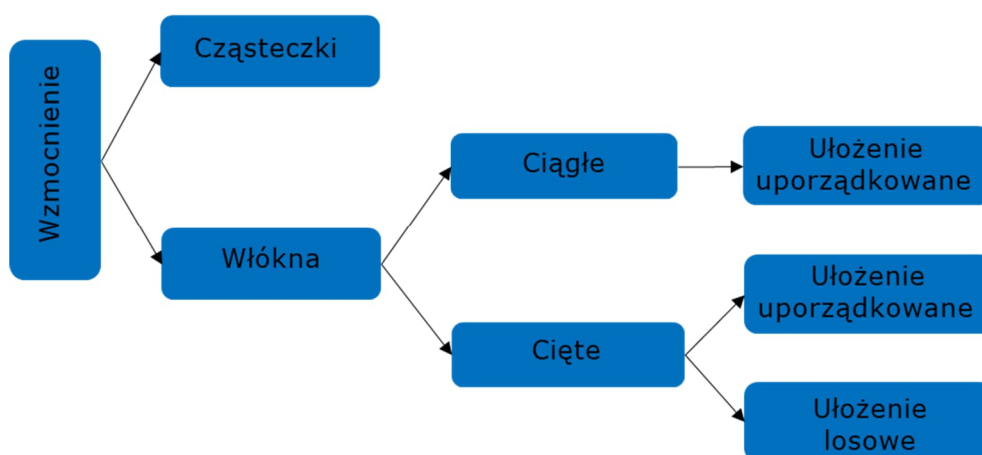
Biokompozyty należą do materiałów, w których składzie co najmniej jeden z komponentów jest biodegradowalny lub biopochodny. Jako wzmocnienie w tego typu kompozytach wykorzystuje się często włókna pochodzenia naturalnego jak włókna roślinne, zwierzęce i mineralne. W literaturze możemy spotkać podział biokompozytów na tzw. „zielone”, które w całości pochodzą ze źródeł odnawialnych oraz tzw. „częściowo przyjazne środowisku”.

Biokompozyty częściowo przyjazne środowisku dzielą się na kompozyty, w których wzmocnienie stanowią włókna syntetyczne w biopolimerowej osnowie bądź włókna naturalne w osnowie z materiałów niebiodegradowalnych, najczęściej pochodnych ropy naftowej. Schemat podziału biokompozytów został przedstawiony poniżej [11, 13, 21]:



Rys. 2. Podział kompozytów [20]

Jakość kompozytów zawierających wzmocnienie z włókien naturalnych bezpośrednio zależy od ilości włókien w kompozycie ich długości, kształtu oraz siły związania z osnową [22]. Naturalne wzmocnienia włókniste można podzielić ze względu na długość, średnicę oraz orientację, co zostało pokazane na Rys. 3.



Rys. 3. Rodzaje wzmocnień kompozytów [22]

Jak już wcześniej wspomniano i przedstawiono na powyższym wykresie (Rys. 3) jako fazę wzmocniającą nie tylko mogą stanowić włókna, ale również cząstki wypełniaczy. Włókna mogą być ciągłe lub cięte w zależności od stosunku ich długości do średnicy. W przypadku wzmocnienia składającego się z włókien rozróżniamy podział ze względu na ułożenie włókien w strukturze kompozytu na tkane lub dziane (woven) i wytwarzane innymi metodami np. poprzez igłowanie czy spilśnianie na sicie (non-woven). Kompozyty które mają strukturę tkaninową składają się z włókien, splecionych ze sobą w sposób uporządkowany, o określonym, regularnym wzorze. Właściwości włókien i kąt ich ułożenia w tego rodzaju kompozytach odpowiadają za spójność materiału, kohezję i wytrzymałość jego struktury [23]. Zwykle zmiana kąta ułożenia włókien wiąże się ze zmianą ich stopnia związania, co w konsekwencji wpływa na przepuszczalność materiału oraz jego właściwości mechaniczne [24].

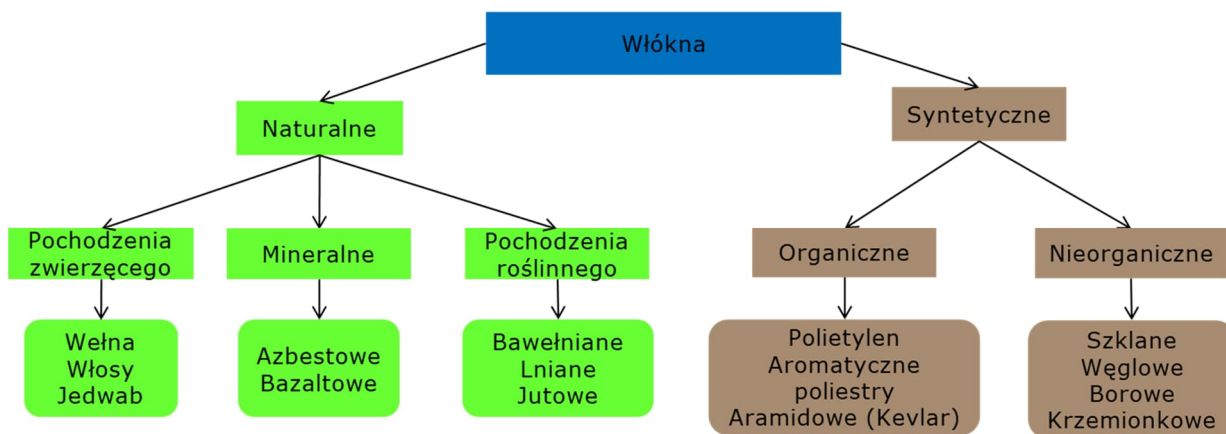
W kompozytach o strukturze „nietkaninowej” struktura jest płaska a włókna nie są ze sobą związane w sposób naturalny (dzięki ich właściwościom chemicznym lub fizycznym) a przy użyciu ciepła, ciśnienia bądź w wyniku zastosowania odpowiednich substancji spajających. Fazę wzmocniającą w tego typu kompozytach mogą stanowić ciągłe bądź celowo skrócone (cięte) włókna oraz zagnieżdżone w ich strukturze cząsteczki substancji wypełniających [25, 26].

Właściwości kompozytów wzmocnianych włóknami zależą również od rodzaju osnowy, ilości włókien i ich stosunku do osnowy, rodzaju wypełniacza, czynników sprzęgających [27]. Równie istotnym elementem mającym wpływ na jakość takiego kompozytu oraz adhezję ma technika jego wytwarzania. Niewłaściwy dobór procesu wytwarzania może skutkować chociażby rozwarstwianiem podczas użytkowania [28].

Właściwości mechaniczne biokompozytów zależą również od właściwości polimeru, z którego wykonana jest osnowa. Osnowy mogą być termoplastyczne bądź termoutwardzalne. Polimery wykorzystywane do tworzenia osnowy mogą pochodzić ze źródeł naturalnych (roślinnych lub zwierzęcych) bądź syntetycznych (powstających z rafinacji ropy).

2.3. Włókna wykorzystywane w biokompozytach

Włókna wykorzystywane w kompozytach dzielimy na pochodzenia naturalnego oraz syntetycznego. Włókna naturalne dodatkowo można podzielić na: pochodzenia roślinnego, zwierzęcego oraz mineralne. Włókna syntetyczne dzielimy na organiczne i nieorganiczne. Szczegółowy podział został przedstawiony na rysunku poniżej (Rys. 4).



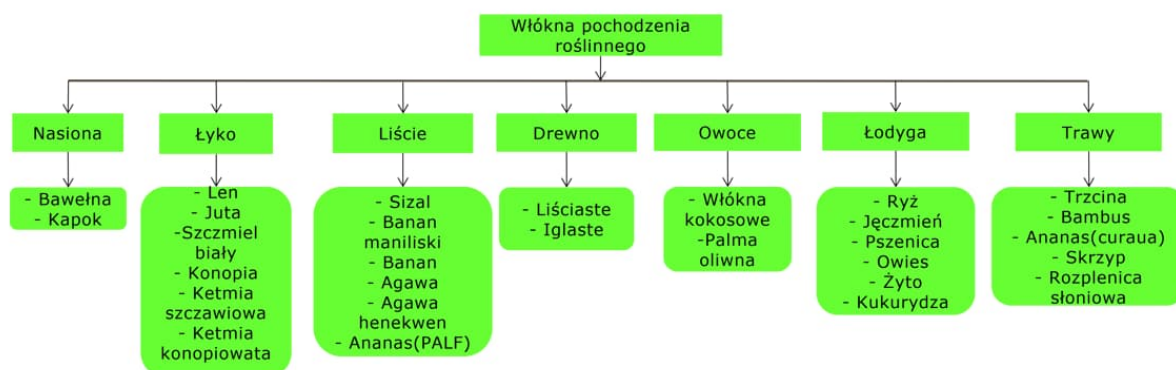
Rys. 4. Klasyfikacja włókien [29]

2.3.1. Włókna pochodzenia roślinnego

Jak już wcześniej wspomniano w dzisiejszych czasach włókna syntetyczne wykorzystywane w kompozytach są skutecznie wypierane przez włókna pochodzenia naturalnego. Do najczęściej stosowanych należą włókna celulozowe. Głównymi zaletami stosowania włókien pochodzenia naturalnego są: możliwość ich kilkukrotnego recyklingu, praktycznie zerowy ślad węglowy, niska gęstość właściwa, wyższe właściwości mechaniczne (w stosunku do włókien szklanych), nie stanowią też materiału ściernego dla urządzeń a proces ich pozyskiwania (jeżeli prowadzony w kontrolowanych warunkach) jest stosunkowo bezpieczny dla środowiska i człowieka. Ponadto ilość energii potrzebna do ich wyprodukowania jest o co najmniej jedną trzecią mniejsza niż w przypadku np. włókien szklanych. Włókna roślinne mają też dobre właściwości izolacyjne (niski współczynnik przewodzenia ciepła, niską przewodność) oraz akustyczne. Oczywiście posiadają również wady, do których głównie należą: wysoka chłonność wilgoci, niestabilność wymiarowa, łatwopalność, niska odporność cieplna (w stosunku do np. włókien szklanych). Są też bardziej wrażliwe na promienie UV, drobnoustroje i grzyby. Ich cena jest zwykle atrakcyjna, chociaż to może zależeć od regionu, z którego pochodzą oraz konkretnego gatunku rośliny, z której są pozyskiwane [30, 31, 32, 33, 34].

Włókna pochodzenia roślinnego można podzielić na sześć kategorii w zależności od miejsca ich pozyskiwania w roślinie [35, 36, 37]:

1. Łyka: juta, len, konopie siewne i kenaf
2. Liście: banan manilski, agawa sizalowa, ananas
3. Nasion/owoców: włókna kokosowe, bawełna, kapok
4. Gniazda nasiennego: kenaf, konopie siewne, juta
5. Trawy i trzciny: pszenica, zboże, kukurydza, ryż
6. Innego pochodzenia: jak drewno czy korzenie



Rys. 5. Podział włókien celulozowych w zależności od miejsca ich pozyskiwania w roślinie [38]

Włókna pochodzenia roślinnego zawierają głównie celulozę, ligninę, hemicelulozy, pektyny i inne substancje w mniejszych ilościach przedstawione w Tabeli 3 [39, 40].

Tabela 3. Skład wybranych włókien pochodzenia roślinnego [29]

Włókno	Zawartość celulozy [%]	Zawartość ligniny [%]	Zawartość hemiceluloz [%]	Zawartość pektyn [%]	Zawartość wosku [%]	Zawartość popiołu [%]	Kąt skręcenia mikrofibrili [°]
Banan manilski	53-63	7-9	20-23	-	3	-	20-25
Bambus	26-43	1-31	30	-	10	-	-
Banan	63-83	5	-	-	11	-	11-12
Kokos	36-43	0,15-0,25	41-45	3-4	-	-	30-49
Bawełna	83-91	-	3	0,60	8-9	-	-
Len	64-72	2-2,2	64-72	1,8-2,3	-	-	5-10
Konopie	70-74	3,7-5,7	0,90	0,80	1,2-6,2	0,8	2-6,2
Juta	61-72	12-13	18-22	0,2	0,5	0,5-2	8
Katemia konopiowata	45-57	22	8-13	0,6	0,8	2-5	2-6,2
Szczmiel biały	69-91	0,4-0,7	5-15	1,9	-	-	69-83
Ryż	38-45	-	-	-	-	20	-
Agawa	78	8	10	-	2	1	-

Skład chemiczny włókien zależy od ich źródła pochodzenia oraz może się oczywiście różnić w zależności od rodzaju i części rośliny, z której zostały pozyskane. Dzięki temu nie posiadają one jednakowych właściwości, co może być postrzegane także jako zaleta. Oznacza to bowiem, że tak naprawdę nie jest to jeden rodzaj surowca, ale cała grupa materiałów, które łączy biodegradowalność i odnawialność.

Poniżej, w Tabeli 4 zostały przedstawione najważniejsze właściwości mechaniczne dla wybranych włókien naturalnych. Dla porównania również przedstawiono właściwości włókna szklanego.

Tabela 4. Przykładowe właściwości wybranych rodzajów roślinnych włókien celulozowych i włókna szklanego.

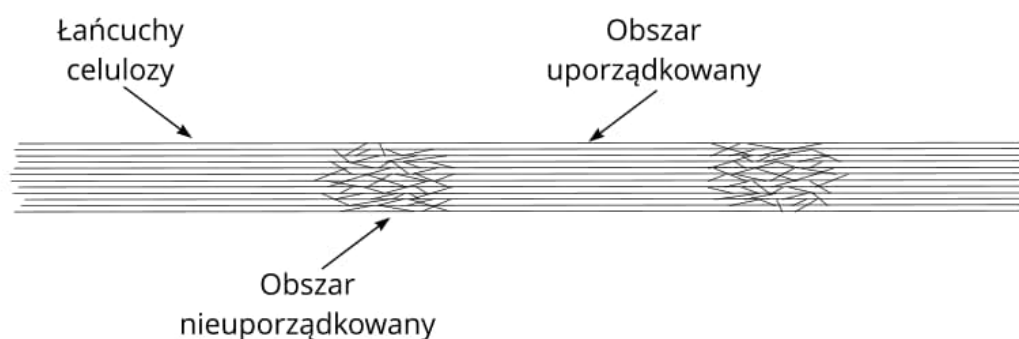
Rodzaj włókna	Gęstość [g/cm ³]	Długość [mm]	Wydłużenie przy zerwaniu [%]	Wytrzymałość na zerwanie [MPa]	Sztywność/Moduł Younga [GPa]
Szczmiel biały	1,5	900-1200	2,0-3,8	400-938	44-128
Len	1,5	5-900	1,2-3,2	345-1830	27-80
Konopie	1,5	5-55	1,6	550-1110	58-70
Juta	1,3-1,5	1,5-120	1,5-1,8	393-800	10-55
Agawa	1,3-1,5	900	2,0-2,5	507-855	9,4-28
Bawełna	1,5-1,6	10-60	3,0-10	287-800	5,5-13
Kokos	1,2	20-150	15-30	131-220	4-6
Jedwab	1,3	ciągłe	15-60	100-1500	5-25
Wełna	1,3	38-152	13,2-35	50-315	2,3-5
Szklane	2,5	ciągłe	2,5	2000-3000	70

2.4. Budowa i właściwości włókien roślinnych

Jak już wcześniej wspomniano, roślinne włókna celulozowe ze względu na swe liczne zalety są jednym z najlepszych materiałów wzmacniających wykorzystywanych we współczesnych rozwiązaniach technologicznych [41, 42]. Oczywiście posiadają również wady, które jednak można zminimalizować bądź całkowicie wyeliminować stosując odpowiednie dodatki masowe i powierzchniowe substancje oraz procesy uszlachetniające [43, 44, 45, 46, 47].

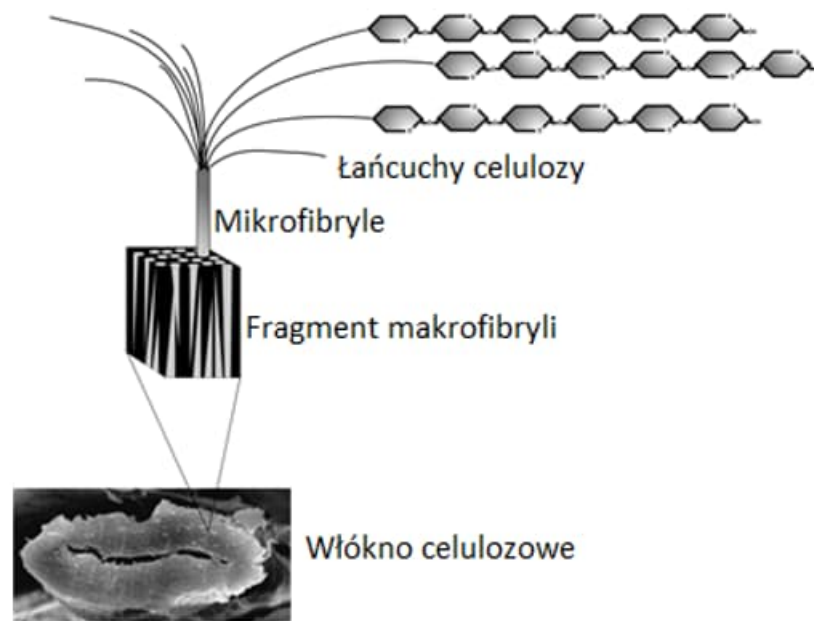
Właściwości kompozytów wytworzonych z takich włókien zależą od wielu czynników. Wśród najważniejszych można wymienić skład chemiczny ściany komórkowej włókna, jej unikalną budowę strukturalną a także wymiary samego włókna. Podstawowym składnikiem ścianek komórkowych jest celuloza, która ma postać długich łańcuchów skupiających się w mikrofibryle.

Mikrofibryle będące podstawową jednostką budulcową ściany komórkowej roślinnego włókna celulozowego są trójwymiarowymi strukturami zbudowanymi z połączonych ze sobą równoległe, za pomocą wiązań wodorowych, łańcuchów celulozy (Rys. 8). Pomimo faktu, iż wiązanie wodorowe jest obecnie traktowane jako elektrostatyczne oddziaływanie wodorowe [176], liczba tych oddziaływań pomiędzy molekułami glukozy w celulozie jest na tyle duża, że nadają one mikrofibryli wysoką wytrzymałość na rozciąganie oraz sztywność. Typowa mikrofibryla zawiera obszary krystaliczne, gdzie łańcuchy celulozy są ze sobą powiązane w sposób uporządkowany. Obszary te przedzielone są strefami amorficznymi, nie wykazującymi uporządkowania (Rys. 6). Obszary amorficzne łatwiej i jako pierwsze ulegają rozpuszczeniu (np. silnym kwasem).



Rys. 6. Schematyczne przedstawienie struktury mikrofibrilli z obszarami krystalicznymi (uporządkowanymi) i amorficznymi (nieuporządkowanymi)

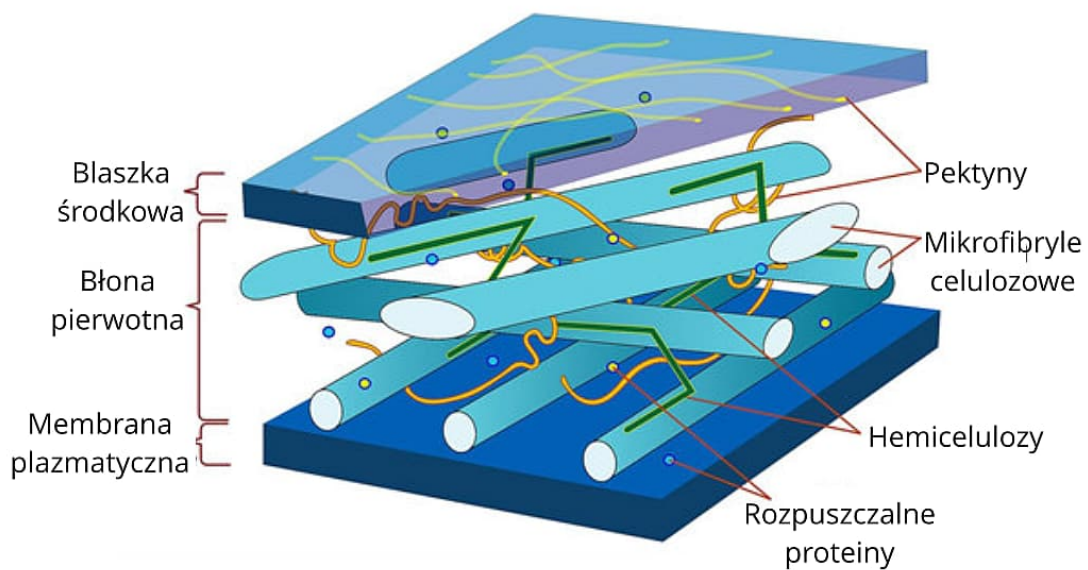
Mikrofibryle łączą się w makrofibryle, które tworzą poszczególne warstwy (błony) ściany komórkowej włókna (Rys. 7). W zależności od właściwości chemicznych i strukturalnych wyróżniamy: błonę komórkową pierwotną (P) i wtórną (S).



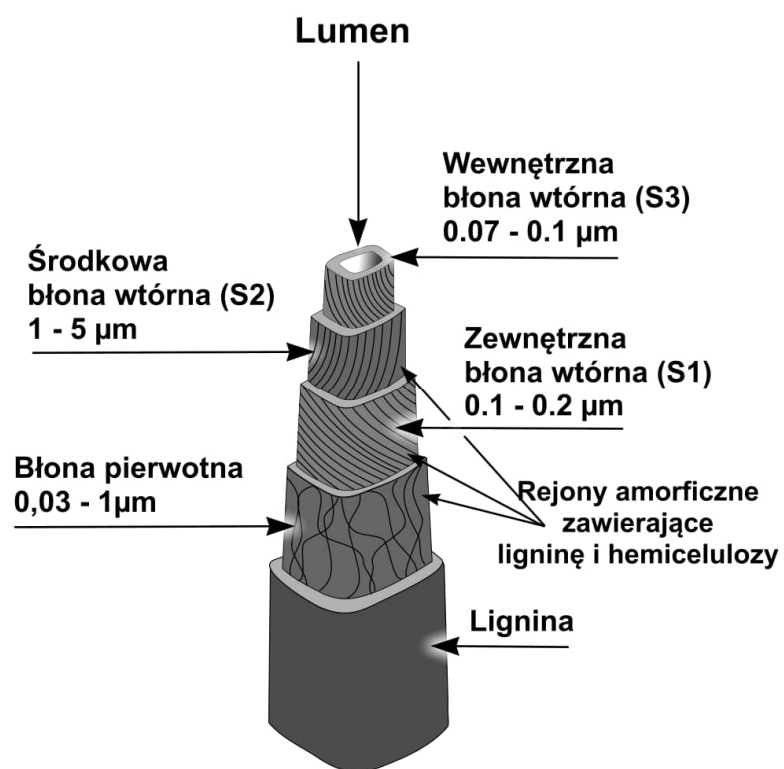
Rys. 7. Struktura włókna pochodzenia naturalnego

Błona komórkowa pierwotna (Rys. 9) stanowi sztywną, zewnętrzną warstwę włókna mającą grubość ok 0,05 – 0,1 μm . Wtórna ścianka (błona) komórkowa składa się z trzech odmiennych warstw, nazywanych odpowiednio S1, S2, S3. Wszystkie trzy warstwy różnią się od siebie ułożeniem mikrofibryli oraz składem chemicznym. W literaturze [48, 49] można odnaleźć informacje, że w warstwie pierwotnej mikrofibryle są ułożone w dużym stopniu w sposób przypadkowy. Natomiast w zewnętrznej warstwie ścianki komórkowej wtórnej (S1) mikrofibryle są zorientowane w S-helisę a kąt nachylenia mikrofibryli względem osi włókna wynosi od 45° do około 70° . W warstwie środkowej ścianki komórkowej (S2) mikrofibryle są zorientowane w Z-helisę a kąt ich nachylenia względem osi włókna wynosi od 0° do około 20° . Ułożenie mikrofibryli w warstwie wewnętrznej wtórnej ścianki komórkowej (S3) w stosunku do osi włókna zorientowane są w Z-helisę pod kątem 70° oraz w S-helisę pod kątem 30° .

Grubość poszczególnych warstw ścianek komórkowych wynosi odpowiednio 0,1 – 0,2 μm dla S1, 2-8 μm dla S2 oraz około 0,1 μm [50]. W środku włókna znajduje się pusta przestrzeń zwana lumenem przez którą są transportowane płyny w roślinach. Ścianka pierwotna oraz wtórna są ze sobą połączone wiązaniami wodorowymi oraz van der Waalsa. Warto też dodać, że pomiędzy mikrofibrylami tworzącymi poszczególne błony ściany komórkowej włókna celulozowego można znaleźć hemicelulozy, pektyny oraz rozpuszczalne proteiny (Rys. 8). Jest to więc bardzo złożona struktura, wypracowana przez naturę w drodze milionów lat ewolucji.

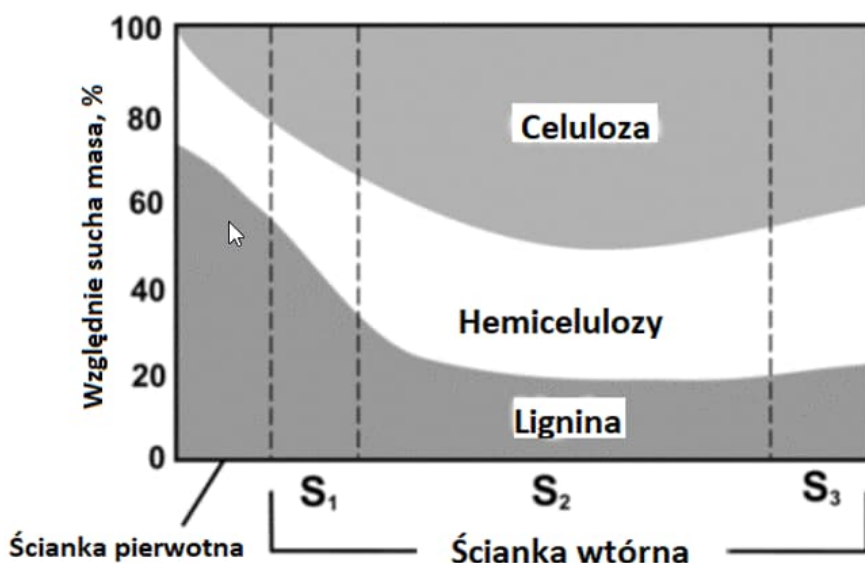


Rys. 8. Schematyczny obraz fragmentu ściany komórkowej włókna roślinnego [51]



Rys. 9. Struktura włókien naturalnych [52]

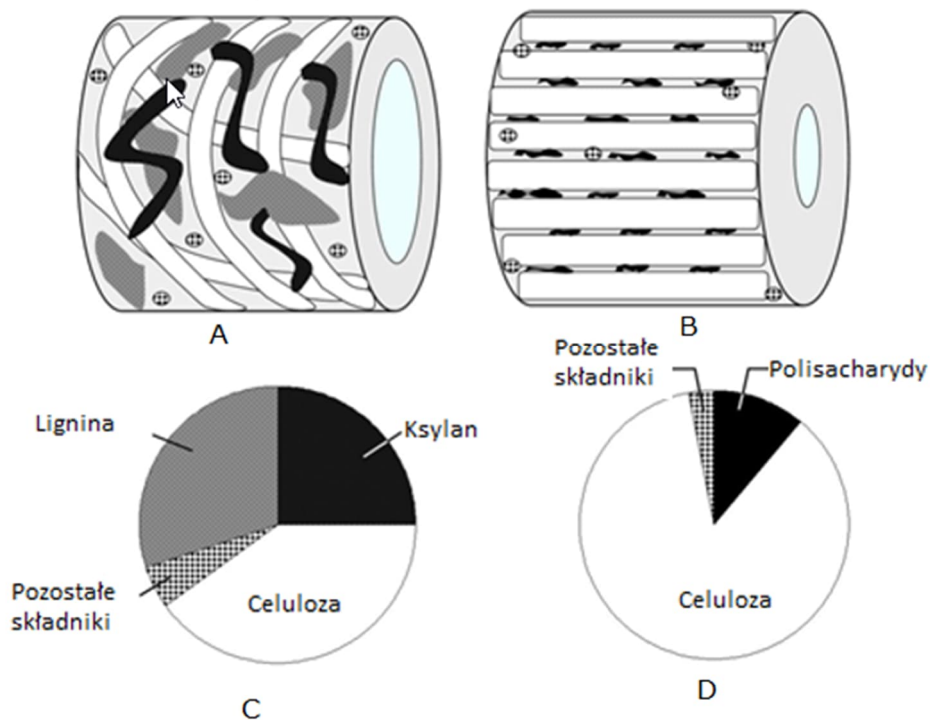
Różnica w składzie chemicznym poszczególnych warstw została przedstawiona na Rys. 10. Jak można zauważyć największą zawartością ligniny cechują się ścianka komórkowa pierwotna P oraz zewnętrzna ścianka wtórna S1. Natomiast w ściance wtórnej S2 i S3 zawartość lignin maleje a rośnie zawartość celulozy i hemiceluloz [53].



Rys. 10. Budowa chemiczna poszczególnych ścianek komórkowych włókna

Również w zależności od grubości ścianki wtórnej włókien pochodzenia naturalnego można wyodrębnić dwa typy włókien: włókna posiadające wyżej wymienioną strukturę oraz włókna których ścianka komórkowa wtórna jest silnie spęczniała (gelatinous fibers), a na jej powierzchni tworzy się warstwa przypominająca swoją konsystencją żel [54]. Zawartość celulozy w ściance komórkowej takiego włókna jest dużo wyższa a stopień krystaliczności wynosi około 90% [55]. Jest to wartość wyższa w odniesieniu do włókien nie posiadających tej warstwy. Mimo że włókna te nie są jeszcze do końca przebadane, są dość powszechne w przyrodzie i występują w różnych częściach roślin w obrębie tego samego gatunku [56, 57]. Do tej grupy należą m.in. włókna w łyku lnu, konopi i rami, niektóre włókna bambusa, skrzypu oraz rzodkiewnik, czy w naprężonym drewnie [58].

Włókna te charakteryzują się: wysoką zawartością celulozy (80-90%), wysoką krystaliczności, niemal równoległym ułożeniem mikrofibryli w stosunku do osi włókna, w porównaniu do standardowych włókien dużo większą grubością ścianki wtórnej do ok. 15 μm ., całkowitym brakiem ligniny oraz hemiceluloz (Rys.11).



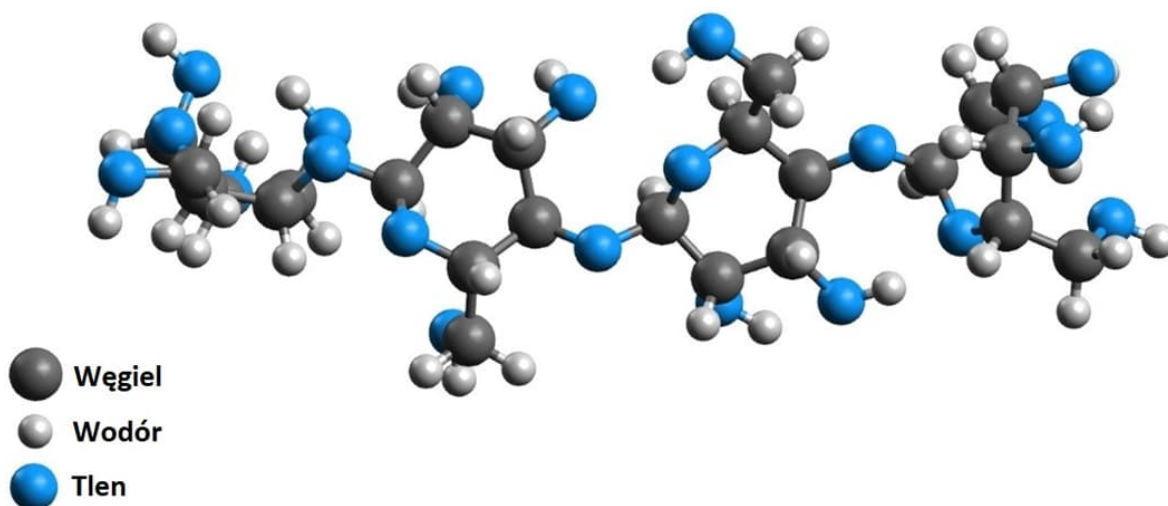
Rys. 11. Struktura oraz skład chemiczny typowego włókna (A, C) oraz włókna posiadającego silnie spęczniałą warstwę ścianki komórkowej (B,D) [59]

Do szczególnego typu włókien celulozowych należą nanowłókna które w ostatnich czasach cieszą się dużym zainteresowaniem, szczególnie jako materiały wzmacniające w kompozytach. Nanowłókna celulozowe pozyskuje się z ścianek komórkowych włókien pochodzących z drewna oraz biomasy roślinnej (którą stanowią: słoma, bawełna czy ziarna soi) stosując metody mechaniczne lub mieszane chemiczno-mechaniczne [60].

2.5. Właściwości celulozy jako podstawowego składnika włókien roślinnych

Szerokie rozpowszechnienie roślinnych włókien celulozowych jako surowca do wytwarzania wielu różnych materiałów (m.in. papieru) zawdzięczamy także właściwościom podstawowego związku wchodzącego w skład ich ściany komórkowej, czyli celulozie - najbardziej rozpowszechnionej biomasy na świecie [61]. Pod różnymi postaciami ma ona zastosowanie w wielu dziedzinach życia. Badania nad celulozą mają bardzo bogatą historię, po raz pierwszy została ona odkryta ponad 180 lat temu przez Anselme Payen, który to po potraktowaniu drewna kwasem azotowym zauważył nierozpuszczoną pozostałość, później nazwaną przez niego „les cellulés” [62, 63, 64, 65].

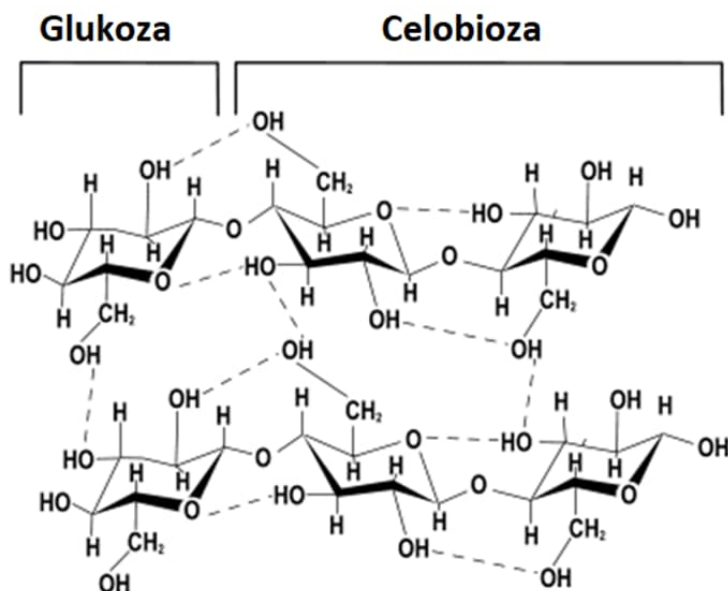
Celuloza jest nierozgałęzionym polisacharydem o budowie przestrzennej, liniowej, składającym się z jednostek D-glukopiranyowych połączonych ze sobą wiązaniami β (1-4) glikozydowymi. Budowę fragmentu łańcucha celulozy przedstawiono na Rys. 12 [60, 66, 67, 68].



Rys. 12. Cząsteczka celulozy (wygenerowana w programie Avogadro: <https://avogadro.cc>)

Wiązanie β (1-4) w cząsteczce celulozy zapewnia naprzemienne ułożenie cząsteczki glukozy (pojedynczego pierścienia) tworząc podstawową jednostkę celulozy jaką jest celobioza (Rys. 13). Wielkość cząsteczki celulozy można określić na podstawie oznaczenia jej stopnia polimeryzacji (DP – Degree of Polymerization). Jest to parametr będący miarą ilości jednostek glukozy w cząsteczce. W zależności od rodzaju rośliny stopień polimeryzacji wynosi od ok. 600 do 30000. Przyjmuje się w przybliżeniu, że stopień polimeryzacji dla drewna wynosi około 10 000 a w przypadku bawełny do 15 000 [69, 70]. Niektórzy autorzy podają nieco inne wartości: w książce *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications* [71] można znaleźć informację, że typowe wartości DP w drewnie wynoszą od 300 do 1700.

Natomiast istnieje zgoda co do wartości DP w drewnie i w częściach roślin niedrzewnych (odpowiednio około 10 000 jednostek glukopiranozy w celulozie drzewnej i 15 000 jednostek w celulozie roślinnej, niedrzewnej).

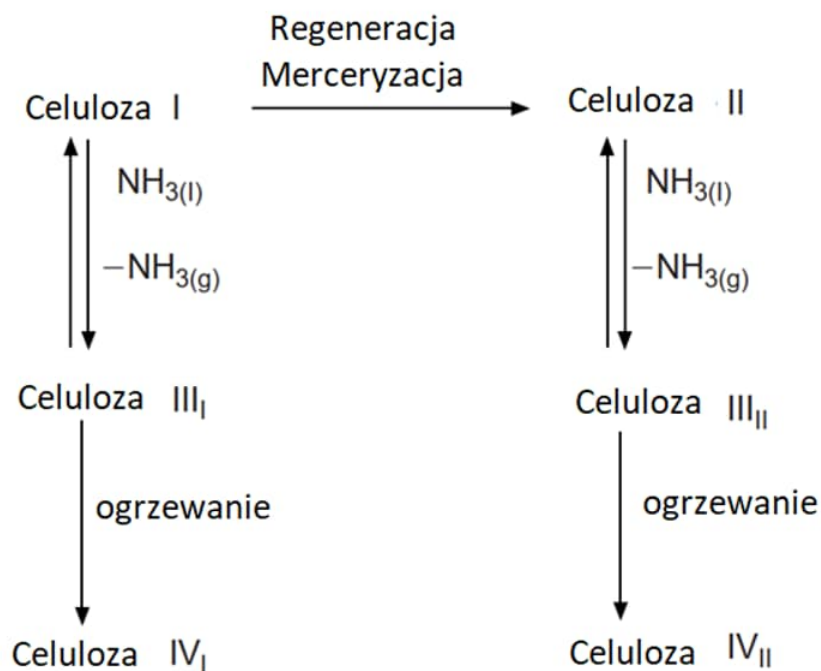


Rys. 13. Struktura celulozy

Polimorfizm celulozy

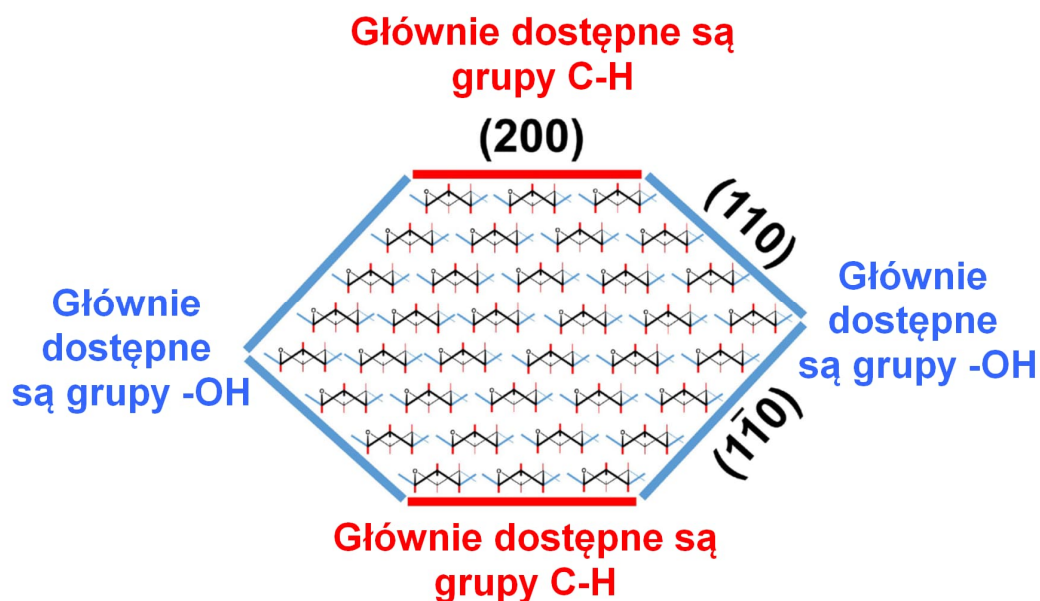
Celuloza jest związkiem polimorficznym, do tej pory odkryto 6 jej form (Celuloza I, II, III₁, III₂, IV₁ i IV₂) które jak pokazano na Rys. 14 mogą być wzajemnie przekształcane [66, 72, 73].

1. Celuloza I czy też inaczej zwana natywną jest związkiem naturalnie występującym w przyrodzie. Ponadto na podstawie wyników badań magnetycznego rezonansu jądrowego oraz podczerwieni i dyfrakcji odkryto, że celuloza I ma również dwie formy I α i I β [74, 75, 76, 77].
2. Celuloza II powstaje w wyniku procesu regeneracji polegającym na rozpuszczeniu celulozy I w odpowiednich rozpuszczalnikach (np. NMMO) i ponownym jej wytrąceniu w wodzie. Celulozę II można również otrzymać w procesie merceryzacji, w wyniku którego następuje pęcznienie włókien pod wpływem stężonego wodorotlenku sodu.
3. Celuloza III powstaje w procesie odwracalnym, odpowiednio z celulozy I i II, przez traktowanie jej ciekłym amoniakiem lub niektórymi aminami [65, 78, 79].
4. Celulozę IV otrzymuje się poprzez ogrzewanie celulozy III₁ i III₂ do 206°C w glicerolu [80].



Rys. 14. Wzajemna korelacja odmian polimorficznych celulozy

Przestrzenna budowa cząsteczki celulozy powoduje, że może ona wykazywać różne właściwości, w zależności od jej zorientowania. Można zatem mówić o anizotropii cząsteczki celulozy. Przykładowo, obecnie uznaje się, że celuloza ma właściwości amfifilowe [81]. Oznacza to, że pierścień glukopiranozowy ma charakter zarówno hydrofobowy, jak i hydrofilowy. Kierunek osiowy pierścienia jest hydrofobowy w wyniku lokalizacji wiązań -CH wzdłuż pozycji osiowej. Atomy wodoru połączone bezpośrednio z atomami węgla nie biorą udziału w wiązaniu wodorowym. Kierunek równikowy pierścienia jest natomiast hydrofilowy, ponieważ występują tam grupy hydroksylowe - odpowiedzialne za wiązania wodorowe. Zgodnie z symulacjami przeprowadzonymi przez Mazeau [82], energia powierzchniowa warstwy ugrupowań -CH jest najniższa, a w konsekwencji energia przyłączenia, głównie typu van der Waalsa, jest mniej korzystna niż innych powierzchni celulozy. Stąd makrocząsteczki celulozy wykazują różnice w polarności [83, 84] - Rys. 15. Sytuacja jest bardziej złożona ze względu na obecność różnych faz krystalicznych w natywnej celulozie. Oddziaływania hydrofobowe w oczywisty sposób ograniczają rozpuszczalność celulozy, w rozpuszczalnikach polarnych. Niektórzy autorzy łączą nierozpuszczalność celulozy również z jej krystalicznością [83]. Zagadnienie rozpuszczania celulozy będzie szerzej omówione w kolejnym rozdziale.

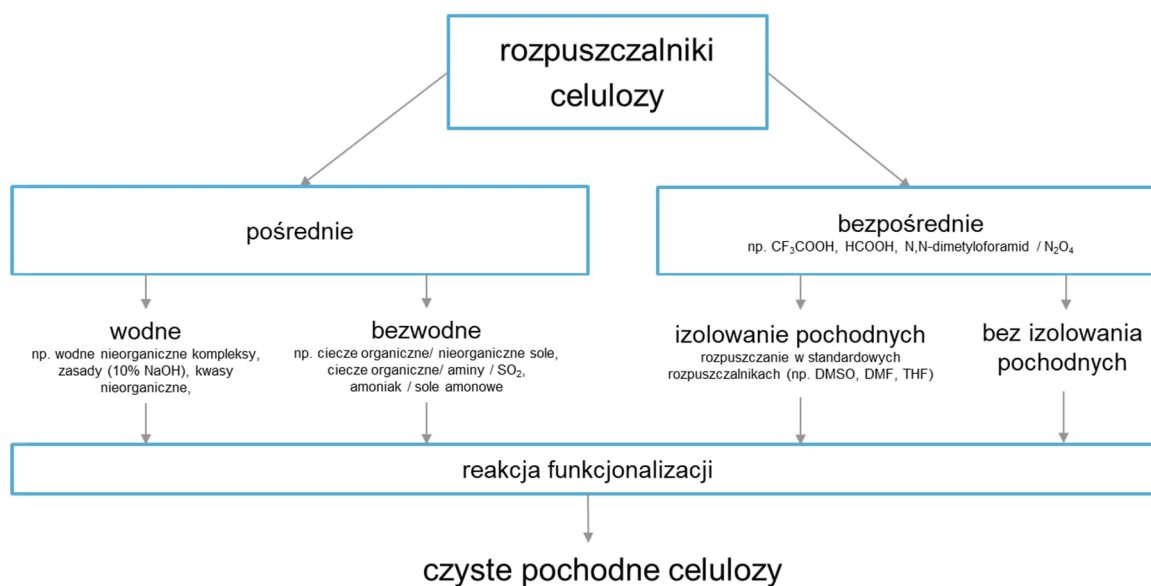


Rys. 15. Anizotropia cząsteczki celulozy, która pozwala wytłumaczyć jej właściwości amfifilowe [85]

2.6. Rozpuszczanie celulozy

Mimo tak dużej popularności oraz dostępności celulozy w przyrodzie wiele lat mierzono się z problemem rozpuszczalności celulozy. Celuloza nie rozpuszcza się w wodzie oraz w większości rozpuszczalników organicznych. Zjawisko to nie zostało dotąd w pełni wyjaśnione [81, 83]. Amfifilowy charakter cząsteczki celulozy, wynikający zarówno z jej krystaliczności jak i niesymetrycznej struktury przestrzennej może sugerować, że rozpuszczalniki amfifilowe byłyby najbardziej odpowiednie do rozpuszczania celulozy. Ciecze jonowe [86] oraz niektóre rozpuszczalniki organiczne wykazują taką właściwość [87, 88, 89]. Należy podkreślić, że chociaż w pracach naukowych opisano wiele różnych systemów rozpuszczających celulozę, nie wszystkie z nich są amfifilowe [90]. Przykładem takiego układu jest N-tlenek N-metylomorfoliny (NMMO).

W historii badań nad celulozą oraz metodami jej rozpuszczania obecnie możemy spotkać się z powszechnie obowiązującym podziałem metod rozpuszczania celulozy na pośrednie z wytworzeniem pochodnych (derivatization) oraz bezpośrednie (non-derivatization), Rys.16 [91, 92, 89].



Rys. 16. Podział rozpuszczalników celulozy [89]

Rozpuszczalniki bezpośrednie celulozy można dalej sklasyfikować jako wodne i niewodne bądź w zależności od liczby składników w mieszaninie jedno, dwu- lub trójskładnikowe [92].

2.6.1. Pośrednie metody rozpuszczania celulozy

Pierwszymi w historii użytymi do rozpuszczania celulozy były rozpuszczalniki pośrednie. Rozpuszczalniki te charakteryzują się tym, że rozpuszczając celulozę tworzą z jej cząsteczkami wiązania kowalencyjne a produktem pośrednim są niestabilne etery, estry i acetale. Dopiero pod wpływem zmiany pH lub temperatury otrzymywana jest celuloza [93]. Do najbardziej znanych rozpuszczalników pośrednich należą rozpuszczalniki wymienione w Tabeli 5.

Tabela 5. Rozpuszczalniki pośrednie celulozy

Rozpuszczalnik	Podstawniki
H ₃ PO ₄ wodny roztwór (>85%)	-PO ₃ H ₂
CF ₃ COOH/CF ₃ (CO) ₂ O	-COCF ₃
Me ₃ SiCl/pirydyna	-SiMe ₃
CCl ₃ CHO/DMSO/TEA	-CH(OH)-CCL ₃
NaOH/mocznik	-CONH ₂
HCOOH/ZnCl ₂	-CH=O
N ₂ O ₄ /DMF	-O-N=O
(CH ₂ O _x) _x /DMSO	-CH ₂ OH
CS ₂ /NaOH/H ₂ O	-C-(S)SNa

Pierwsze wzmianki o otrzymaniu pochodnej celulozy datuje się na rok 1845, kiedy to Schoenbien podczas badań nad syntezą materiałów wybuchowych odkrył produkt pośredni tj. azotan celulozy (nitrocelulozę), powstały w wyniku potraktowania włókien bawełny roztworem kwasu azotowego HNO_3 i siarkowego H_2SO_4 [74]. Modyfikację pierścienia celulozy grupami azotowymi można również osiągnąć poprzez traktowanie celulozy rozpuszczalnikiem bezpośrednim będący mieszaniną N,N-dimetyloformamidu (DMF) i tetratlenku diazotu (N_2O_4) [89]. Przełomem były badania z końca XIX wieku, kiedy to odkryto ksantogienian celulozy, co przyczyniło się do rozwoju metody otrzymywania celulozy metodą wiskozową [94]. Proces ten polega na potraktowaniu pulpy drzewnej bądź bawełnianej alkaliem i dwusiarczkiem węgla (CS_2), powstały ksantogienian następnie rozpuszcza się w 4% wodnym roztworze NaOH. Tak otrzymany roztwór przędzalniczy wprowadza się do kąpeli koagulacyjnej będącej roztworem kwasu siarkowego. Pomimo negatywnego wpływu na środowisko, proces wiskozowy jest w dalszym ciągu bardzo popularny [94]. Innymi znanymi półproduktami celulozowymi jest karbaminian celulozy, otrzymywany w reakcji celulozy z mocznikiem, octan celulozy, mrówczan i dichlorooctan celulozy powstających w wyniku traktowania masy przez odpowiednie rozpuszczalniki pośrednie [89]. Spośród kwasów protonowych największą popularnością cieszy się kwas fosforowy, który w reakcji estryfikacji z celulożą daje fosforan celulozy [95].

Otrzymywanie pochodnych celulozy w procesie jej rozpuszczania w rozpuszczalnikach pośrednich spowodowane jest obecnością w jednostce D-glukopiranozowej celulozy trzech aktywnych grup hydroksylowych, pierwszorzędowej w pozycji C-6, oraz dwóch drugorzędowych w pozycji C-2 i C-3. W związku z obecnością tych grup można oczekiwać szeregu reakcji takich jak: sieciowanie, eteryfikacja, estryfikacja, kopolimeryzacja itp. Przykłady możliwych pochodnych celulozy zostały przedstawione w Tabeli 6. Powstawanie pochodnych daje również możliwość funkcjonalizacji oraz możliwość wykorzystania ich w innych dziedzinach jak medycynie, chemii, budownictwie, ochronie środowiska itp. [96].

Tabela 6. Główne pochodne celulozy i ich charakterystyka [97, 98, 99, 100, 101]

Rodzaj	Odczynnik	Grupa funkcyjna	Stopień podstawienia	Rozpuszczalność
Estry celulozy	Octan celulozy	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	0,6-0,9	H_2O
			1,2-1,8	Alkohol etylowy
			2,2-2,7	Aceton
			2,8-3,0	Chloroform
	Propian celulozy (CAP)	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/-$ $\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$	2,4/0,2	Aceton, octan etylu
	Octanomaślan celulozy (CAB)	$-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3/-$ $\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	0,2/2,7	Aceton
			1,1/1,6	Aceton

	Nitroceluloza	-NO ₃	1,8-2,0	Etanol
			2,0-2,3	Etanol, metanol, aceton, keton metylo-etylowy
			2,2-2,8	Aceton
	Siarczan celulozy (CS)	-OSO ₃ Na	>1,0	H ₂ O
	Ester ksantogenu celulozy (CXE)	-C(S)SNa	0,5-0,6	Roztwór NaOH
Etery celulozy	Metyloceluloza (MC)	-CH ₂	0,1-0,4	4-8% roztwór NaOH (w niskiej temp.)
			0,4-0,6	4-8% roztwór NaOH
			1,3-2,6	H ₂ O (środek zaklejający)
			2,1-2,6	Etanol
			2,4-2,7	Rozpuszczalniki organiczne
			2,6-2,8	Rozpuszczalniki węglowodorowe
	Etyloceluloza (EC)	-CH ₂ -CH ₃	0,7-1,7	H ₂ O
			>1,5	Rozpuszczalniki organiczne
	Celuloza hydroksyetylowa (HEC)	-CH ₂ -CH ₂ -OH	0,11-0,35	6-8% wodny roztwór NaOH
			0,66-1,66	H ₂ O
	Hydroksypropyloceluloza (HPC)	-CH ₂ -CHOH-CH ₃	3,5	H ₂ O
	Karbometyloceluloza (CMC)	-CH ₂ -COONa	0,1-3,0	H ₂ O
	Czwartorzędowa sól amoniowa celulozy (QC)	-CH(OH)-CH ₂ -N(CH ₃) ₃₊	0,01-0,1	H ₂ O
	Celuloza cyjanoetylowa (CEC)	-CH ₂ -CH ₂ -CN	~2,0	Aceton, akrylonitryl, nitrometan, roztwór chlorku cynku
	Etylowa hydroksyetyloceluloza	-CH ₂ -CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -OH	<3	H ₂ O
	Hydroksyetyloceluloza (HEMC)	-CH ₂ -CH ₂ -OH -CH ₃	1,4-1,9	H ₂ O
hydroksyetylo - karboksymetyloceluloza (HECMC)	-CH ₂ -CH ₂ -OH -CH ₂ -COONa	0,3-1,1	H ₂ O	
Czwartorzędowa hydroksyetyloceluloza (QHEC)	-CH ₂ -CH ₂ -OH -CH(OH)-CH ₂ -N(CH ₃) ₃₊	0,49	H ₂ O	

2.6.2. Bezpośrednie rozpuszczanie celulozy

Rozpuszczalniki bezpośrednie można podzielić na jedno- i wieloskładnikowe. W literaturze możemy odnaleźć wiele informacji na temat tego typu rozpuszczalników, jednak wiele z nich charakteryzuje się wysoką toksycznością oraz reaktywnością prowadzącą do powstawania niepożądanych reakcji ubocznych, niecałkowitego przereagowania co w konsekwencji daje niejednorodną zawiesinę w postaci żeli i past [91]. W tej części zostaną omówione główne grupy rozpuszczalników bezpośrednich celulozy.

Wodne środki kompleksujące (chelatuujące)

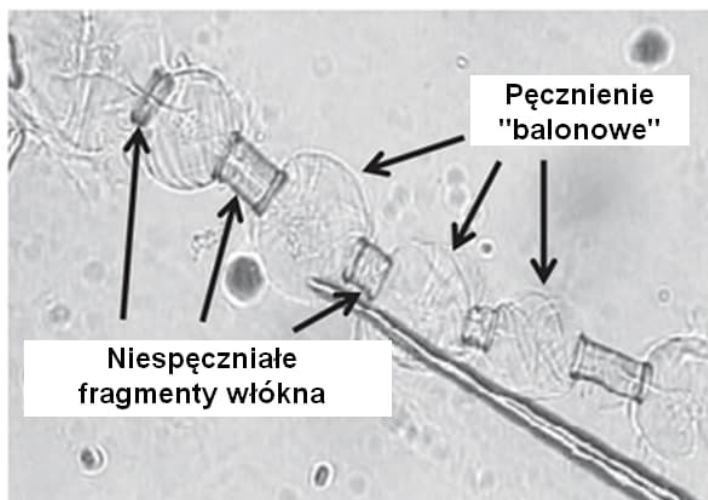
Najbardziej znanym rozpuszczalnikiem z tej grupy jest odczynnik Schweizera odkryty w 1857 roku, wtedy to stwierdzono, że sole miedzi rozpuszczone w stężonym roztworze wodnym amoniaku skutecznie rozpuszczają włókna bawełny. Kilka lat później odkryto, że amoniak może być zastąpiony przez etylenodiamine i otrzymano nowe rozpuszczalniki kompleksujące jak wodorotlenek kadmu w wodnej etylenodiaminie „cadoxen”, czy tlenek niklu w tym samym wodnym roztworze etylenodiaminy „nioxen”. W literaturze można również odnaleźć informacje na temat kompleksów metali przejściowych jak pallad i cynk oraz związków aminowych lub amonowych [89, 102]. Kompleksem, który również jest w stanie całkowicie rozpuścić celulozę jest kompleks kwasu żelazawego w alkalicznym roztworze wodnym (FeTNa), uzyskiwany przez zmieszanie FeCl_3 , dwuwodzianu kwasu winowego i NaOH.

Wodne roztwory kompleksów metali mogą całkowicie rozpuszczać celulozę również o wysokim stopniu polimeryzacji, proces ten zależy od równowagi pH oraz wiązań wodorowych. Zarówno w procesie pęcznienia jak i rozpuszczania celulozy następuje zerwanie między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych.

Wodne środki alkaliczne

Wodne roztwory wodorotlenków metali są kluczowymi rozpuszczalnikami, powszechnie dziś stosowanymi do rozpuszczania celulozy jak i pozyskiwania jej pochodnych [103]. Historia stosowania wodorotlenku sodu w procesie rozpuszczania celulozy sięga 1939 roku, kiedy to Soube opublikował pierwsze badania na ten temat [89]. Stwierdzono wtedy, że celuloza jest rozpuszczalna w wodnym roztworze NaOH (przy zakresie stężeń 7-10%) w temperaturze -5°C . Wykorzystanie roztworu NaOH było również przedmiotem badań w późniejszych latach [104, 105]. Ponadto stwierdzono, iż na stopień rozpuszczenia ma również wpływ rodzaj oraz stężenie danego wodorotlenku metalu, oprócz wodorotlenku sodu stosuje się również mieszaniny LiOH w wodny roztwór mocznika i KOH w wodnym roztworze mocznika. Jednak najczęściej stosowanym spośród wyżej wymienionych wodorotlenków jest wodorotlenek sodu.

Rozpuszczanie celulozy w roztworze NaOH jest procesem egzotermicznym. Niestety główną wadą tej metody jest fakt, że rozpuszczeniu również ulegają półkryształiczne obszary celulozy i ma tylko ograniczony zakres stosowania do celulozy o niskim stopniu polimeryzacji (do 200). Należy pamiętać, iż proces rozpuszczania zależy od stopnia krystaliczności oraz od jego typu [89]. Przykład niecałkowitego rozpuszczenia celulozy został pokazany na zdjęciu Rys. 17.



Rys. 17. nierozpuszczone obszary celulozy w wodnym roztworze NaOH [89].

Ponadto w literaturze można również znaleźć informacje, iż w zależności od stężenia poszczególnych składników rozpuszczalnika oraz warunków w jakich prowadzi się proces rozpuszczania (temperatury) można całkowicie rozpuścić celulozę. Przykładem takich układów są: 6% NaOH/ 4% wodnego roztworu mocznika oraz 6% NaOH/5% wodnym roztworze tiomocznika w warunkach zamrażania-rozmrażania [106, 107].

Bezwodne rozpuszczalniki bezpośrednie

Bezwodne rozpuszczalniki bezpośrednie będące prostymi związkami nieorganicznymi takimi jak SO_2 i NH_3 w solach amonowych można podzielić na dwie główne grupy. Pierwsza obejmuje mieszaniny polarnych cieczy organicznych, SO_2 (bądź SOCl_2), pierwszo, drugo oraz trzeciorzędowych alifatycznych oraz drugorzędowych alicyklicznych amin. Do stosowanych cieczy polarnych należą np. N,N-dimetyloformamid (DMF), DMSO, N,N-dimetyloacetylamid (DMAc) lub formamid. Z szerokiego wachlarza możliwych mieszanin największą popularnością cieszy się układ DMSO/ SO_2 / dietyloamina [89, 108].

Drugą grupę stanowią rozpuszczalniki zawierające w swoim składzie oprócz polarnej cieczy organicznej (np. etanoloamina) odpowiednią sól nieorganiczną i również grupę aminową. Przykładem tej grupy są mieszaniny $\text{NH}_3/\text{NaCl}/\text{DMSO}$ lub etylenodiamina (EDA)/NaI/DMF. W literaturze można również spotkać informacje na temat mieszanin dwuskładnikowych

tiocyjanianów i polarno-protonowej cieczy organicznej, jak np. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{SCN}$, hydrazyna/tiocyjaniany, hydrat/tiocyjaniany hydrazyny i etylenodiamina/tiocyjaniany [109, 110, 111, 112]. Do kolejnej podgrupy należą rozpuszczalniki zawierające DMSO, takie jak DMSO/metyloamina, DMSO/KSCN, DMSO/ CaCl_2 , DMSO/formaldehyd oraz DMSO/podstawione fluorki amonu takie jak tetrabutylaminy TBAF. Równie ważną rolę odgrywają w rozpuszczaniu bezwodne roztwory na bazie soli litu takie jak DMAc/LiCl.

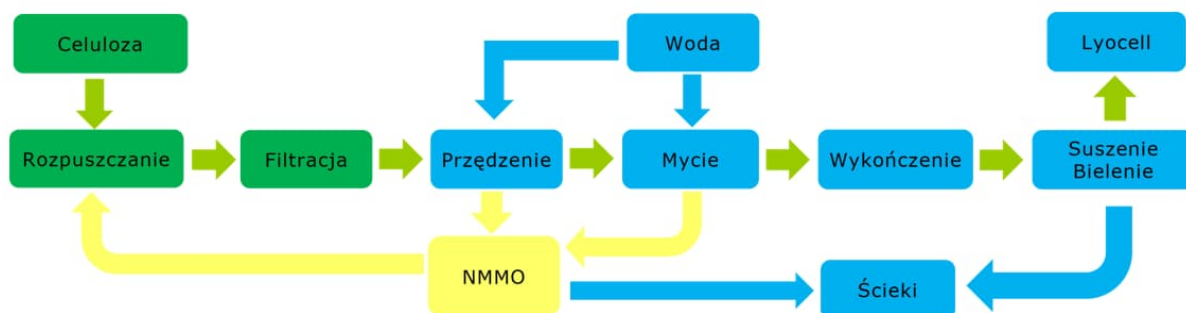
Do jednoskładnikowych rozpuszczalników tej grupy należą hydrazyna oraz halogenki N-alkilopirydynowe oraz N-tlenki amin trzeciorzędowych. Najskuteczniejszym z tej podgrupy stanowi N-tlenk N-metylomorfoliny (NMMO), który zostanie szerzej omówiony poniżej.

Ciecze jonowe

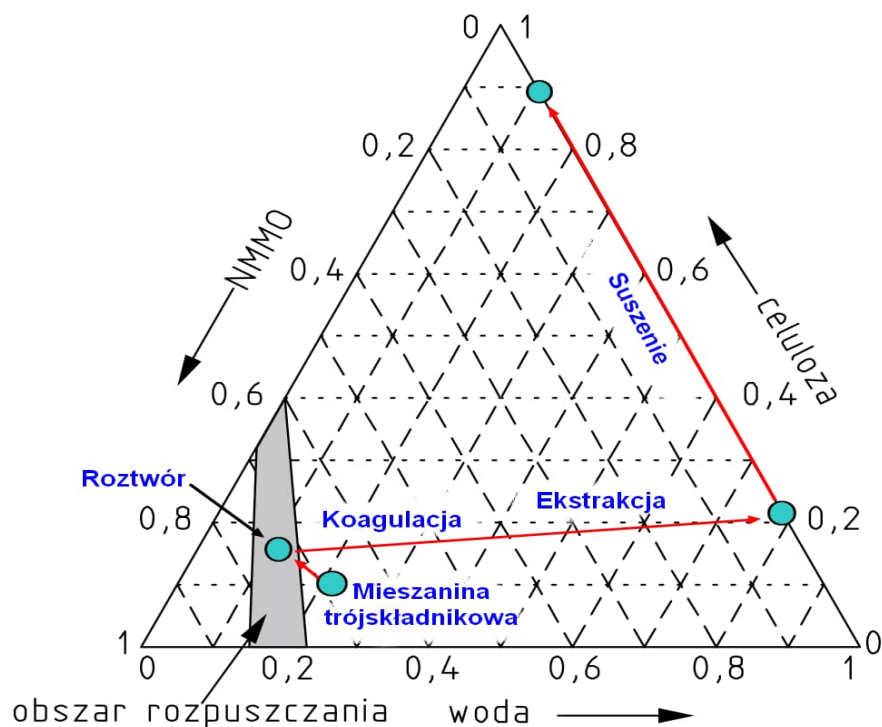
Po raz pierwszy ciecze jonowe zostały zastosowane do rozpuszczania celulozy przez Greanchera, w postaci soli N-alkilopirydynowych w latach 40 XX wieku [20]. W chwili obecnej do rozpuszczania celulozy stosuje się sole z anionami halogenków, fosfonianów, mrówczanów lub octanów [113, 114, 115, 116, 117] oraz z kationami: pirydynowymi, fosfonu, imidazolu oraz choliny [118, 119].

Rozpuszczanie celulozy w NMMO

W ostatnich czasach dużą popularnością wśród bezpośrednich rozpuszczalników celulozy cieszy się wodny roztwór N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO) wykorzystywany w procesie wytwarzania włókien typu Lyocell a otrzymany roztwór celulozy w NMMO stanowi od lat przedmiot wielu badań [120]. Związek ten zawdzięcza swoją skuteczność obecnemu w nim silnie polarnemu, ale nietrwałemu wiązaniu tlen - azot. Wodny roztwór NMMO jest zdolny do rozpuszczenia celulozy bez wytwarzania produktów pośrednich reakcji czy kompleksów. NMMO również jest całkowicie nietoksyczny i biodegradowalny, a po procesie otrzymywania włókien Lyocell istnieje możliwość jego odzyskania w aż 99%, patrz Rys. 18 [121, 122, 123].

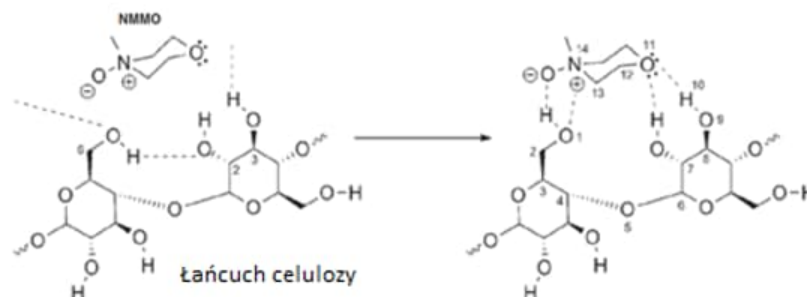


Rys. 18. Schemat blokowy procesu otrzymywania włókien Lyocell [122]

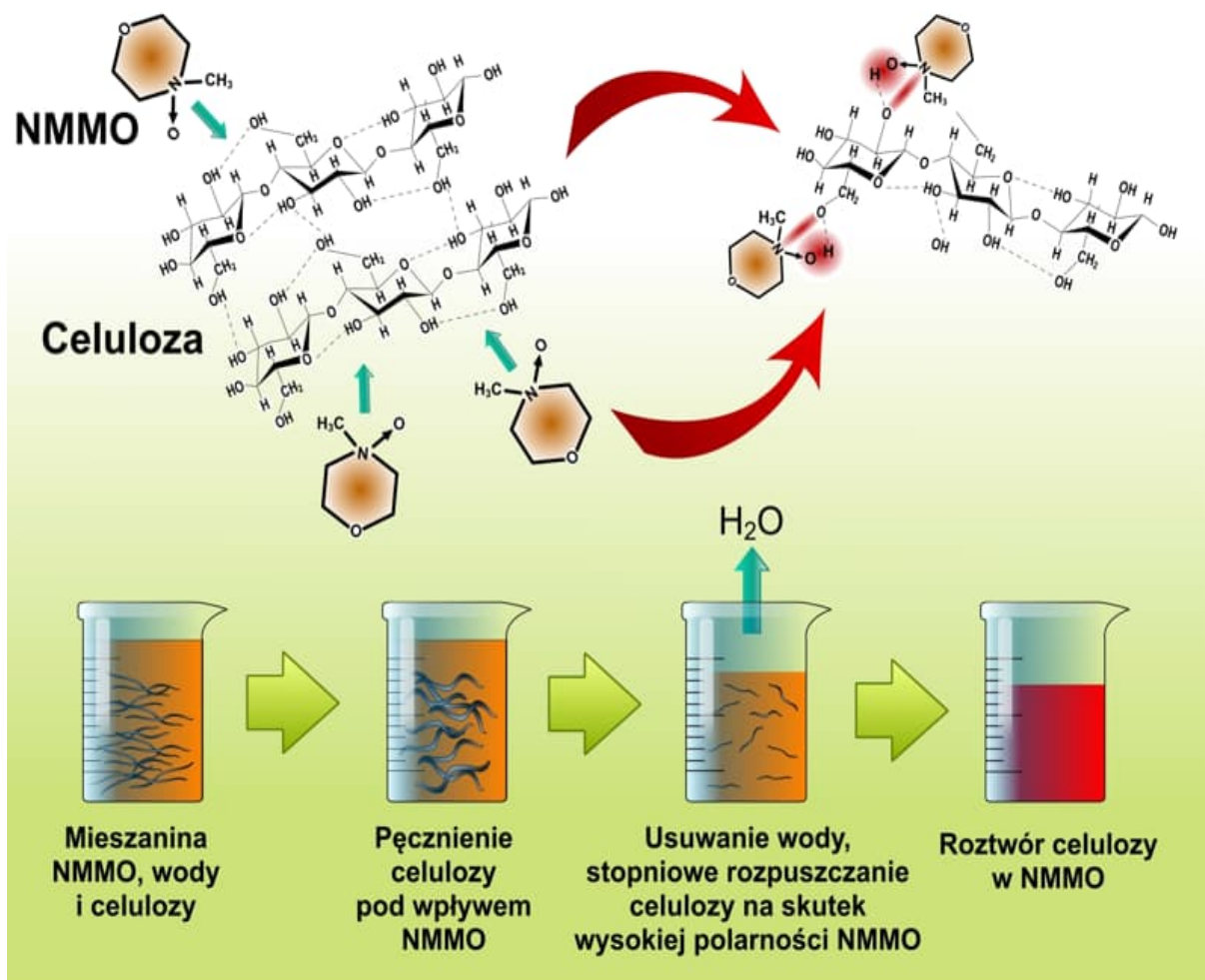


Rys. 20. Diagram fazowy układu woda-NMMO-celuloza [125,126]

Proces rozpuszczania celulozy w NMMO został przedstawiony na Rys. 21 i 22, odbywa się w dwóch głównych etapach: pęcznieniu włókien oraz ich rozpuszczaniu. Podczas tego procesu zasadowe wiązanie N-O w cząsteczce NMMO reaguje z cząsteczką hydroksylową celulozy tworząc wiązanie wodorowe i tym samym powodując rozerwanie wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w celulozie. Dlatego też zwiększająca się ilość wody w układzie może powodować tworzenie się coraz liczniejszych wiązań wodorowych między cząsteczkami wody i NMMO, ograniczając tym samym tworzenie się tychże wiązań między NMMO a celulozą [127].



Rys. 21. Mechanizm rozpuszczania celulozy w NMMO wraz z mechanizmem zrywania wiązań wodorowych [89]



Rys. 22. Mechanizm rozpuszczania celulozy [122]

Fakt zdolności niektórych rozpuszczalników do rozpuszczania celulozy otwiera nowe możliwości do opracowywania i wytwarzania zarówno materiałów opartych na samej celulozie (także pod różnymi postaciami) jak i kompozytów, gdzie celuloza będzie jednym z elementów składowych.

3. Budowa i właściwości sztucznych włókien celulozowych

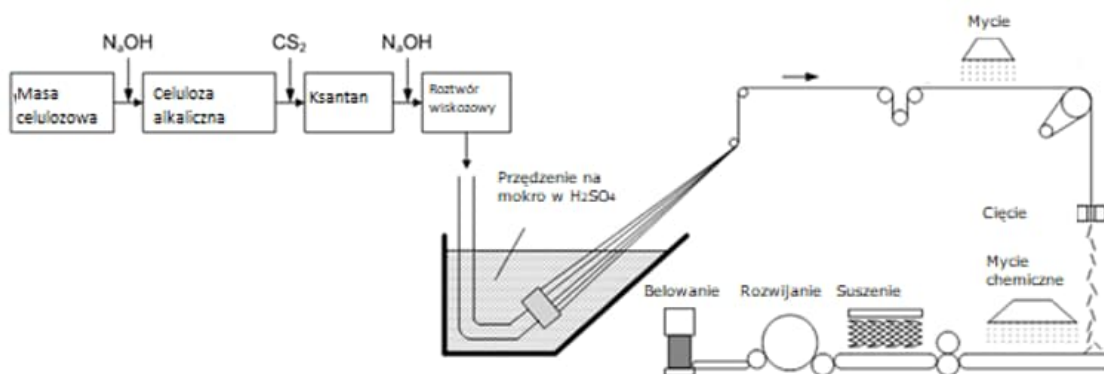
Historia otrzymywania przez człowieka sztucznych włókien celulozowych sięga końca XIX wieku kiedy to pozyskano po raz pierwszy „sztuczny jedwab”. Do sztucznych włókien celulozowych zaliczamy włókna wiskozowe, octanowe miedziowe oraz cieszące się coraz większą popularnością włókna Lyocell. Ponadto można również sztuczne włókna celulozowe podzielić na:

- Włókna I generacji – wiskozowe
- Włókna II generacji – cięte (Modal), ciągłe (Kord)
- Włókna III generacji – Lyocell, Tencell

Najstarszymi oraz najbardziej rozpowszechnionymi na świecie wśród włókien sztucznych są włókna I generacji, natomiast włókna II generacji stanowią modyfikację włókna wiskozowe. Zarówno jedno jak i drugie w zależności od modyfikacji warunków ich przędzenia charakteryzują się dużo lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi w porównaniu zarówno do klasycznych włókien wiskozowych jak i naturalnych włókien celulozowych.

3.1. Włókna wiskozowe

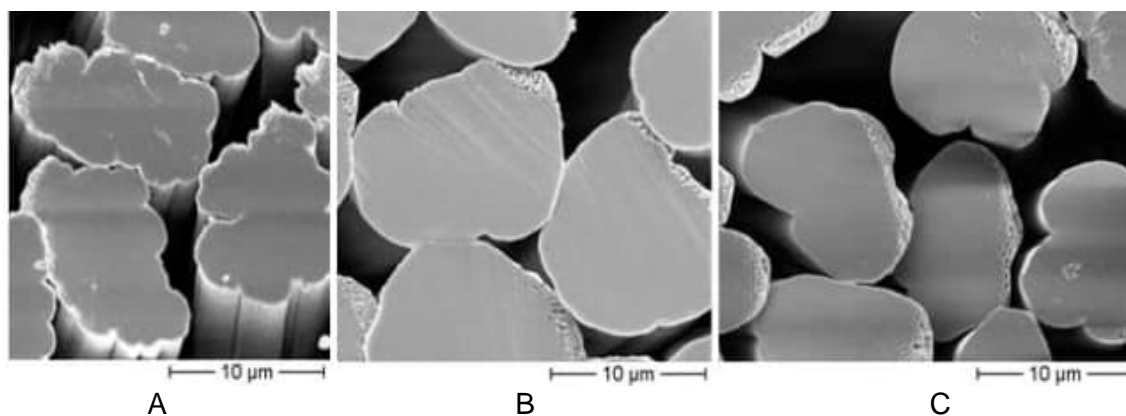
Proces otrzymywania włókien wiskozowych został opatentowany w 1892 roku przez brytyjskich chemików [128] którzy odkryli że w wyniku oddziaływania na celulozę (drewno, bawełnica) roztworu ługu sodowego otrzymywana jest alkaliceluloza następnie po dodaniu dwusiarczku węgla powstaje ksantogenian celulozy. Otrzymana w ten sposób pochodna celulozy jest rozpuszczana w 4% wodnym roztworze wodorotlenku sodu. Tak otrzymany roztwór wprowadza się do kąpieli koagulacyjnej kwasu siarkowego, Rys. 23.



Rys. 23. Schemat procesu otrzymywania włókien wiskozowych [129].

Włókna wiskozowe charakteryzują się gładką powierzchnią, jednak w zależności od prędkości zestalania włókien wiskozowych w kąpieli zestalającej można zauważyć różnicę

w przekroju poprzecznym włókien. Poniżej zostały przedstawione zdjęcia widoków poprzecznych (Rys. 24) włókien wiskozowych o silnie rozwiniętej linii brzegowej.



Rys. 24.A, B, C Przykłady włókien wiskozowych [130]

Jednak z perspektywy użytkowej jednymi z najważniejszych parametrów opisujących właściwości włókien jest ich odporność na rozciąganie w stanie mokrym i suchym oraz wydłużenie w tych warunkach. W Tabeli 7 zostały porównane właściwości włókien wiskozowych pierwszej i drugiej generacji (wł. Wiskozowe oraz HWM), z włóknami bawełny oraz trzeciej generacji - Lyocell. Jak można zauważyć (Tabela 7) włókna wiskozowe oraz Lyocell mają niższą wytrzymałość na rozciąganie w stanie mokrym w porównaniu do tej właściwości mierzonej w stanie suchym. Natomiast włókna bawełny praktycznie nie wykazują różnic we właściwościach wytrzymałościowych w zależności od warunków w jakich są przeprowadzane pomiary. Warto też zauważyć, że włókna wiskozowe mają stosunkowo wysoką odporność na rozciąganie zarówno w stanie suchym jak i mokrym (w porównaniu do włókien Lyocell i bawełnianych).

Tabela 7. Właściwości włókien wiskozowych w porównaniu z włóknami bawełny oraz Lyocell [131,132]

Właściwości	Jednostka	Wiskoza	Lyocell	Bawełna
Wytrzymałość właściwa na rozciąganie w stanie suchym	[cN/tex]	20-25	33	25-30
Wytrzymałość właściwa na rozciąganie w stanie mokrym	[cN/tex]	10-15	27	26-32
Wydłużenie zrywające w stanie suchym	[%]	18-23	14	8-10
Wydłużenie zrywające w stanie mokrym	[%]	22-28	17	12-14
Absorpcja wody	[%]	90-110	65-70	40-45
Średni stopień polimeryzacji	[DP]	290-320	550-600	2000-3000

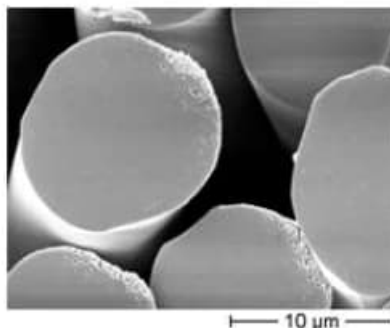
Wśród włókien celulozowych sztucznych włókna wiskozowe mają najwyższą gęstość równą 1,52 g/cm³ oraz charakteryzują się najwyższą absorpcją wody.

Włókna wiskozowe mają szerokie zastosowanie poza przemysłem tekstylnym, np. ich druga generacja, czyli tzw. kordy stosuje się do wytwarzania opon w przemyśle motoryzacyjnym. Poza tym są wykorzystywane jako wzmocnienia w kompozytach termoutwardzalnych oraz termoplastycznych [41, 133, 134, 135]. We względu na wysoką zdolność włókien wiskozowych do wydłużania stosuje się je w kompozytach w celu zwiększenia wytrzymałości tych materiałów [135]. Największą ich wadą jest sam proces pozyskiwania który skutkuje szkodliwymi dla środowiska produktami ubocznymi.

3.2. Włókna typu Lyocell

Metoda otrzymywania włókien typu Lyocell została opracowana w drugiej połowie XX wieku. Otrzymywanie roztworu celulozy metodą rozpuszczania w NMMO zostało już opisane w rozdziale 2.6.2.

Włókna typu Lyocell charakteryzują się wysokim stopniem polimeryzacji w stosunku do innych włókien celulozowych. Ponadto ich powierzchnia jest gładka a przekrój poprzeczny pokazuje owalny kształt z gładkimi brzegami, Rys. 25.



Rys. 25. Przykład włókna typu Lyocell

Jedną z cech charakterystycznych włókien Lyocell, która odróżnia je od innych sztucznych włókien celulozowych (np. otrzymywanych metodą wiskozową) jest ich zdolność do fibrylacji pod wpływem sił ścinających w środowisku wodnym (Rys. 26). W aspekcie projektowania celulozowych materiałów kompozytowych, zdolność do fibrylacji może być traktowana jako zjawisko pozytywne. Powoduje bowiem rozwinięcie powierzchni takiego włókna, przez co może ono łatwiej związać się z innymi włóknami tworząc wytrzymałą strukturę sieciową. Dzięki czemu można np. zastosować je jako separatory do baterii Zn/MnO₂ oraz do wytwarzania filtrów powietrza [136, 137].



A



B

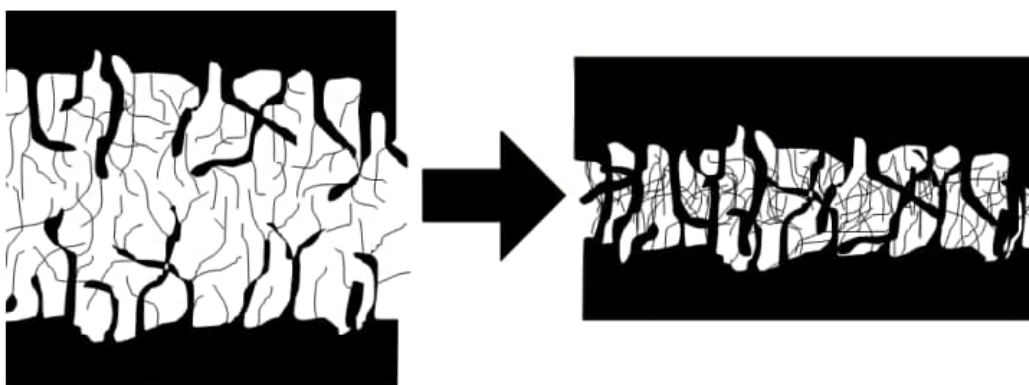
Rys. 26. Widok włókna Lyocell A - niesfibrylowanego, B - sfibrylowanego w trakcie procesu mielenia w młynku PFI. Obraz w świetle spolaryzowanym, powiększenie 100x

Włókna typu Lyocell charakteryzują się wysoką wytrzymałością na rozciąganie zarówno na sucho jak i na mokro (Tabela 7). W stosunku do włókien naturalnych ich wydłużenie w stanie suchym i mokrym jest również wyższe. Ze względu na swoje właściwości włókna Lyocell znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym. Ponadto są wykorzystywane do celów technicznych jako np. wzmocnienia kompozytów budowlanych, motoryzacyjnych i z powodzeniem mogą być zastosowane do celów medycznych.

4. Struktura i właściwości materiałów na bazie roślinnych włókien celulozowych

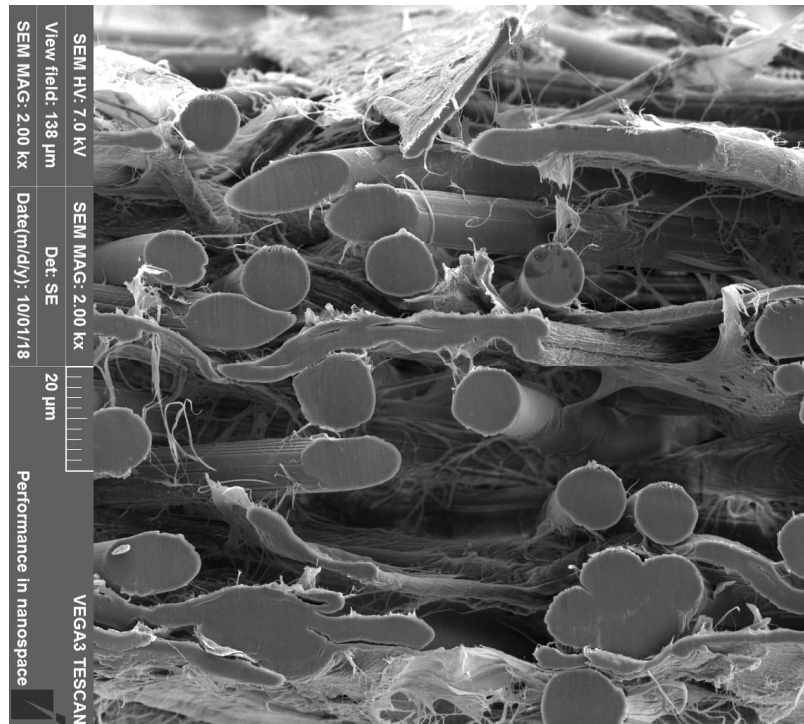
Jednym z najpowszechniej wytwarzanych materiałów z roślinnych włókien celulozowych jest papier. W swej najprostszej postaci jest to płaski materiał powstały na skutek spłśnienia i odwodnienia warstwy włókien na sicie a następnie wysuszenia tak powstałej struktury. Wykorzystuje się tu naturalną zdolność do tworzenia wiązań między włóknami celulozowymi podczas usuwania wody z ich otoczenia. Zgodnie z najnowszymi badaniami, włókna celulozowe w strukturze papieru mogą się łączyć ze sobą za pomocą sześciu różnych mechanizmów: wzajemnej dyfuzji cząsteczek celulozy w obszarze bezpośredniego kontaktu, siły tarcia (mechaniczne splatanie się fibryl i całych włókien), sił kapilarnych, sił kulombowskich, wiązań wodorowych i sił Van der Waalsa. W literaturze najczęściej wymieniane są wiązania (oddziaływania) wodorowe i siły kulombowskie, rzadziej Van der Waalsa. Trzy pierwsze mechanizmy są stosunkowo rzadko omawiane, dlatego też w niniejszym opracowaniu one zostaną wyjaśnione [138, 139, 140].

Koncepcję wzajemnej dyfuzji cząsteczek celulozy w obszarze bezpośredniego kontaktu przedstawił m.in. MCKenzie [141] oraz Pelton [142]. Według tej koncepcji, woda na powierzchni włókna celulozowego, w kontakcie z łańcuchami makromolekuł hemiceluloz i celulozy na powierzchni mikrofibryl częściowo je rozpuszcza. Jeżeli taka powierzchnia znajdzie się w bezpośrednim sąsiedztwie drugiej powierzchni o zbliżonej budowie chemicznej i fizycznej, nastąpi wzajemna dyfuzja rozpuszczonych makromolekuł. W trakcie procesu suszenia utworzą one wiązania trwale spajające obie powierzchnie (Rys. 27) [140].



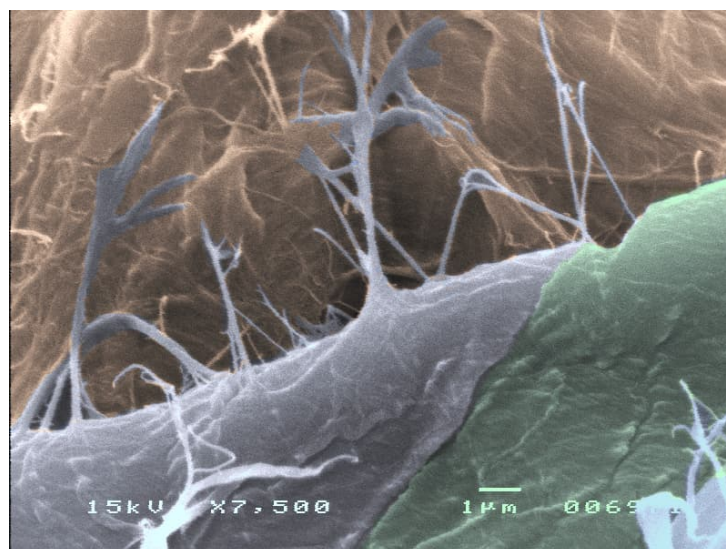
Rys. 27. Ilustracja koncepcji mechanizmu tworzenia wiązań drogą wzajemnej dyfuzji cząsteczek celulozy w obszarze bezpośredniego kontaktu między dwoma włóknami celulozowymi [141, 142].

Ilustracją występowania mechanicznego, wzajemnego splatania się włókien w strukturze papieru może być zdjęcie z mikroskopu SEM przedstawione na Rys. 28.



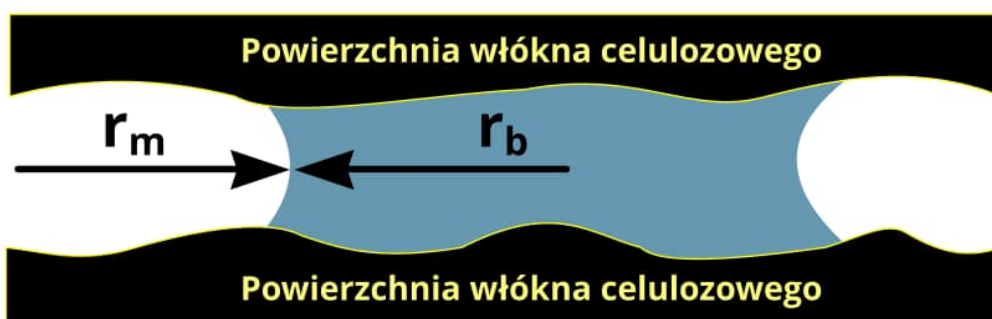
Rys. 28. Struktura kompozytu utworzonego z roślinnych włókien celulozowych i włókien Lyocell. Widoczne wzajemne splecenie się włókien (źródło: badania własne)

Innym przykładem, który pokazuje jednocześnie kilka mechanizmów łączenia się fibryl w strukturze papieru (także poprzez mechaniczne splatanie) jest zdjęcie zaprezentowane na Rys. 29.



Rys. 29. Powierzchnia papieru. Przykład fibryl łączących włókno celulozowe z otaczającym je materiałem [143]

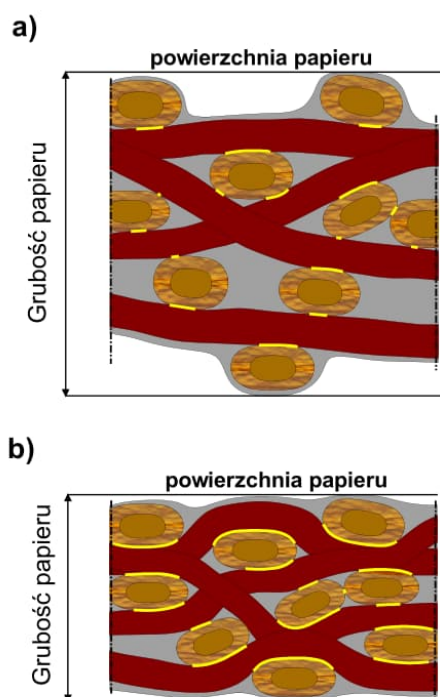
Na Rys. 30 przedstawiono mechanizm działania sił kapilarnych w tworzeniu wiązania między włóknami celulozowymi. Powierzchnie dwóch włókien celulozowych pozostające odpowiednio blisko siebie mogą utworzyć rodzaj kapilary i w konsekwencji być połączone kapilarnym mostkiem wodnym. Suszenie materiału będzie prowadziło do zmniejszania się promienia r_b co spowoduje wzrost sił wzajemnego przyciągania między tymi powierzchniami i zwiększenie energii wiązania między włóknami. Warto jednak podkreślić, że oddziaływanie takie może być skuteczne tylko w przypadku, kiedy między powierzchniami obu elementów mogą ostatecznie powstać inne wiązania (np. wodorowe, Van der Waalsa). Zatem wydaje się, że ten mechanizm powinien być raczej traktowany nie jako rodzaj łączenia a zjawisko promujące powstanie trwałego połączenia między włóknami.



Rys. 30. Mechanizm działania sił kapilarnych w tworzeniu wiązania między włóknami celulozowymi [Opracowanie własne na podstawie źródła 138]

Wynikowe właściwości wytrzymałościowe papieru wynikają z wytrzymałości mechanicznej samych włókien oraz siły wiązań, które mogą powstać między tymi włóknami. W praktyce rzadko kiedy możemy w sposób istotny wpływać na moc pojedynczego wiązania, ponieważ wynika ona głównie z natury tego wiązania. Zatem, kiedy istnieje potrzeba zwiększenia właściwości mechanicznych papieru, dąży się przede wszystkim do zwiększenia ilości wiązań. Odbywa się to poprzez uplastycznienie włókien. Giętkie i uplastycznione włókna pozwalają uzyskać zwartą strukturę papieru, w której włókna mają wzajemny kontakt na dużej powierzchni (Rys.31). Podczas suszenia, w miejscach styku włókien utralają się wiązania warunkujące dużą wytrzymałość gotowego wytworu. Proces uplastyczniania włókien uzyskuje się poprzez ich mielenie. Efektem tego jest rozwinięcie tzw. zdolności papierotwórczej surowca włóknistego. Wykazywanie przez materiał zdolności papierotwórczej oznacza, że jest on w stanie utworzyć usieciowaną strukturę bez żadnych dodatkowych substancji spajających. Właściwości tego typu wykazują nieliczne rodzaje włókien. Nie posiadają ich włókna syntetyczne i większość włókien sztucznych. Stąd wprowadzanie do struktury papieru innych

rodzajów włókien (niecelulozowych) zwykle powoduje spadek wytrzymałości mechanicznej takiego kompozytu [144].



Rys. 31. Struktura papieru uformowana z a) włókien sztywnych b) włókien uplastycznionych. Żółte linie reprezentują powierzchnie wzajemnego kontaktu między włóknami [145]

4.1. Papier i materiały włókniste wytwarzane metodą spilśniania

Płaskie materiały otrzymywane w postaci wstęgi lub arkuszy, wytwarzane z roślinnych włókien celulozowych (często z dodatkiem pomocniczych środków chemicznych modyfikujących jego właściwości), uformowane w efekcie spilśniania na sicie np. maszyny papierniczej, poddane procesom odwadniania, suszenia i opcjonalnie – uszlachetniania są powszechnie nazywane papierem. Fakt występowania spilśniania - zjawiska polegającego na wzajemnym, naturalnym wiązaniu się włókien roślinnych na skutek ich odwadniania i suszenia odróżnia ten materiał od wszystkich innych materiałów włóknistych, gdzie spilśnianie nie występuje. Wówczas wymagane jest stosowanie innych operacji technologicznych (polegających na dodawaniu np. substancji spajających), które pozwolą uzyskać produkt o ciągłej strukturze i wymaganych właściwościach mechanicznych. Specyfika surowców stosowanych do produkcji oraz samego procesu formowania struktury papieru na sicie maszyny papierniczej powoduje, że tak powstały materiał charakteryzuje się pewnymi specyficznymi cechami. Wśród najważniejszych można wymienić:

- anizotropowość struktury,

- mikrojednorodność,
- makrojednorodność,
- dwustronność struktury,
- nierównomierność struktury powierzchni.

4.1.1. Anizotropowość struktury

W przypadku papierniczych materiałów włóknistych formowanych maszynowo, strumień masy papierniczej wypływa ze szczeliny wlewu na całej szerokości ruchomego sita. To powoduje, że elementy o wydłużonym kształcie (włókna celulozowe) układają się wzdłuż kierunku przepływu strumienia masy, czyli zgodnie z tzw. kierunkiem maszynowym (MD – Machine Direction) - równoległym do biegu sita. Z punktu widzenia właściwości użytkowych wytwarzanego materiału, jest to zjawisko niekorzystne, bowiem skutkuje powstaniem bardzo dużych różnic w jego właściwościach. Ogólnie znane są fakty, że:

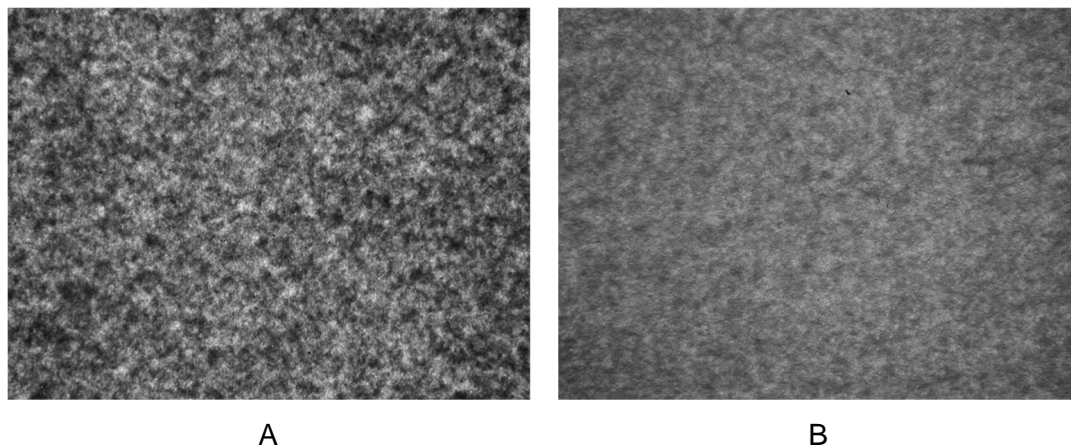
- właściwości wytrzymałościowe papieru są znacznie wyższe w kierunku MD (sztywność, pochłaniania energii rozciągania, sztywność zginania, wytrzymałość na zginanie) co wynika z tego, iż właściwości mechaniczne włókien celulozowych są większe wzdłuż ich długości;
- właściwości higroekspansywne (związane ze zmianami wymiarowymi pod wpływem wilgoci) oraz opór przedarcia papieru są większe dla wymiaru poprzecznego włókna, zatem te wskaźniki będą zwykle wyższe dla kierunku CD czyli poprzecznego w stosunku do biegu maszyny papierniczej (CD - Cross Direction);
- rozciągliwość papieru jest zwykle większa w kierunku CD (poprzecznym do ułożenia włókien).

Istnieje możliwość w pewnym stopniu korygowania tego negatywnego efektu poprzez zmianę tzw. współczynnika wyprzedzenia sita. Jest to stosunek liniowej prędkości strumienia wpływającego z wlewu maszyny papierniczej do prędkości sita formującego. Nie ma jednak możliwości, aby uzyskać idealnie izotropową strukturę formowanego papieru [52,146].

4.1.2. Mikrojednorodność struktury

Mikrojednorodność lub inaczej sformowanie papieru to pojęcia odnoszące się do nierównomiernego rozmieszczenia cząstek masy papierniczej w mikroskali czyli w skali wymiarów pojedynczych włókien. Niejednorodność struktury papieru należy do fundamentalnych cech charakteryzujących materiał papierowy. Wynika ona zarówno z właściwości masy papierniczej (składu włóknistego, rodzaju stosowanych dodatków

masowych), z przebiegu procesu formowania wstęgi papierniczej a także ze stosowanych pomocniczych środków chemicznych. Jest kilka powodów nierównomiernego rozkładu cząstek masy papierniczej w strukturze papieru. Jednym z nich jest zdolność włókien celulozowych o flokulacji, czyli wzajemnego łączenia się w większe skupiska. Drugim powodem jest niedoskonałość samego procesu formowania struktury papieru. To powoduje, że każdy, płaski materiał włóknisty wytwarzany metodą spilśniania będzie wykazywał większe lub mniejsze nierównomierności strukturalne (Rys. 32A i B).



Rys. 32. Przykładowe struktury dwóch, różnych rodzajów papieru: A - fluting, B - papier workowy [52]

4.1.3. Makrojednorodność

Makrojednorodność jest kolejną, fundamentalną cechą spilśnianych materiałów włóknistych i dotyczy nierównomiernego rozkładu masy papierniczej w płaszczyźnie papieru. Pomimo pozornych podobieństw do mikrojednorodności, w tym przypadku chodzi przede wszystkim o nierównomierność gramatury formowanego papieru. Podobnie jak mikrojednorodność, ta cecha wynika zarówno z właściwości surowca włóknistego jak i niedoskonałości procesu formowania, przy czym w tym przypadku większą rolę odgrywa budowa i sposób działania urządzeń formujących oraz systemów ich sterowania [52].

4.1.4. Dwustronność struktury

Dwustronność to najczęściej niekorzystne zjawisko polegające na tym, że skład materiałowy papieru i wynikająca z tego jednorodność jego struktury nie są stałe na grubości. Fakt powstania dwustronności może wynikać z:

- nierównomiernego rozkładu poszczególnych frakcji włókien (tj. włókien o różnych długościach)
- nierównomiernego rozkładu frakcji drobnej

- nierównomiernego rozkładu wypełniacza
- nierównomiernego rozkładu wszystkich powyższych składników
- „markowania” powierzchni papieru przez odzież maszynową

Praktycznie każdy papier wykazuje pewien stopień dwustronności, ale największa dwustronność (tj. taka, która negatywnie wpływa na późniejsze właściwości użytkowe materiału) powstaje podczas formowania na sicie płaskim. W takich warunkach przeważa zjawisko filtracji, charakteryzujące się tym, że w dolnej części sita osadzają się najpierw największe cząstki masy papierniczej a dopiero potem, wraz ze wzrostem warstwy filtracyjnej, zaczynają osadzać się cząstki coraz mniejsze. Formowanie między dwoma sitami ma tę zaletę, że odbywa się w dużym stopniu na zasadzie zagęszczania. Dzięki temu dwustronność papieru jest bardzo niewielka. Konsekwencją nierównomiernego rozkładu składników masy papierniczej na grubości papieru jest najczęściej brak stabilności wymiarowej w kierunku „Z” czyli brak tzw. płaskiego leżenia. Zwykle dwustronność wiąże się także z nierównomiernym zaklejeniem obu powierzchni papieru. Różne właściwości stron papieru mogą z kolei powodować utrudnienia podczas jego zadruku. Nie tylko chodzi o różnice w jakości i w odwzorowaniu kolorów, ale także o różną wytrzymałość powierzchni np. na zerwanie. W przypadku papierów np. do druku, obie strony powinny mieć więc jednakowe właściwości. W tym sensie „dwustronność” ma negatywny wydźwięk, bowiem wskazuje na istnienie różnicy we właściwościach.

Zdarza się jednak, że niektórym rodzajom papieru (np. w przypadku papierów przeznaczonych na opakowania) celowo nadaje się różne właściwości obu stronom (np. poprzez wytwarzanie wstęgi warstwowej, z różnych mas papierniczych o odmiennym składzie względnie poprzez nanoszenie dodatkowych powłok na jedną ze stron). Także wielu papierom sanitarno-higienicznym celowo nadaje się dwustronność, co wynika z konieczności m.in. zwiększenia miękkości jednej ze stron takich materiałów [52, 67, 147].

4.1.5. Nierównomierność struktury powierzchni

Powierzchnia papieru nigdy nie jest idealnie gładka. W wielu przypadkach określona gładkość (lub szorstkość) powierzchni jest parametrem wymaganym ze względów użytkowych. W przypadku papierów drukowych, wysoka gładkość jest konieczna do poprawnego przenoszenia farby drukarskiej, właściwego jej przyjmowania przez papier oraz konieczności zapewnienia właściwych warunków odbicia światła od powierzchni papieru. Wiele papierów workowych powinno dla odmiany wykazywać się wyższą szorstkością, aby zapewnić bezpieczne warunki przechowywania w stosach (wyższy współczynnik tarcia).

Wyróżnia się mikro- i makrostrukturę powierzchni papieru i związane z tymi cechami, następujące niejednorodności:

- Mikronierówności (niejednorodność na poziomie rozmiarów cząstek masy papierniczej: 1 – 100 μm)
- Makronierówności (niejednorodność związana np. z nieprawidłowym formowaniem: 0,1 – 5 mm)

Na mikronierówności, operator maszyny papierniczej zwykle nie ma większego wpływu. Można je oczywiście zniwelować w pewnym stopniu stosując zmianę nastaw w procesie mielenia surowca włóknistego lub poprzez proces powlekania. Powlekanie, ze względu na swą złożoność, koszt a przede wszystkim duży wpływ na wiele innych cech użytkowych papieru, musi być celowo zaplanowaną operacją technologiczną w całym ciągu produkcyjnym [52,148].

4.2. Poprawa właściwości mechanicznych spilśnianych materiałów włóknistych

Niejednorodność struktury spilśnianych materiałów włóknistych oraz niedostateczny stopień wzajemnego związania włókien celulozowych to dwie główne przyczyny niskich właściwości wytrzymałościowych tych materiałów. Na oba te czynniki wpływają różne dodatki masowe, które z racji swej budowy chemicznej i/lub fizycznej nie posiadają żadnych zdolności papierotwórczych. Należą do nich m.in. substancje mineralne czy włókna pochodzenia sztucznego lub syntetyczne. Recykling surowców włóknistych ale także dążenia do nadawania nowych funkcjonalności spilśnianym materiałom włóknistym powodują, że ogólna zdolność papierotwórcza surowców stosowanych do produkcji tych materiałów spada. Coraz częściej w ich strukturze pojawiają się również dodatki, które cechują się unikatowymi właściwościami funkcjonalnymi, ale nie posiadają żadnej zdolności papierotwórczej. Konieczne jest wówczas podjęcie działań, które w pewnym stopniu skompensują ogólną utratę zdolności papierotwórczej masy włóknistej. Ogólnie, metody poprawy zdolności papierotwórczej celulozowych surowców włóknistych można podzielić na dwie, podstawowe grupy:

- metody mechaniczne (mielenie),
- metody chemiczne (dodatek pomocniczych środków chemicznych).

4.2.1. Metoda mechaniczna - mielenie celulozowych surowców włóknistych

Mielenie masy celulozowej jest obecnie jedną z najważniejszych operacji jednostkowych w technologii papieru, ponieważ ma największy wpływ na poprawę zdolności papierniczych włókien celulozowych. Odbywa się to poprzez zwiększenie plastyczności i giętkości włókien.

Jak już wspomniano we wcześniejszym rozdziale, plastyczne włókna są w stanie ściśle się do siebie dopasować podczas operacji konsolidacji wstęgi papierniczej. W rezultacie ich ogólna powierzchnia związana jest znacznie większa dzięki czemu rosną także właściwości mechaniczne materiału.

Ogólnie, mielenie masy celulozowej polega na jej mechanicznej obróbce w środowisku wodnym. Pomimo prostej zasady tego procesu, należy on do bardzo skomplikowanych i wciąż nie jest dokładnie poznany. Podczas mielenia, na włókna działają dwie główne siły: siła normalna, która powoduje ściskanie pęczków włókien oraz siła ścinająca wynikająca z przesuwających się względem siebie powierzchni noży w młynie [129, 149].

W efekcie działania tych sił następuje skomplikowana modyfikacja struktury włókien celulozowych. Modyfikacja ta obejmuje szereg zjawisk, takich jak: uszkodzenia powierzchni ściany komórkowej włókien, formowanie się silnie spęczniałej warstewki (mającej postać „żelu”) na ich powierzchni, częściowe usuwanie warstw ściany komórkowej włókien, powstawanie frakcji drobnej z oderwanych elementów fibrylarnych, wzajemne przesunięcia warstw ściany komórkowej, kędzierzawienie włókien, ich skracanie a także częściowe rozpuszczanie się materiału celulozowego i powstawanie fazy koloidalnej [150, 151, 152].

Większość wymienionych zjawisk jest ze sobą powiązanych. W celu usystematyzowania, wszystkie te zjawiska sklasyfikowano w postaci tzw. efektów mielenia [150]. Obecnie można wyróżnić trzy podstawowe efekty mielenia (Tabela 8). Wszystkie podstawowe efekty mielenia są mierzalne, zatem można dzięki nim opisywać proces rozwoju mielonej masy włóknistej w sposób ilościowy.

Tabela 8. Podstawowe efekty mielenia

Podstawowy efekt mielenia	Metoda pomiaru
Fibrylacja zewnętrzna i powstawanie frakcji drobnej	<ul style="list-style-type: none"> ● Smarność, ● Przyrost ilości frakcji drobnej w masie włóknistej ● Przyrost ilości organicznych substancji rozpuszczonych w mielonej masie
Fibrylacja wewnętrzna i pęcznienie włókien celulozowych	<ul style="list-style-type: none"> ● Ilość wody zatrzymanej we włóknach (Water Retention Value - WRV) ● Punkt nasycenia włókien (Fiber Saturation Point - FSP) ● Skędzierzawienie
Skracanie włókien	<ul style="list-style-type: none"> ● Średnia długość włókien

Z punktu widzenia poprawy zdolności papierotwórczej, najważniejszym efektem mielenia jest fibrylacja wewnętrzna. Obejmuje ona zespół zmian zachodzących pod wpływem procesu mielenia w wewnętrznej strukturze włókien, które bezpośrednio wpływają na uplastycznienie włókien i wzrost rzeczywistej zdolności papierotwórczej mielonej masy. Finalne właściwości wytwarzanego papieru są jednak konsekwencją wszystkich zmian, jakie wystąpiły we włóknach celulozowych podczas ich mielenia. Nie wszystkie efekty mielenia są uważane za pozytywne. Dlatego proces mielenia powinien być tak zaprojektowany i prowadzony, aby można było intensyfikować efekty pozytywne i minimalizować występowanie tych niepożądanych (np. skracanie włókien). Trzeba też pamiętać, że każdy rodzaj celulozowej masy włóknistej będzie charakteryzował się różnymi właściwościami początkowymi (długość włókien, WRV, ilość frakcji drobnej) oraz będzie miał różną podatność na mielenie co będzie miało kluczowy wpływ na cały przebieg procesu [53, 67, 145, 153].

4.2.2. Metody chemiczne poprawy właściwości mechanicznych papieru

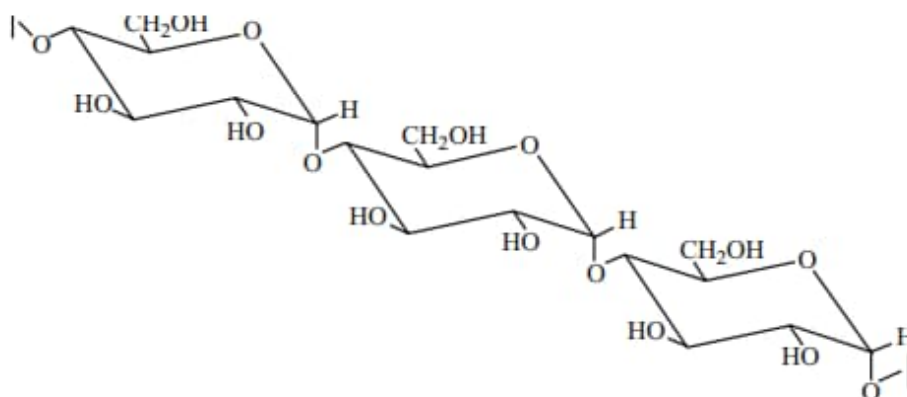
Pomimo wysokiej skuteczności procesu mielenia, jego zastosowanie nie zawsze jest możliwe, często też istnieją pewne ograniczenia, które nie pozwalają na przeprowadzenie mielenia w sposób optymalny, z punktu widzenia poprawy zdolności papierotwórczej surowca włóknistego. Taka sytuacja występuje kiedy stosujemy np. surowce wtórne, gdzie długość włókien jest już na tyle mała, że ich dalsze skracanie nie ma już technologicznego uzasadnienia. Innym przypadkiem jest sytuacja, kiedy musimy „pogodzić” przeciwstawne właściwości papieru np. wymagane wysokie właściwości wytrzymałościowe i jednocześnie wysoką przepuszczalność powietrza papieru. Wiadomo, że proces mielenia znacznie obniża ten ostatni parametr. Wówczas stosuje się chemiczne dodatki wiążące, które poprawiają wytrzymałość mechaniczną papieru. Dodatki zwiększające wytrzymałość na sucho są generalnie rozpuszczalne w wodzie. Są to hydrofilowe polimery, naturalne lub syntetyczne. Najczęstsze dodatki stosowane w przemyśle papierniczym to:

- skrobia,
- gumy roślinne,
- żywice poliakrylamidowe,
- glioksylowane żywice poliakrylamidowe,
- żywice poliwiniloformamidowe/poliwiniloaminowe.

Ze względu na obszerność tej tematyki a także sam temat niniejszej pracy, która dotyczy badań nad wykorzystaniem naturalnej substancji (celulozy) jako środka do poprawy właściwości papieru, w tym opracowaniu zostaną tylko omówione substancje należące do naturalnych środków wzmacniających strukturę papieru.

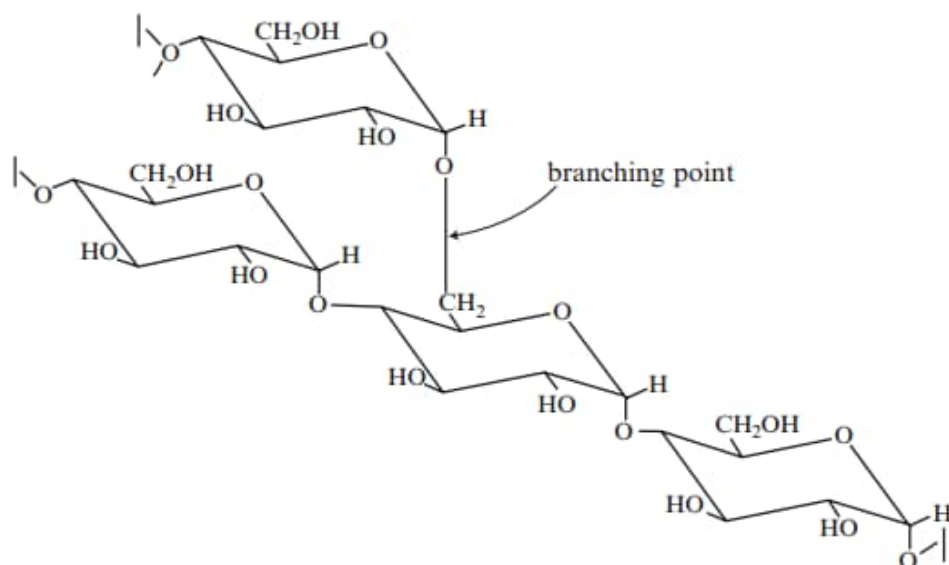
Skrobia

Skrobia jest szeroko stosowanym dodatkiem chemicznym w przemyśle papierniczym. W nowoczesnej produkcji papieru pochodne skrobi są używane na przykład do poprawy wytrzymałości na sucho. Co ważne, jako biopolimer pochodzenia naturalnego, skrobia jest przyjazna dla środowiska. Skrobia jest chemicznie podobna do celulozy. Generalnie, jest to węglowodan roślinny o strukturze łańcuchowej, który składa się z wielu jednostek glukozowych. Głównymi jednostkami składowymi skrobi są amyloza i amylopektyna. Amyloza posiada strukturę nierozgałęzioną zbudowaną z reszt glukozowych połączonych ze sobą atomami tlenu za pomocą wiązań α -1,4-glikozydowych. Amyloza nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, rozpuszcza się natomiast w wodzie gorącej, prawdopodobnie z częściową degradacją (Rys. 33).



Rys. 33. Struktura chemiczna amylozy

Amylopektyna posiada strukturę rozgałęzioną, w której występują dodatkowe wiązania α -1,6-glikozydowe, a ich ilość szacuje się na ok. 4% (Rys. 34). Amylopektyna rozpuszcza się w zimnej wodzie co wymaga jednak wcześniejszego uzyskania silnej dyspersji skrobi, np. przez potraktowanie dimetylosulfotlenkiem. Należy jednak zwrócić uwagę, że taki zabieg należy traktować jako chemiczną modyfikację skrobi.



Rys. 34. Struktura chemiczna amylopektyny

W rzeczywistości wzór chemiczny celulozy i obu składników skrobi jest taki sam, więc można je uznać za izomery. Znaczące powinowactwo między celulozą a skrobią wynika z możliwości powstawania między łańcuchami tych dwóch substancji wiązań wodorowych. Wiązania wodorowe powstają między uwodnionymi powierzchniami włókien i uwodnioną powierzchnią skrobi i to one powodują wzrost ogólnej powierzchni związanej w strukturze papieru.

Skrobia w czystej formie jest substancją białą, nieposiadającą smaku ani zapachu. Jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie i nie posiada właściwości wiążących. Dopiero w sytuacji podgrzania wody, zaczyna wykazywać zdolności wiążące, jej ziarna zaczynają pęcznieć i wskutek wchłaniania wody tracą swą specyficzną strukturę. Tak powstaje roztwór koloidalny, który charakteryzuje się wysoką lepkością. W pewnym punkcie wzrostu temperatury lepkość roztworu osiąga poziom maksymalny – punkt ten zwany jest punktem kleikowania. W skutek intensywnego wchłaniania wody następuje pęcznienie ziaren skrobiowych, zdysocjowanie wiązań pomiędzy grupami wodorotlenowymi i rozdzielenie łańcuchów amylozy i amylopektyny. Dzięki temu wzrasta dostępność grup hydroksylovych do tworzenia wiązań z innymi cząsteczkami, w szczególności z włóknami celulozowymi. Przykładowe warunki kleikowania różnych rodzajów skrobi przedstawiono w Tabeli 9.

Tabela 9. Warunki kleikowania różnych rodzajów skrobi [154]

Skrobia	Początek pęcznienia	Początek kleikowania	Pełne kleikowanie
Ziemniaczana	46	59	62,5
Jęczmienna	37,5	57,5	62,5
Żytnia	45	50	55
Pszenna	50	65	67,5
Kukurydziana	50	55	62,5
Ryżowa	54	59	61

Gumy roślinne

Gumy roślinne to kolejny naturalny polimer używany do wspomaganie wiązania włókien celulozowych podczas produkcji papieru. Jednak ich zastosowanie jest mniej powszechne niż produktów skrobiowych. Chemicznie właściwościami zbliżone do skrobi, gumy roślinne wykazują silne właściwości hydrofilowe. Ich budowa chemiczna również umożliwia tworzenie wiązań wodorowych z powierzchniami włókien. Słaba retencja gum naturalnych, wynikająca z ich niejonowego charakteru, doprowadziła do powstania ich pochodnych z grupami kationowymi przyłączonymi do głównej cząsteczki. Obecność dodatniego ładunku na powierzchni tego polimeru zwiększa jego powinowactwo do ujemnie naładowanych włókien celulozowych. Skutkuje to lepszą retencją i funkcjonalnością polimeru [154].

Aplikacja pomocniczych środków chemicznych poprawiających wytrzymałość papieru

Istnieją dwie główne metody aplikacji substancji wiążących:

- metoda nanoszenia powierzchniowego,
- metoda dodawania do całej objętości surowca włóknistego.

Dodatek zlokalizowany na powierzchni papieru wpływa na zwiększenie, jego sztywności, ma właściwości wygładzające powierzchnię papieru, zwiększa też absorpcję farby drukarskiej, zmniejsza pylenie, zwiększa odporność na zrywanie powierzchni warstwy papieru. Natomiast w niewielkim stopniu poprawia ogólne właściwości wytrzymałościowe. Zaletą tej metody jest niższe zużycie środka chemicznego. Natomiast substancja wiążąca rozprowadzona w objętości papieru ma wpływ na poprawę wiązań pomiędzy włóknami, zmniejsza nieprzeźroczystość a także zmniejsza odporność na zrywanie powierzchni warstwy papieru. Ekonomiczną wadą tego rozwiązania jest większe zużycie środka wiążącego.

5. Współczesne tendencje w wytwarzaniu materiałów papierowych i kompozytów na bazie włókien celulozowych - naturalnych oraz sztucznych

Wzrastająca świadomość ekologiczna społeczeństwa oraz zwiększające się problemy z utylizacją odpadów produktów ropopochodnych skłania cały świat i wszystkie sektory gospodarki oraz świata nauki do poszukiwania / tworzenia nowych materiałów na bazie naturalnych powszechnie dostępnych surowców. Dlatego też od wielu lat trwają prace nad wykorzystaniem materiałów kompozytowych, w których wzmocnieniem stanowią włókna oraz polimery pochodzenia naturalnego. Próbowano również wykorzystywać polimery pochodzenia naturalnego jako osnowę jednak koszt otrzymywania takich kompozytów w znacznym stopniu był za wysoki. Dlatego też w badaniach naukowych oraz przemyśle skupiono się na stosowaniu włókien naturalnych jako wzmocnienia kompozytów [41].

Stosowanie włókien naturalnych jako wzmocnienia kompozytów zdobyły dużą popularność w przemyśle motoryzacyjnym. Kompozyty te są wykorzystywane do produkcji niekonstrukcyjnych materiałów, jako osłony, panele drzwiowe, dachy samochodów, Rys. 35 [155, 156].

Wykorzystywanie włókien naturalnych w kompozytach konstrukcyjnych staje się coraz bardziej popularne również w budownictwie np. panele konstrukcyjne i belki wielowarstwowe w konstrukcji dachów [47].

Biorąc pod uwagę coraz wyższe standardy wydajności materiałów kompozytowych pod względem trwałości, konserwacji i opłacalności stosowanie włókien naturalnych jako wzmocnienia w tych kompozytach stanowi duży potencjał i ma kluczowe znaczenie w dążeniu do osiągnięcia zrównoważonego rozwoju.

Ze względu na swoją niską gęstość właściwą oraz budowę komórkową, włókna naturalne posiadają właściwości izolacji akustycznej i termicznej oraz wykazują wiele korzystnych właściwości w porównaniu z powszechnie stosowanymi włóknami szklanymi lub wełną mineralną.

Obecnie kompozyty z włókien naturalnych są wykorzystywane nie tylko w zastosowaniach konstrukcyjnych np. w sektorze motoryzacyjnym, ale także w innych dziedzinach (Rys. 35 i 36).



Rys. 35. Wykorzystanie włókien pochodzenia naturalnego w przemyśle motoryzacyjnym[157]



Rys. 36. Wykorzystanie włókien naturalnych w kompozytach [157]

Pomimo coraz powszechniejszego wykorzystania włókien naturalnych w różnego rodzaju materiałach kompozytowych, świat staje przed innym wyzwaniem. Tym wyzwaniem jest wzrastająca liczba odpadów, w tym także tekstylnych. Dlatego też w ostatnim czasie duży nacisk kładzie się na poszukiwania możliwości zagospodarowania tych odpadów i ich ponownego użycia. Wciąż jednak dużym problemem jest znalezienie ekonomicznie opłacalnego oraz przyjaznego środowisku sposobu odzyskiwania tych włókien w formie nadającej się do ponownego wykorzystania a następnie samego ich przetwarzania.

Ogólnie, odpady włókiennicze można podzielić na trzy typy:

- I. Przed-konsumenckie powstające podczas przetwarzania włókien, produkcji przędzy, tkanin, dzianin lub docelowej odzieży, odpady te uważane są za odpady tzw. czyste.

- II. Po-konsumencka odzież, która nie jest już używana przez „pierwszego właściciela” ale nadaje się jeszcze do noszenia bądź użytkowania, jest to tak zwana odzież używana która przeważnie jest wysyłana do krajów trzeciego świata.
- III. Odpady przemysłowe stanowiące tak zwane odpady komercyjne z przemysłu jak dywany, zasłony, odzież maszynowa, są to odpady tzn. „brudne” kierowane głównie do spalania albo na wysypiska.

Jednakże starając się sprostać zwiększającym się ilością odpadów tekstylnych pojawia się coraz więcej prac na temat technologii oraz możliwości ich ponownego wykorzystania. Obecnie technologie odzyskiwania włókien można podzielić na trzy rodzaje: termiczną, materiałową i chemiczną. Technologia recyklingu termicznego polega na pozyskiwaniu energii cieplnej bądź elektrycznej w procesie spalania odpadów. Natomiast technologia recyklingu materiałowego polega na odzyskaniu polimerów a chemiczna na odzyskiwaniu monomerów poprzez rozkład polimerów [158, 159, 160, 161].

Mając na uwadze rozwój w tej dziedzinie oraz chęć poszerzania wiedzy i możliwości recyklingu odpadów włókienniczych w literaturze można odnaleźć szereg publikacji na ten temat. Przykładem ponownego wykorzystania odpadów włókienniczych są chociażby badania nad możliwością wykorzystania odpadu włókienniczego jakim jest tzw. „blue jeans”. Odzyskane włókna były zastosowane jako wzmocnienie w polimero-betonie w żywicy poliestrowej z dodatkiem kruszywa marmurowego [162]. Ponadto pojawiły się również badania nad ponownym wykorzystaniem włókien bawełnianych do produkcji bioetanolu poprzez zastosowanie metody hydrolizy enzymatycznej i fermentacji [163, 164]. W procesie tym z powodzeniem mogą być wykorzystywane odpady powstające podczas procesu wytwarzania tkanin bawełnianych jak i zużyta odzież [165]. Jednak należy pamiętać że sam proces recyklingu odpadów włókienniczych powinien być jak najbardziej przyjazny środowisku.

6. Podsumowanie

Wzrastająca świadomość społeczeństw związana z coraz bardziej palącą koniecznością ochrony środowiska, oszczędzaniem zasobów nieodnawialnych a także względy ekonomiczne oraz, wynikające z rozwoju nauki, techniki i technologii, poszukiwania nowych rodzajów materiałów powodują rosnące zainteresowanie surowcami biodegradowalnymi pochodzenia naturalnego. Drugim, niezwykle ważnym problemem jest zanieczyszczenie środowiska związane z wciąż niedostatecznym wykorzystaniem odpadów (recyklingiem). Negatywny wpływ stosowania włókien z polimerów syntetycznych ma bardzo dalekosiężne konsekwencje. Przede wszystkim, włókna tego typu są w większości wykorzystywane przez przemysł tekstylny. Około 35% światowej emisji zanieczyszczeń plastikowych pochodzi właśnie z przemysłu tekstylnego. Samo pranie materiałów odzieżowych zawierających włókna

z polimerów syntetycznych skutkuje co roku uwolnieniem do mórz i oceanów ok. 0,5 mln ton mikrowłókien, które są potem pochłaniane przez organizmy żywe. Szacuje się, że przemysł tekstylny odpowiada za ok. 10% całkowitej emisji gazów cieplarnianych. Jest to więcej, niż emituje łącznie światowy transport lotniczy i morski. Oczywistym jest zatem, że poszukiwanie metod ponownego wykorzystania takich włókien stanowi ważne wyzwanie dla całego świata [166].

Sytuacja ta stanowiła inspirację do podjęcia niniejszej pracy badawczej. Należy podkreślić, że jest to praca interdyscyplinarna, która wykorzystuje materiały i techniki badawcze z zakresu włókiennictwa oraz papiernictwa. W pracy podjęto próbę oceny możliwości zagospodarowania wybranych rodzajów odpadowych włókien oraz - po raz pierwszy - zastosowano roztwór celulozy rozpuszczonej w NMMO, stosowanej dotychczas do produkcji włókien Lyocell, jako substancji powlekającej - powłokotwórczej, zwiększającej właściwości mechaniczne kompozytów włóknistych. Naturalnym wydawało się, że podłożem do powlekania powinien być materiał o podobnych właściwościach chemicznych. Takim materiałem jest papier. W szczególności interesujące było pytanie, czy powłoka taka może stanowić rodzaj substancji poprawiającej właściwości wytrzymałościowe papieru, którego struktura została zmodyfikowana poprzez dodatek włókien sztucznych. Przewidywane, duże możliwości dalszej modyfikacji takiego kompozytu pozwoliły przewidywać, że mógłby on znaleźć w przyszłości zastosowanie nie tylko jako obiekt badań laboratoryjnych. Uzyskane wyniki przedstawiono w kolejnych rozdziałach.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Cel i hipoteza pracy

Cel pracy:

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości wytworzenia płaskich kompozytów włóknistych na bazie naturalnych włókien celulozowych stosowanych w papiernictwie oraz włókien stosowanych w przemyśle włókienniczym (naturalnych, sztucznych i syntetycznych) wzmacnianych powłoką z celulozy regenerowanej z N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO).

Hipoteza pracy:

Możliwe jest wytworzenie płaskich kompozytów włóknistych, które na skutek nałożenia na ich powierzchnię powłoki z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO będą charakteryzowały się zwiększonymi właściwościami wytrzymałościowymi i barierowymi.

2. Zastosowane materiały i ich charakterystyka

2.1. Roztwór wykorzystywany do powlekania papieru

2.1.1. Masa celulozowa wykorzystywana do roztworu

Do wytworzenia roztworu wykorzystana została masa celulozowa bukowa bielona typu Kraft o następujących właściwościach:

- α -celuloza: 92,3%,
- stopień polimeryzacji: 655.

2.1.2. Rozpuszczalnik celulozy

Jako rozpuszczalnik celulozy wykorzystano 50% wodny roztwór N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO) firmy HUNTSMA o następujących parametrach:

- przezroczysty bursztynowy płyn, wolny od zawiesin,
- przewodnictwo: max. 200 $\mu\text{s}/\text{cm}$,
- zawartość NMM (N-metylomorfoliny): max. 1,0% wag.,
- zawartość NMMO: 49-51% wag.,
- zawartość amin: max. 0,5%,
- temperatura zamarzania: -20°C ,
- gęstość względna (20°C): 1 g/cm^3 ,

- lepkość (20°C): 7 cP.

2.2. Papiernicza masa włóknista wykorzystana do otrzymania arkuszy bazowych (papieru) oraz kompozytów

Masą wykorzystywaną do otrzymywania bazowych arkusików oraz kompozytów włóknistych była masa sosnowa bielona typu Kraft (SaBl) o następujących parametrach początkowych:

- wilgotność: 93,78%
- α -celuloza: 86,6%
- stopień polimeryzacji (DP): 1081
- smarność Schoppera-Rieglera: 12° SR

2.3. Włókna odpadowe oraz Lyocell wykorzystane do tworzenia kompozytów

Cechą charakterystyczną włókien odpadowych jest ich duża niejednorodność i brak jednoznacznej metodyki oznaczania ich właściwości. W wielu przypadkach nie jest możliwe wykonanie pomiarów ze względu na stan włókien – ich wzajemne splątanie, różną długość itp. w niniejszej pracy podjęto próbę opisanie wykorzystywanych włókien odpadowych poprzez określenie ich wyglądu mikroskopowego, pochodzenia, grubości, średniej długości oraz zróżnicowania długości.

2.3.1. Włókna naturalne

W badaniach wykorzystano włókna bawełny oraz kokosu będące przemysłowymi odpadami w procesie wytwarzania odpowiednio tkanin bawełnianych oraz materaców. Włókna pozyskano z krajowych zakładów przemysłowych.

Należy podkreślić, że w niniejszej pracy mianem włókien naturalnych określano użyte w badaniach roślinne włókna celulozowe.

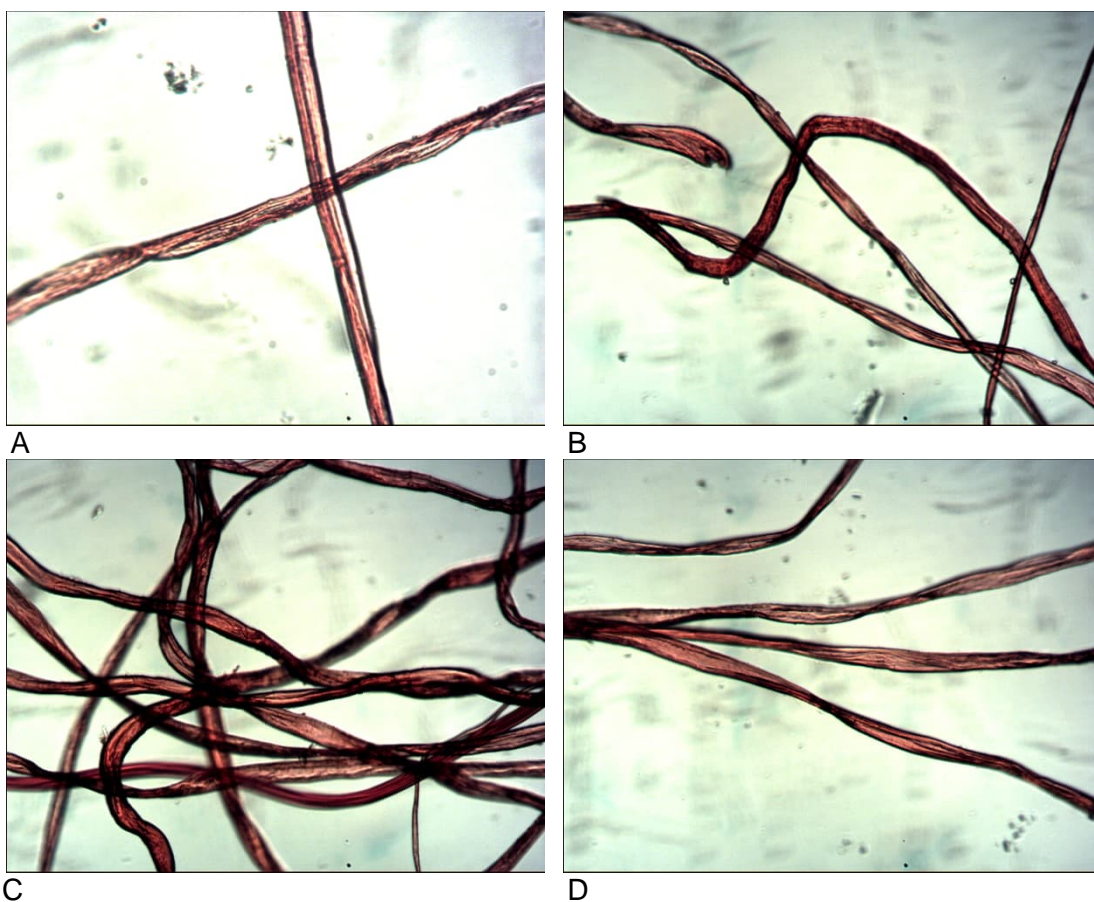
Włókna bawełniane:

- Średnia grubość włókien: 13,8 μm
- Średnia długość włókien: 5,5 mm
- Zróżnicowanie długości włókien: 4-8 mm



Rys. 37. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien bawełnianych wykorzystywanych w niniejszych badaniach

Poniżej na Rys. 38 zostały przedstawione zdjęcia mikroskopowe włókien bawełnianych.



Rys. 38. A, B, C, D - zdjęcia włókien bawełnianych wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 125x)

Włókna kokosowe

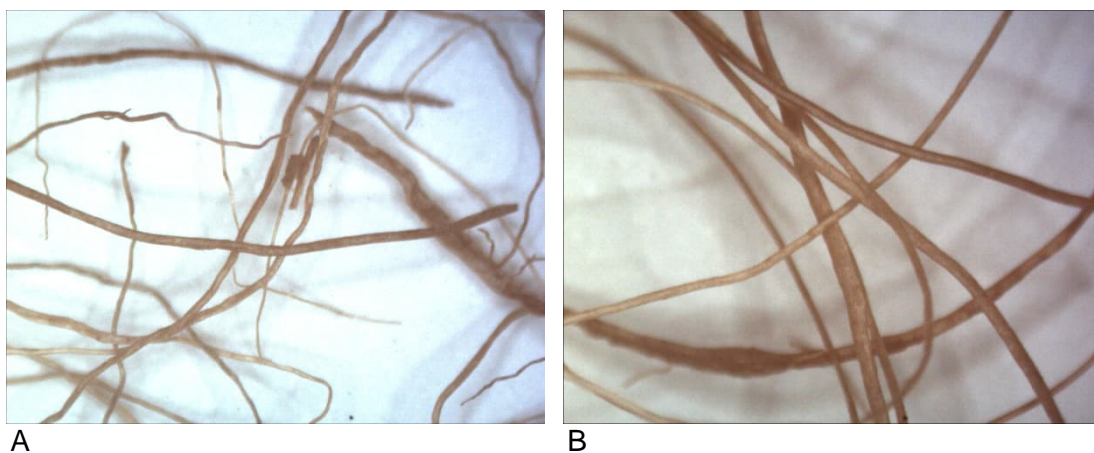
Włókna kokosowe uzyskuje się z włóknistej warstwy otaczającej orzech kokosowy. W praktyce, najczęściej odbywa się to poprzez długotrwałe moczenie skorup orzechów a następnie mechanicznego oddzielenie włókien, czesania i ostatecznie ich suszenie.

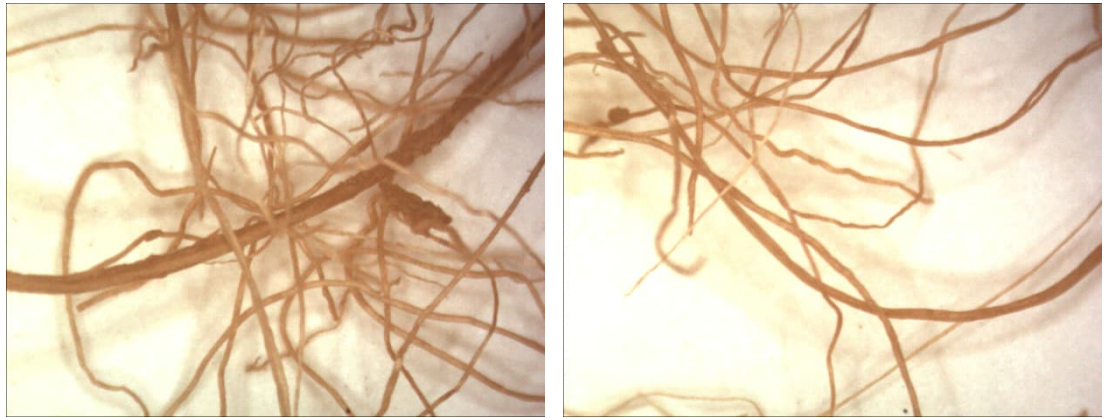
- Średnia grubość włókien: 68,8 μm
- Średnia długość włókien: 81 mm
- Zróżnicowanie długości włókien: 23-168 mm



Rys. 39. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien kokosowych wykorzystywanych w niniejszych badaniach

Poniżej na Rys. 40 zostały przedstawione zdjęcia mikroskopowe włókien kokosowych.





C

D

Rys. 40. A, B, C, D- zdjęcia włókien kokosu wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 100x)

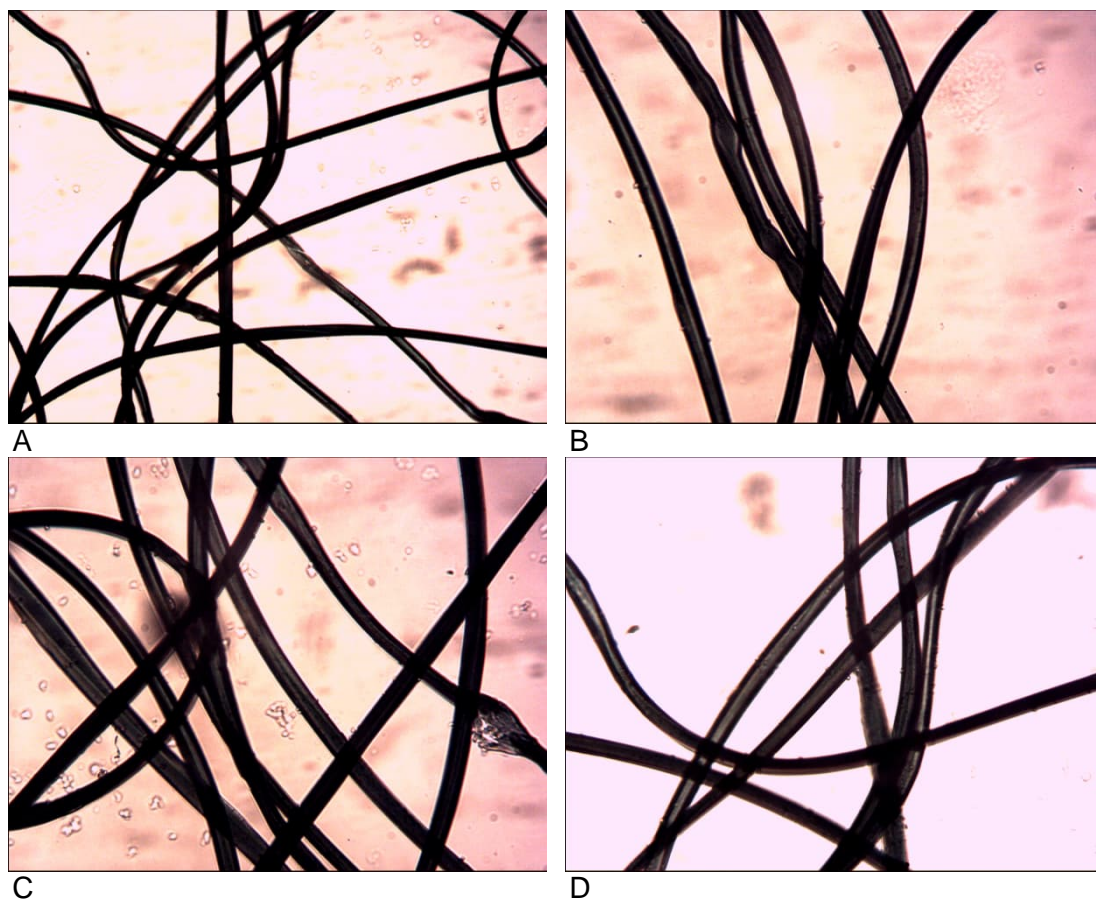
2.3.2. Włókna syntetyczne

Do badań wykorzystano włókna poliestrowe pozyskane z krajowego zakładu produkcyjnego. Włókna te charakteryzowały się następującymi parametrami:

- Średnia grubość włókien: 11,3 μm
- Średnia długość włókien: 6 mm
- Zróżnicowanie długości włókien: 4-8 mm



Rys. 41. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien poliestrowych wykorzystywanych w niniejszych badaniach

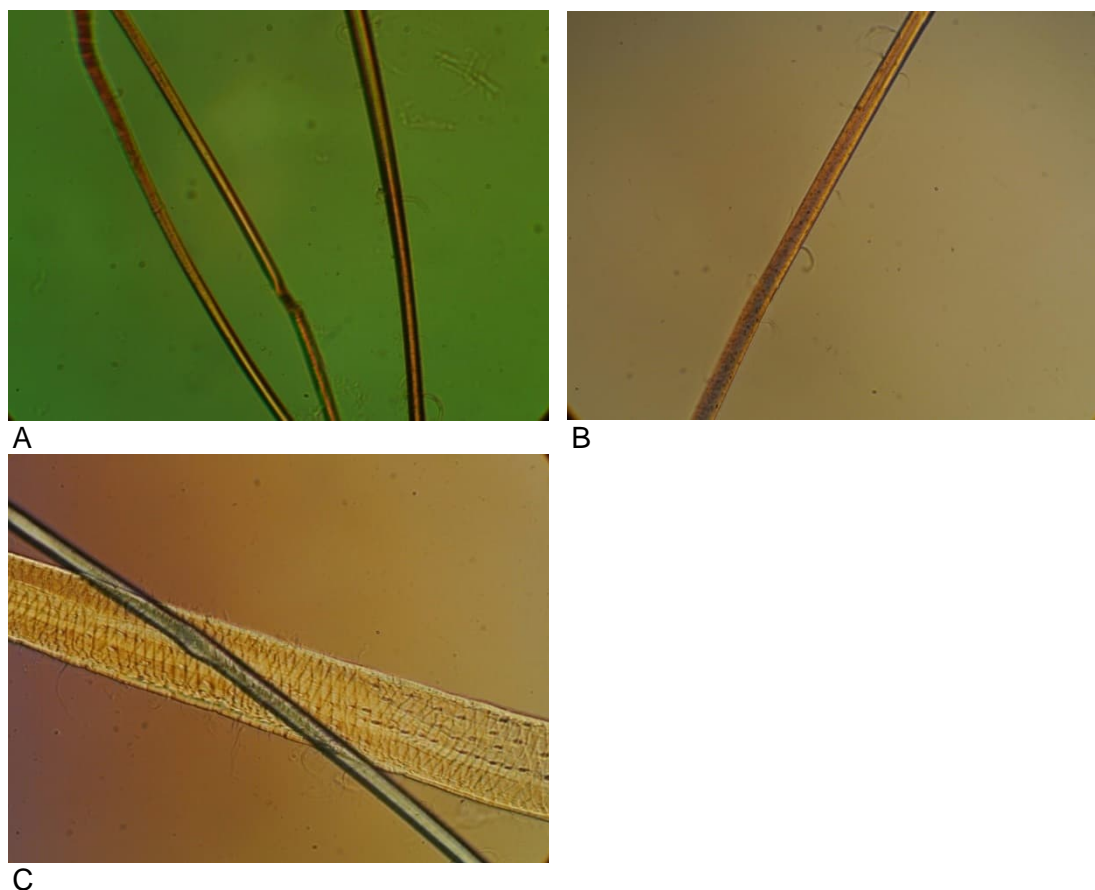


Rys. 42. A, B, C, D - zdjęcia włókien poliestru wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 125x)

2.3.3. Włókna Lyocell

W badaniach wykorzystano włókna typu Lyocell wytworzone w warunkach laboratoryjnych w Katedrze Inżynierii Mechanicznej Informatyki Technicznej i Chemii Materiałów Polimerowych Wydziału Technologii Materiałowych i Wzornictwa Tekstyliów Politechniki Łódzkiej. Charakteryzowały się one następującymi właściwościami:

- masa liniowa: 1,7 dtex
- średnia długość: 4 mm
- średnia grubość: 11 μm



Rys. 43. A, B - włókna Lyocell (1,7 dtex), C - włókno Lyocell w porównaniu do naturalnego włókna celulozowego, sosnowego. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 250x)

3. Metodyka badań

3.1. Wytwarzanie laboratoryjnych próbek papieru i kompozytów na bazie papieru

Zgodnie z definicją podawaną przez Encyklopedię PWN [167], kompozyt to „materiał utworzony z co najmniej 2 komponentów o różnych właściwościach w taki sposób, że ma właściwości lepsze i/lub właściwości nowe (dodatkowe) w stosunku do komponentów wziętych osobno lub wynikających z prostego sumowania ich właściwości”. W związku z powyższym, w niniejszej pracy przyjęto, że materiał wytworzony tylko z masy (pulpy) papierniczej zawierającej odpowiednio przygotowane, naturalne włókna celulozowe będzie nazywany „papierem”. Natomiast materiały wytworzone z masy (pulpy) papierniczej z dodatkiem innych włókien (odpadowych z przemysłu włókienniczego bądź wytworzonych laboratoryjnie włókien Lyocell) a także papier z naniesioną powłoką z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO będą nazywane „kompozytami”.

Wytwarzanie papieru

Laboratoryjne próbki papieru na bazie naturalnych włókien celulozowych zostały wykonane przy użyciu aparatu Rapid-Köthen zgodnie z normą PN-EN ISO 5269-2:2007. Gramatura otrzymanych arkuszy wynosiła 70 g/m².

Kompozyty zawierające włókna Lyocell

W ramach tego punktu badań zastosowano następujące ilości dodatku włókien Lyocell:

- Papiery zawierające 10% włókien Lyocell w stosunku do bezwzględnie suchej (b.s.) masy SaBl
- Papiery zawierające 20% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl
- Papiery zawierające 40% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl
- Papiery zawierające 50% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl

Powyższe mieszanki były wspólnie mielone do około 30°SR. Dodatkowo wykonano kompozyt z mieszanki: 50% włókien naturalnych celulozowych mielonych do 20°SR i 50% włókien celulozowych sztucznych Lyocell.

Mielenie włókien naturalnych celulozowych jak i mieszanki włókien naturalnych celulozowych z włóknami sztucznymi Lyocell odbywało się w młynku PFI zgodnie z normą PN-EN ISO 5264-2:2011/TAPPI T 248 a następnie z tak przygotowanej masy były wykonywane arkusze o gramaturze 70 g/m² na aparacie Rapid-Köthen zgodnie z normą PN-EN ISO 5269-2:2007.

Kompozyty zawierające pozostałe włókna odpadowe

Kompozyty zawierające włókna odpadowe: kokosu, bawełny i poliestru wykonano dodając do masy celulozowej SaBl następujące ich ilości:

- 5% włókien odpadowych w stosunku do b.s. masy
- 10% włókien odpadowych w stosunku do b.s. masy
- 30% włókien odpadowych w stosunku do b.s. masy
- 50% włókien odpadowych w stosunku do b.s. masy

Z wszystkich wyżej wymienionych wariantów zostały wytworzone arkusze o gramaturze 70 g/m² przy użyciu aparatu Rapid-Köthen zgodnie z normą PN-EN ISO 5269-2:2007.

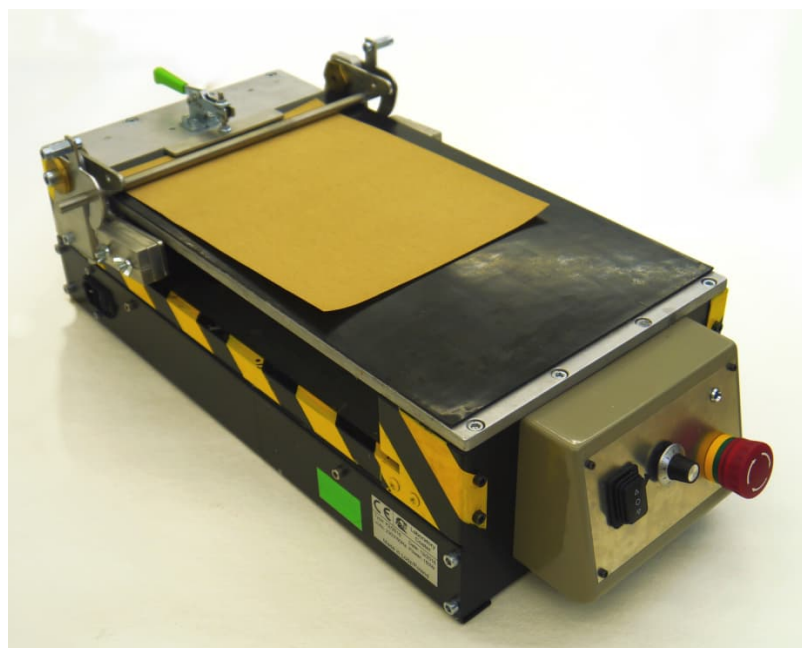
3.2. Otrzymywanie roztworu do powlekania i powlekanie kompozytów

Otrzymywanie roztworu z regenerowanej celulozy

Roztwór został przygotowany w gniotowniku typu MKD 0.6-H60 firmy IKA VISC, w którym to celuloza była dodana do 50% wodnego roztworu NMMO. Mieszanina ta była podgrzewana do temperatury 95°C pod niskim ciśnieniem (ok.6,7 kPa) a nadmiar wody był odprowadzany przez system. W zależności od potrzeb zawartość celulozy wynosiła: 2, 3 lub 4%.

Powlekanie kompozytów

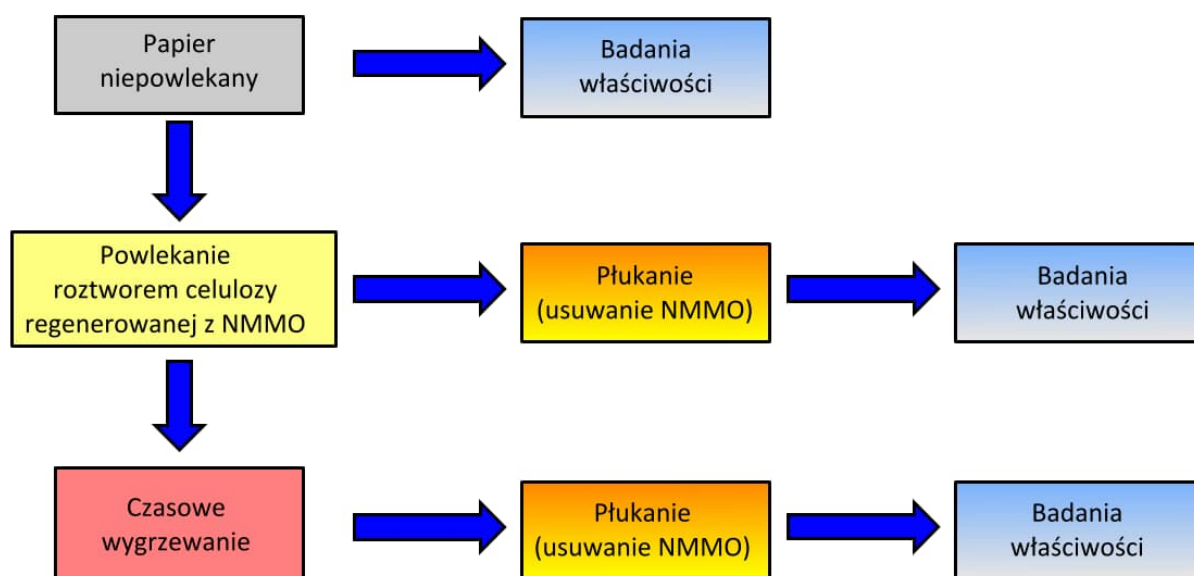
Otrzymane arkusze papieru zarówno zawierające same włókna celulozowe jak i dodatek włókien odpadowych były powlekane przy użyciu automatycznej powlekarzki „Control Coater” IPP/TUL, Poland przy prędkości 16 cm/s i przy użyciu standardowego pręta Mayera nr 3, który pozwalał na uzyskanie mokrej powłoki o grubości 7,6 μm natomiast po wypłukaniu rozpuszczalnika i wysuszeniu jej grubość wynosiła ok. 0.8 μm . Wyjątek stanowią badania z punktu 5.2.5. w których to został zbadany wpływ grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera. Standardowe parametry prętów Mayera zamieszczono w Tabeli 10. Roztwór powlekający przed naniesieniem na kompozyt był ogrzewany w łaźni wodnej w temperaturze $80\pm 2^\circ\text{C}$. Utrwalenie powłoki następowało poprzez wypłukiwanie NMMO w kąpeli wodnej o temperaturze $37\pm 2^\circ\text{C}$ w czasie 2 minut a następnie wysuszeniu tak powstałego kompozytu w suszarce KBC-32 WAMED Poland w temperaturze $80\pm 2^\circ\text{C}$.



Rys. 44. Widok urządzenia powlekającego „Control Coater” używanego podczas badań

W badaniach zastosowano dwie metody utrwalania powłoki. Pierwsza polegała na niezwłocznym wypłukaniu rozpuszczalnika w kąpeli wodnej i wysuszeniu kompozytu z powłoką celulozową. Druga metoda polegała na wydłużeniu czasu kontaktu roztworu powlekającego z podłożem poprzez dodatkowe wygrzewanie naniesionej powłoki w określonym czasie (dla większości otrzymanych kompozytów wynosił on 10 min) w temperaturze $80\pm 2^{\circ}\text{C}$ a następnie wypłukaniu rozpuszczalnika w kąpeli wodnej i wysuszeniu. Dzięki operacji wygrzewania roztwór miał czas na wniknięcie w strukturę podłoża co znacząco wpływało na właściwości końcowe materiału.

Metodyka i warianty modyfikacji podłoża drogą powlekania zostały przedstawione na Rys. 45.



Rys. 45. Metodyka wytwarzania i badań powłok celulozowych na materiałach papierowych

Dla kompozytów zawierających włókna odpadowe (kokosowe, bawełniane, poliestrowe) zastosowano obydwie metody utrwalania powłoki z regenerowanej celulozy.

Wykorzystywane pręty były zgodne z Tabelą nr 10. Tabela ta jest standardowo dostarczana przez producenta prętów Mayera (Testing Machines Inc. USA).

Tabela 10. Zestawienie uzyskiwanych grubości powłok w odniesieniu do rodzaju pręta Mayera

Rozmiar pręta	Średnica pręta, cal	Grubość mokrej powłoki, mil	Grubość mokrej powłoki, μm
#0	-	0,00	0,0
#2	0,0025	0,25	6,4
#3	0,003	0,30	7,6
#4	0,004	0,40	10,2
#5	0,005	0,50	12,7
#6	0,006	0,60	15,2
#7	0,007	0,70	17,8
#8	0,008	0,80	20,3
#9	0,009	0,90	22,9
#10	0,010	1,00	25,4
#11	0,011	1,10	27,9
#12	0,012	1,20	30,5
#13	0,013	1,30	33,0
#14	0,014	1,40	35,6
#15	0,015	1,50	38,1
#16	0,016	1,60	40,6
#17	0,017	1,70	43,2
#18	0,018	1,80	45,7
#19	0,019	1,90	48,3
#20	0,020	2,00	50,8
#22	0,022	2,20	55,9
#24	0,024	2,40	61,0
#26	0,026	2,60	66,0
#28	0,028	2,80	71,1
#30	0,030	3,00	76,2
#32	0,032	3,20	81,3
#34	0,034	3,40	86,4
#36	0,036	3,60	91,4

Wyrzewanie powłok

Do wyrzewania zastosowano laboratoryjną komorę badań cieplnych KBC-32W produkcji WAMED (Polska). Temperatura wyrzewania wynosiła $80\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Wypłukiwanie NMMO z powłoki

W celu wypłukania z naniesionej powłoki rozpuszczalnika (NMMO) kompozyty były przenoszone do kąpielii wodnej o objętości 5 dm^3 i temperaturze 37°C . Ilość wody wykorzystywanej do płukania była tak dobrana, aby stosunek rozpuszczalnika do wody płuczącej wynosił 1: 21 600. Szczegółowy opis opracowania metodyki wypłukiwania NMMO z powłoki zawarto w rozdziale 5.2.1.

Oznaczenie lepkości roztworu powlekającego

Pomiary lepkości wykonano przy użyciu reometru Brookfielda (Programmable DV - III + Brookfield Rheometer v. 5.0). Pomiary wykonywano przy użyciu wrzeciona RV6 i przy prędkości obrotowej równej 100 obr/min. Aparat był wyposażony w termometr, który pozwalał na ciągłą i automatyczną rejestrację temperatury badanego roztworu. Górna, graniczna wartość pomiaru w tym urządzeniu wynosiła 11000 mPa·s.

4. Zastosowane metody badawcze

Podczas wykonywania prac eksperymentalnych badano następujące właściwości wytwarzanych materiałów:

- strukturalne,
- wytrzymałościowe,
- hydrofobowe,
- drukowe.

W celu dokładnego przeanalizowania struktury wytwarzanych materiałów wykorzystano również analizę mikroskopową (mikroskop optyczny i SEM).

4.1. SEM

Ocena mikrostruktury wytworzonych kompozytów została wykonana przy użyciu Skaningowego Mikroskopu Elektronowego (SEM) typu VEGA3-SBU. Próbki były napyłane złotem i palladem za pomocą napyłarki SC7620.

4.2. Mikroskop optyczny

Obserwacje włókien stosowanych w badaniach wykonywano przy użyciu mikroskopu optycznego BIOLAR 2308 (PZO, Polska) w świetle przechodzącym, z nasadką okularową dwuoczną, wyposażonego w przystawkę interferencyjno-polaryzacyjną pozwalającą na rejestrację subtelnych niejednorodności obserwowanego materiału. Stosowano zakres powiększeń w zakresie 125-250x. Mikroskop posiadał tor wizyjny, w którym do rejestracji obrazów zastosowano aparat fotograficzny Panasonic LUMIX G3. Pomiary długości i grubości włókien wykonywano przy użyciu oprogramowania do analizy obrazu ClemexVison Lite firmy Clemex Technologies Inc. (Kanada).

4.3. Oznaczenie właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych kompozytów

Wszystkie wykonane w ramach niniejszej pracy doktorskiej płaskie kompozyty włókniste były początkowo klimatyzowane zgodnie z normą PN-EN ISO 20187:2000. W celu oznaczenia właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych zostały przeprowadzone następujące oznaczenia zgodnie z obowiązującymi normami ISO:

- grubość i gęstość pozorna - ISO 534:2005,
- przepuszczalność powietrza - ISO 5636-3:1992,
- szorstkość - ISO 8791-2:1990,

- samozerwalność i rozciągliwość - ISO 1924-2:2008,
- opór przedarcia - ISO 1974:1990,
- liczba podwójnych zgięć - ISO 5626:1993,
- przepuklenie - ISO 2758:2001.

4.4. Badanie kąta zwilżania

Badanie kąta zwilżania wykonano przy użyciu goniometru typu PG-X zgodnie z normą TAPPI T 458. Cieczą była woda destylowana (przewodność < 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Objętość kropli wody wynosiła 4 μl .

4.5. Pomiar średniej długości włókien

Średnią długość włókien zmierzono przy użyciu aparatu Kajaani FS-200 (Valmet, Finlandia).

Podane wyniki są średnią geometryczną długością włókien.

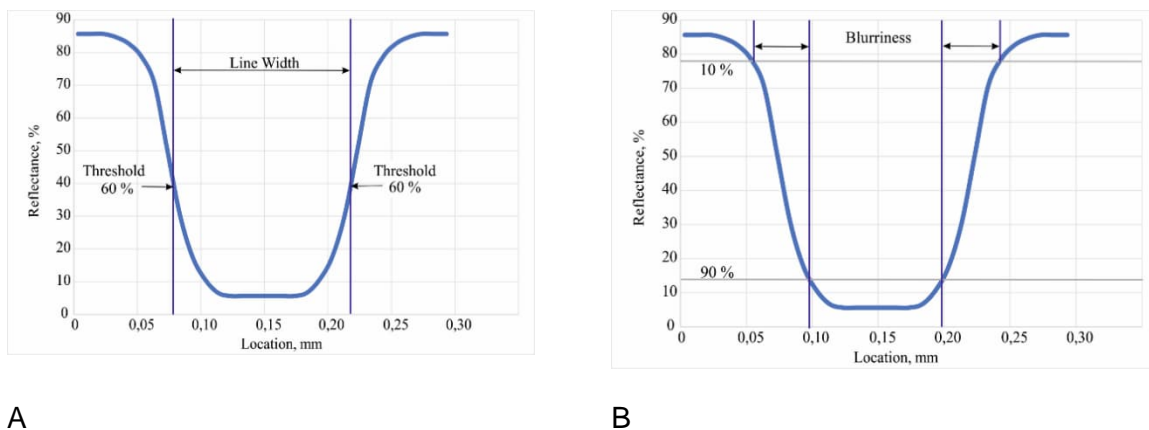
4.6. Badania właściwości drukowych

Badanie parametrów jakościowych nadruku

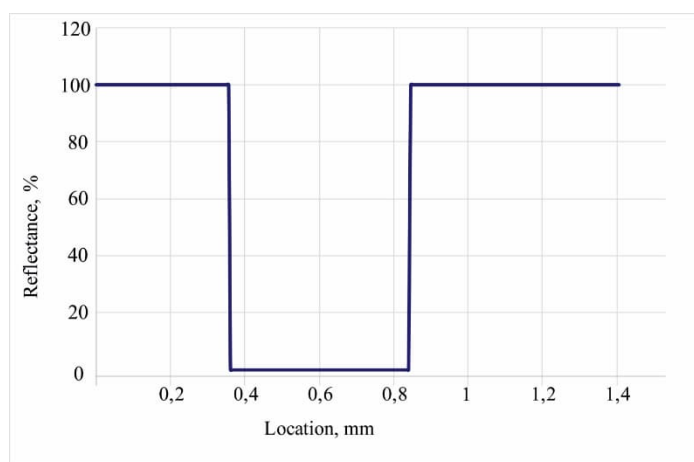
Pomiar podstawowych parametrów jakościowych linii odbył się za pomocą urządzenia Personal IAS firmy QEA Inc., Acton, MA, USA. Urządzenie posiada opcje pomiaru parametrów linii zgodnie z normą ISO/IEC 13360:2001. Zasada pomiaru polega na tym, że urządzenie wyposażone w kamerę wykonuje cyfrowe zdjęcie fragmentu linii (z dokładnością 1 piksel=5 μm) a oprogramowanie generuje profil testowanej linii. Na podstawie profilu definiowane

są takie parametry jakości odwzorowania linii jak: szerokość (Width (W)), rozmycie (Bluriness (B)) i strzępiastość (Raggedness (R)).

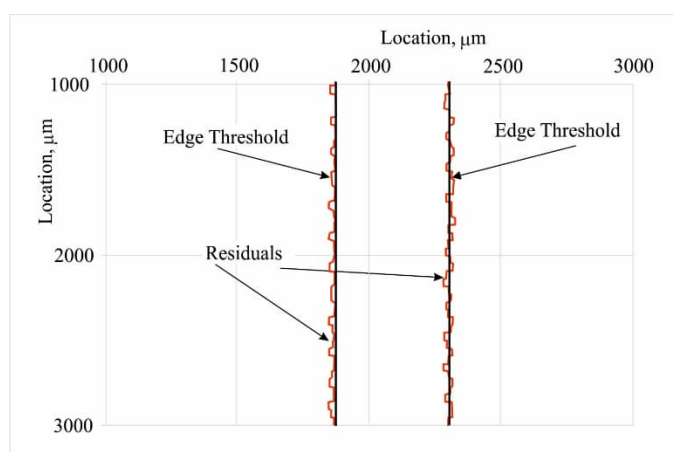
Rozmycie linii (B, μm) - jest to parametr określający szerokość strefy przejścia współczynnika odbicia światła od R_{max} do R_{min} (od papieru do nadruku linii). Linia idealna nie ma rozmycia, jest idealnie ostra (Rys. 47). Rzeczywista linia posiada łagodne przejście od R_{max} do R_{min} . Rozmycie linii jest zdefiniowane jako odległość między progami 10% oraz 90% dla każdej krawędzi linii (lewej i prawej) (Rys. 46 B).



Rys. 46. Profil linii i badane parametry linii: A – szerokość, B – rozmycie [168]



Rys. 47. Przykład profilu linii bez rozmycia [Badania własne]



Rys. 48. Zasada pomiaru strzępiastości [168]

Strzępiastość linii (R , μm) - charakteryzuje nierówności krawędzi linii (Rys. 48). Do określenia tego parametru używa się 60% próg współczynnika odbicia światła.

Strzępiastość jest zdefiniowana jako odchylenie standardowe pozostałości obrazu linii poza 60% progim współczynnika odbicia linii zgodnie z normą.

Oznaczanie gęstości optycznej

Gęstość optyczna jest miarą intensywności nadruku. Jest to wynik pomiaru w densytometrii, jednej z najbardziej rozpowszechnionych metod pomiarowych w procesach reprodukcji i drukowania. Gęstość optyczna (D) jest logarytmem stosunku absorpcji światła przez tło podłoża drukowego (zwykle bieli) do absorpcji światła nadrukowanej warstwy farby na tym podłożu. Wartość gęstości optycznej barwy nadruku (apli) oblicza się według wzoru:

$$D = \lg \left(\frac{1}{R} \right)$$

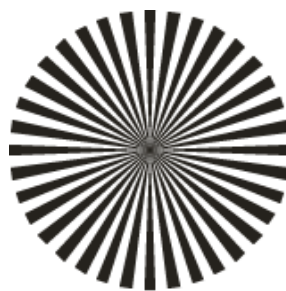
gdzie: R – współczynnik odbicia światła: $R = \Phi_R / \Phi_o$; Φ_o – strumień światła padający na odbitkę; Φ_R - strumień światła odbity od odbitki.

Oznaczenia gęstości optycznej wykonano zgodnie z normą ISO 5-3:2009 i ISO 5-4:2009 z użyciem spektrofotometru X-Rite eXact Advanced. Pomiar odbył się zgodnie z następującymi ustawieniami: Status E, średnica szczeliny pomiarowej - 2 mm, geometria pomiaru 45°/0° (oświetlenie pierścieniowe).

Oznaczanie rozdzielczości nadruku (na podstawie Gwiazdy Siemens)

Rozdzielczość jest miarą zdolności systemu drukującego lub podłoża zadrukowywanego do drukowania/odwzorowania drobnych detali takich jak: najmniejsza linia, najmniejszy punkt, najmniejsza czcionka lub liczbę linii na jednostkę długości. W przypadku podłoży papierowych na rozdzielczość będą miały wpływ takie parametry podłoża jak chłonność i gładkość powierzchni. Do określenia rozdzielczości często jest wykorzystany test zawierający obraz gwiazdy Siemens (Rys. 49). Test ten składa się z linii zbieżających się do środka. Im mniejsze kółko w postaci złanej plamy farby w środku gwiazdy na odbitkach, tym większa rozdzielczość nadruku.

Przy zastosowaniu testu Gwiazda Siemens do określenia rozdzielczości druków oznacza się średnicę pola w środku testu, które wyznacza granicę pomiędzy obszarem linii pozlewanych oraz dobrze widocznymi odrębnymi liniami (ponad połowa linii powinna być dobrze wydrukowana). Następnie za pomocą wzoru oblicza się rzeczywistą rozdzielczość wydruku (par linii/cal).



Rys. 49. Test Gwiazda Siemens

Wzór określający rzeczywistą rozdzielczość uzyskanego nadruku:

$$R = \frac{\text{liczba par linii}}{\pi d}$$

gdzie:

R - rozdzielczość nadruku, par linii na cal

d - średnica pola pomiarowego, cal

Gwiazda Simensa na wykonanych wydrukach zawierała 72 pary linii.

Do określenia średnicy pola pozlewanych linii w środku pola Gwiazdy wykorzystuje się lupę z podziałką mikrometryczną.

Oznaczanie szorstkości metodą IGT

Zasada oznaczania szorstkości polega na określeniu ilości wody (powierzchni powstałej plamy), która jest potrzebna do wypełnienia zagłębień występujących na powierzchni papieru. Do badań przygotowuje się dwa paski badanego papieru o wymiarach 3,5 x 36 cm. Powierzchnię jednego z nich zabezpiecza się lakierem. Na pasek z lakierem zamocowanym na cylindrze formowym urządzenia AIC2-5 firmy IGT Testing Systems, Almere, Netherlands nanosi się kroplę wody z barwnikiem (1% roztwór wodny barwnika Trypanblau) o objętości 3,0 mm³, nakłada się pasek papieru bez lakieru i przy docisku 600 N wykonuje się cykl zadruku. Aby w trakcie oznaczania woda mogła wypełniać nierówności papieru - nie będąc jednocześnie absorbowana - rozgniatanie kropli wody dokonuje przy dużej szybkości (końcowa prędkość 3 m/s, ruch przyspieszony). Po zadruku rozgnieciona pomiędzy dwoma paskami papieru kropla przybiera kształt owalnej plamy. Szorstkość oznacza się na podstawie wzoru:

$$R = \frac{V}{2 \cdot P} 1000$$

gdzie:

R – szorstkość cm^3/m^2 ,

V – objętość kropli, mm^3 ,

P – powierzchnia plamy, mm^2 .

Powierzchnia plamy (P) oblicza się wg wzoru:

$$P = 0,8588 \cdot l \cdot b$$

gdzie:

l – max długość plamy w mm (z dokładnością do 0,5 mm),

b – szerokość plamy w mm mierzona w połowie długości plamy (z dokładnością do 0,5 mm).

4.7. Ocena błędów pomiarowych

Oszacowanie wiarygodności uzyskanych wyników oraz wielkości błędów pomiarowych przeprowadzono dwustopniowo:

1. W celu oznaczenia powtarzalności otrzymanych wyników w trakcie badań dla każdego z punktów zostało wykonanych po dziesięć kompozytów zgodnie z wyżej opisaną metodyką. Następnie dla każdego punktu zbadano właściwości wymienione w punkcie 4.3. Ponadto dla niektórych przypadków dodatkowo wykonano pozostałe badania z punktów 4.1 - 4.2 oraz 4.4, 4.5 i 4.6.
2. W celu oznaczenia błędów mogących powstawać w trakcie wykonywania badań laboratoryjnych z każdego punktu dla wyżej wymienionych właściwości zostały wykonane po 7 serii pomiarowych.

Odchylenie standardowe próby obliczono ze wzoru:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

Współczynnik zmienności- określający jaki procent wartości średniej stanowi odchylenie standardowe, obliczono ze wzoru:

$$V = \frac{S}{\bar{x}},$$

Wyniki wszystkich współczynników zmienności zawarto w Tabelach z danymi pomiarowymi.

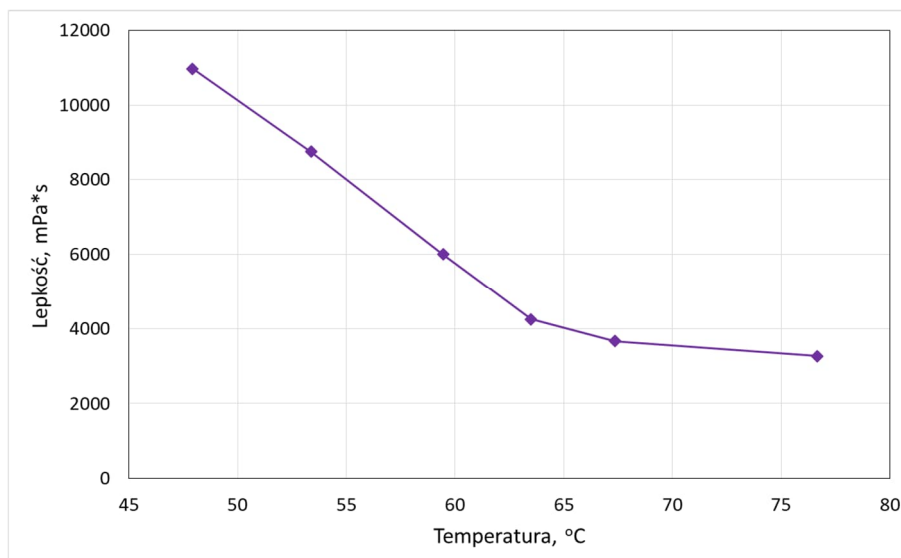
5. Wyniki badań wraz z ich omówieniem

Podczas przeglądu literatury naukowej nie odnaleziono żadnych doniesień na temat wcześniejszego stosowania roztworów celulozy regenerowanej z roztworu NMMO do wzmacniania kompozytów na bazie włókien naturalnych celulozowych (np. papieru). Wobec powyższego w pierwszej części pracy postanowiono określić technologiczne możliwości nanoszenia takich powłok na podłoże z naturalnych włókien celulozowych (papier). Warto podkreślić, że technologia powlekania była stosunkowo dużym wyzwaniem ze względu na fakt, iż roztwory celulozy w NMMO są cieczami w podwyższonej temperaturze, przy czym nawet wówczas wykazują wysoką lepkość, która stanowi znaczące utrudnienie.

W drugiej części postanowiono zająć się zbadaniem możliwości wykorzystania różnych rodzajów włókien odpadowych pochodzących z przemysłu włókienniczego oraz włókien Lyocell. Zastosowano je do wytworzenia kompozytów włóknistych, których bazą w dalszym ciągu były naturalne włókna celulozowe. Ta część pracy badawczej miała na celu określenie wielkości zmian we właściwościach fizycznych włóknistego materiału kompozytowego na skutek obecności w jego strukturze włókien innych niż papiernicze włókna celulozowe. Podjęto również w tej części pracy próbę poprawy właściwości wytrzymałościowych tak powstałych kompozytów, poprzez naniesienie na ich powierzchnię powłoki na bazie regenerowanej celulozy z roztworu NMMO.

5.1. Charakterystyka reologiczna 3% roztworu celulozy bukowej w NMMO

Jedną z cech charakterystycznych roztworów celulozy rozpuszczonej w NMMO jest ich wysoka lepkość, nawet przy stosunkowo niewielkim stężeniu celulozy. Ponadto roztwory te zachowują swoje właściwości ciekłe w podwyższonej temperaturze. Ich krystalizacja może rozpoczynać się w temperaturach rzędu 30-40°C. W niższych temperaturach są całkowicie skryształizowane. Na Rys. 50 przedstawiono wyniki pomiarów lepkości roztworu zawierającego 3% celulozy bukowej rozpuszczonej w N-tlenku N-metylomorfolinie. Liczbowe wartości zawiera Tabela 11.



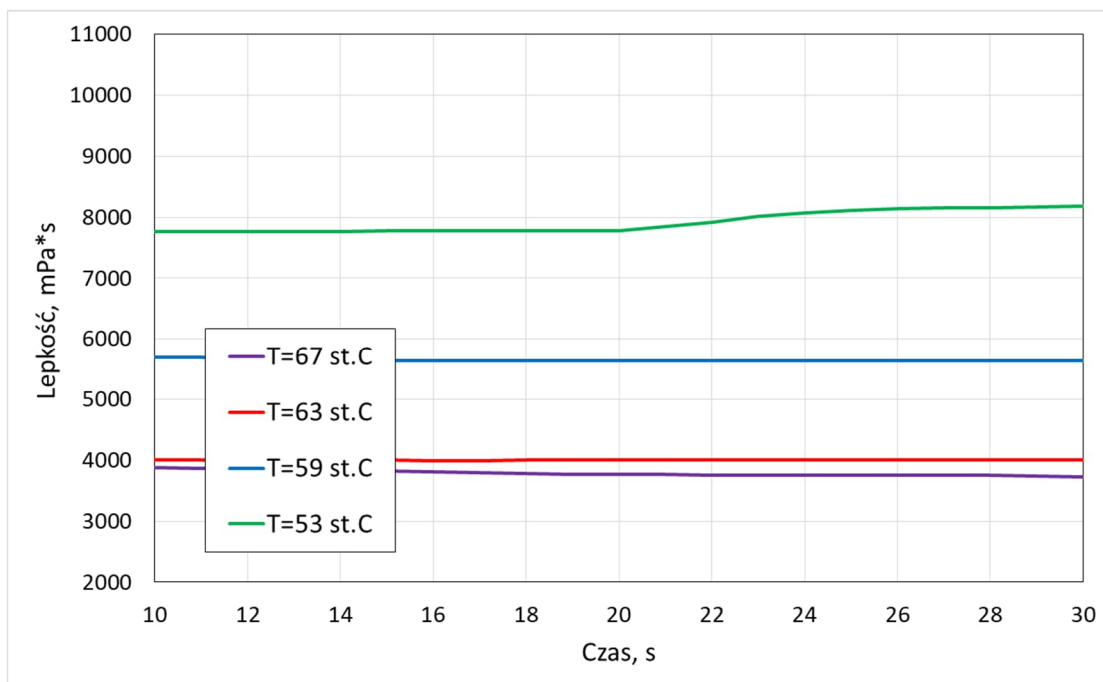
Rys. 50. Zmiany lepkości roztworu zawierającego 3% celulozy bukowej rozpuszczonej w N-tlenku N-metylomorfoliny

Tabela 11. Zestawienie wartości średnich lepkości w zależności od temperatury 3% roztworu celulozy bukowej w N-tlenku N-metylomorfoliny.

Temperatura, °C	Średnia lepkość, mPa*s
47,9	10969
53,3	8754
59,4	6009
63,5	4249
67,3	3665
76,7	3265

Prezentowane wyniki pokazują, że średnia lepkość badanego roztworu w temperaturze ok. 67°C i wyższych wynosiła ok. 3300 mPa*s i nie ulegała znaczącym zmianom. Natomiast wraz ze spadkiem temperatury poniżej 65°C następował gwałtowny wzrost lepkości. W temperaturze poniżej 50°C lepkość przekraczała już 10000 mPa*s. Te właściwości powodują, że stosowanie tych roztworów do celów powlekania powierzchniowego może odbywać się w temperaturze powyżej 67°C.

Na Rys. 51 przedstawiono zmiany lepkości podczas pomiaru wykonywanego przez okres 30 sekund. Analizując te dane można zaobserwować, że badany roztwór w temperaturze powyżej 59°C nie wykazywał zasadniczych zmian lepkości w trakcie pomiaru i zachowywał się jak płyn newtonowski. Natomiast w temperaturze 53°C i po czasie ok. 20 sekund obserwowano niewielki przyrost lepkości. Efekt ten wynikał jednak najprawdopodobniej z niewielkiego (ok. 2-3°C) spadku temperatury odnotowanego podczas ruchu wrzeciona pomiarowego.



Rys. 51. Zmiany lepkości roztworu zawierającego 3% celulozy bukowej rozpuszczonej w N-tlenku N-metylomorfoliny w czasie.

5.2. Wpływ sposobu nanoszenia i traktowania powłok celulozowych na właściwości kompozytów włóknistych

Pierwszym etapem prowadzonych badań była ocena wpływu wybranych czynników technologicznych na właściwości powlekanych kompozytów. Ponieważ z literatury [169, 170] wiadomo, że NMMO jest silnym rozpuszczalnikiem celulozy, podejrzewano, że w zależności od sposobu aplikacji stosowanego roztworu celulozy w NMMO, będzie można uzyskać różne właściwości materiału. Przeanalizowano czynniki, które mogą w największym stopniu wpływać na ostateczną strukturę wytwarzanych kompozytów. Stwierdzono, że szczególnie istotnymi czynnikami mogą być:

- czas wymywania NMMO z wytwarzanych kompozytów,
- czas ekspozycji materiału na działanie roztworu,
- grubość nanoszonej powłoki,
- ilość nanoszonych powłok.

Pierwszym zadaniem badawczym, które realizowano w niniejszej pracy było zatem dobranie optymalnych warunków nanoszenia i utrwalania powłok celulozowych na formowanych materiałach włóknistych. Podczas dobierania czasu ekspozycji materiału na działanie roztworu uznano, że ze względu na fakt, iż roztwór celulozy w NMMO w temperaturze otoczenia ulega zestaleniu, ekspozycja na działanie roztworu musiała być

wykonywana w podwyższonej temperaturze, która gwarantowała zachowanie płynności powłoki. Z tego powodu, w dalszej części pracy ten etap został określony jako „czas wygrzewania powłoki”.

5.2.1. Opracowanie metodyki wmywania NMMO z wytworzonych kompozytów

Jednym z krytycznych czynników podczas nanoszenia na papier powłoki zawierającej celulozę regenerowaną z roztworu NMMO było zoptymalizowanie metodyki usuwania rozpuszczalnika (NMMO) z powłoki. Operacja ta była warunkiem wytrącenia celulozy z rozpuszczalnika i w konsekwencji uzyskania trwałej warstwy powłoki. Ponieważ nie ma ogólnie przyjętej metodyki oznaczania zawartości NMMO w warstwie regenerowanej celulozy zdecydowano, iż na potrzeby niniejszych badań zostanie opracowana własna metoda oceny skuteczności procesu płukania. Stwierdzono, że czynnikami, które mogą mieć wpływ na efektywność omawianego procesu były: objętość wody płuczającej, jej temperatura oraz czas wypłukiwania. Przyjęto, że objętość wody płuczającej powinna być na tyle duża, iż stężenie NMMO w tej wodzie (po zakończeniu płukania i przy założeniu całkowitego wypłukania tego rozpuszczalnika z naniesionej powłoki) powinno być nie wyższe niż 0,01%. Ponieważ jednorazowa objętość NMMO w nanoszonej powłoce wynosiła średnio 231,5 mm³, zastosowano kąpiel płuczającą z wody destylowanej o objętości 5 dm³, co daje rozcieńczenie w stosunku 1:21600. Końcowe stężenie NMMO w wodzie płuczającej wynosiło ok. 0,0046%. Biorąc pod uwagę fakt, iż rozpuszczalność NMMO rośnie wraz z temperaturą, przyjęto temperaturę kąpeli płuczającej jako 40±2°C. Wartość ta zapewniała stabilność struktury próbek (w wyższych temperaturach obserwowano szybki rozpad materiałów papierowych na pojedyncze włókna).

W celu weryfikacji doboru odpowiedniego czasu wmywania rozpuszczalnika (NMMO) z naniesionej powłoki celulozowej, wykonano dodatkowo oznaczenia właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych powlekanych kompozytów przy następujących czasach wmywania 5, 15, 45 i 120 sekund. Założono, iż wystąpienie różnicy mniejszej niż 5% dla danej właściwości mierzonej przy dwóch kolejnych czasach wmywania będzie świadczyła, iż krótszy z tych czasów będzie wystarczający dla tego procesu.

W tym punkcie badań nie zastosowano dodatkowego etapu wygrzewania powłoki.

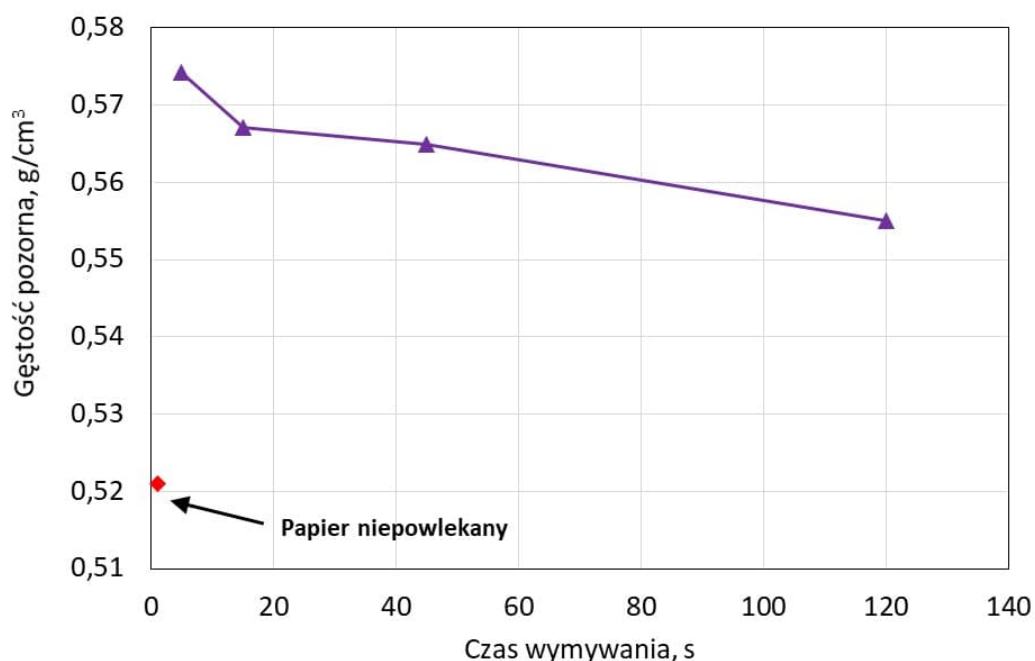
WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Pierwszą z badanych właściwości strukturalnych była gęstość pozorna. Gęstość pozorna świadczy o zwartości struktury materiału i - w przypadku papierów bez dodatku wypełniaczy - często jest skorelowana z jego właściwościami mechanicznymi. Im wyższa gęstość pozorna

tym oczekiwane wyższe właściwości wytrzymałościowe. Poniżej przedstawiono wyniki pomiaru gęstości pozornej, otrzymane dla różnych czasów wymywania rozpuszczalnika z kompozytu.

Tabela 12. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych czasów wymywania

Czas wymywania, s	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,521	1,51
5	0,574	1,63
15	0,567	2,13
45	0,565	3,55
120	0,555	2,66



Rys. 52. Zależność wartości gęstości pozornej od czasu wymywania

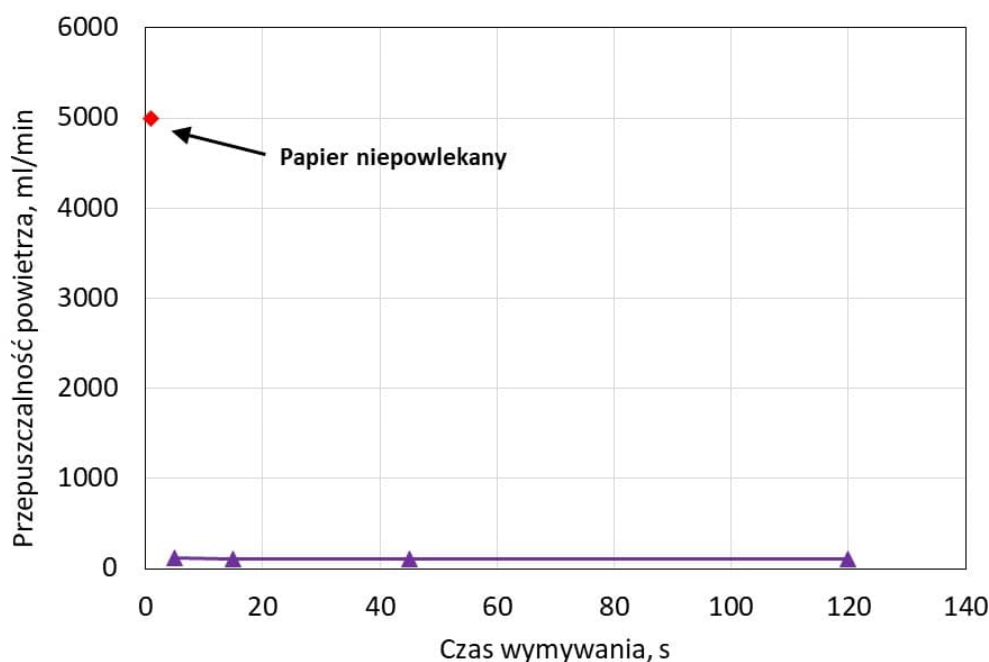
Pomimo niezmiennego grubości naniesionej powłoki na papier w miarę wydłużania czasu przebywania kompozytu w kąpeli wodnej można było zaobserwować spadek gęstości pozornej. Fakt ten jest dowodem na to, że wydłużenie czasu wpływa na dokładniejsze pozbycie się rozpuszczalnika z powłoki przy pomocy wody. Sama woda zostaje usunięta z kompozytu podczas procesu suszenia.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Poniżej zostały przedstawione wyniki pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych czasów wmywania.

Tabela 13. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych czasów wmywania

Czas wmywania, s	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	>5000	10,00
5	123	50,71
15	110	52,76
45	108	46,16
120	109	36,00



Rys. 53. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od czasu wmywania

Analizując przepuszczalność powietrza dla różnych czasów wmywania możemy zauważyć, iż naniesienie powłoki na papier w znacznym stopniu zmniejsza przepuszczalność powietrza w stosunku do papieru niepowlekanego. Można zaobserwować, iż wartość przepuszczalności powietrza podobnie jak w przypadku gęstości pozornej malała wraz ze wzrostem czasu przebywania kompozytu w kąpielii wodnej. Najwyższą wartość osiągnięto dla czasu wmywania 5 s, po tym czasie zaobserwowano znaczny spadek. Natomiast dla czasów wmywania powyżej 10 s wartość nieznacznie zaczęła maleć i osiągnęła wartość 109 ml/min dla czasu 120 s. Otrzymane wyniki potwierdzają przypuszczenie, iż zbyt krótki czas

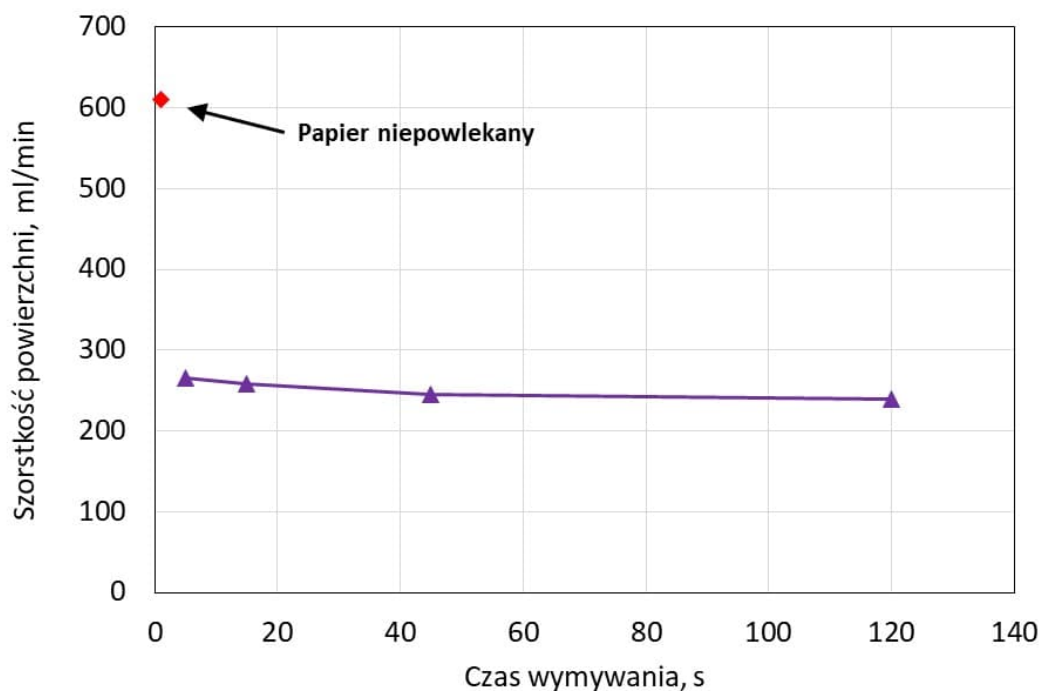
przebywania kompozytu w kąpeli wodnej powoduje niedokładne usunięcie rozpuszczalnika z powłoki co ma wpływ na właściwości strukturalne powłoki.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Otrzymane wyniki pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych czasów wymywania zostały przedstawione w tabeli 14 oraz na wykresie Rys. 54.

Tabela 14. Zestawienie wyników pomiarów szorstkość powierzchni dla różnych czasów wymywania

Czas wymywania, s	Szorstkosc, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	611	16,21
5	266	15,00
15	259	24,54
45	246	17,66
120	240	17,35



Rys. 54. Zależność wartości szorstkość powierzchni od czasu wymywania

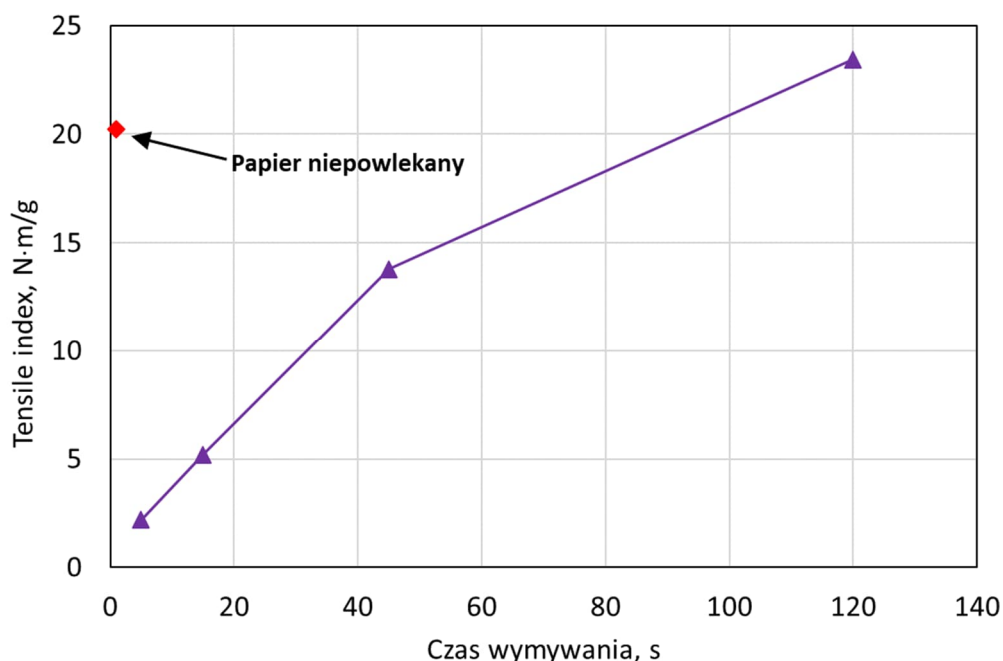
Ponieważ podczas badania wpływu czasu wypłukiwania rozpuszczalnika nie zastosowano dodatkowego wygrzewania powłoka zachowała swoją ciągłą strukturę. Wyniki szorstkości powierzchni były zbliżone do siebie, jedynie zaobserwowano spadek wartości tego parametru wraz z zwiększającym się czasem wypłukiwania rozpuszczalnika.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Znaczący wpływ na właściwości wytrzymałościowe kompozytu w funkcji czasu wymywania obrazują otrzymane wyniki wskaźnika zerwania przedstawione w Tabeli 15 oraz na wykresie Rys. 55.

Tabela 15. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych czasów wymywania

Czas wymywania, s	Tensile index, N·m/g	Obciążenie zrywające, N	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	20,21	23,16	27,43
5	2,20	6,25	39,34
15	5,20	2,79	57,52
45	13,80	15,86	49,20
120	23,40	25,87	5,43



Rys. 55. Zależność wartości wskaźnika zerwania od czasu wymywania

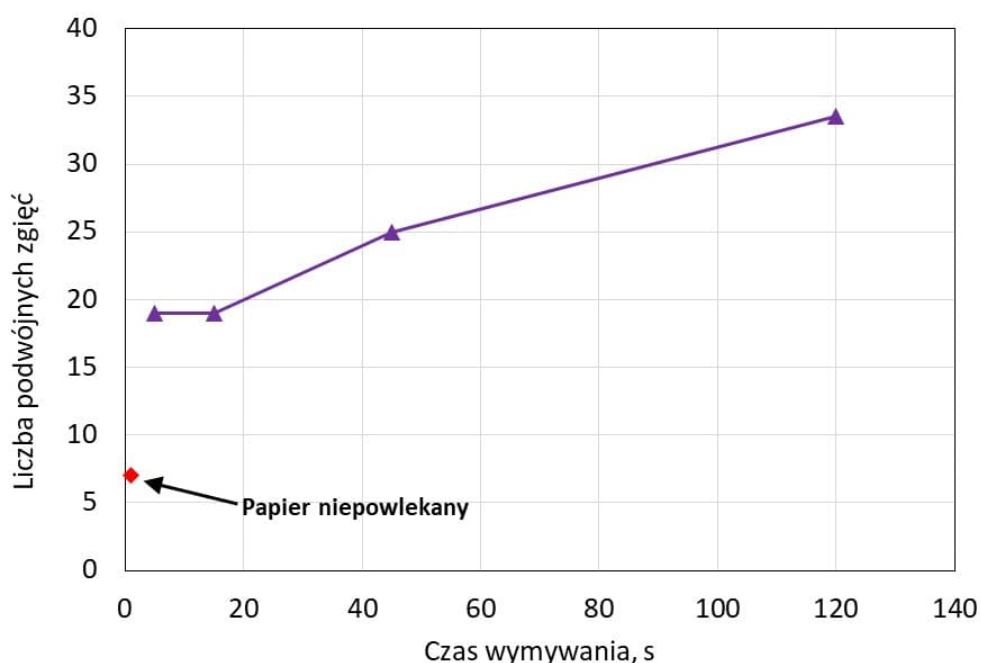
Jak można zauważyć wartość wskaźnika zerwania wzrasta wraz ze zwiększającym się czasem przebywania kompozytu w kąpeli wodnej, co dowodzi, iż dokładne wymycie rozpuszczalnika z naniesionej powłoki wpływa znacząco na właściwości wytrzymałościowe otrzymanych kompozytów. Można domniemywać, że pozostały w kompozycie rozpuszczalnik powoduje dalsze rozpuszczanie się celulozy zawartej w włóknach papieru bazowego a tym samym osłabia jego właściwości wytrzymałościowe.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Podobnie jak w przypadku wskaźnika zerwania wydłużenie czasu wmywania ma korzystny wpływ również na liczbę podwójnych zgięć.

Tabela 16. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć od czasu wmywania

Czas wmywania, s	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7	16,37
5	19	19,11
15	19	7,86
45	25	22,23
120	34	14,78



Rys. 56. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od czasu wmywania

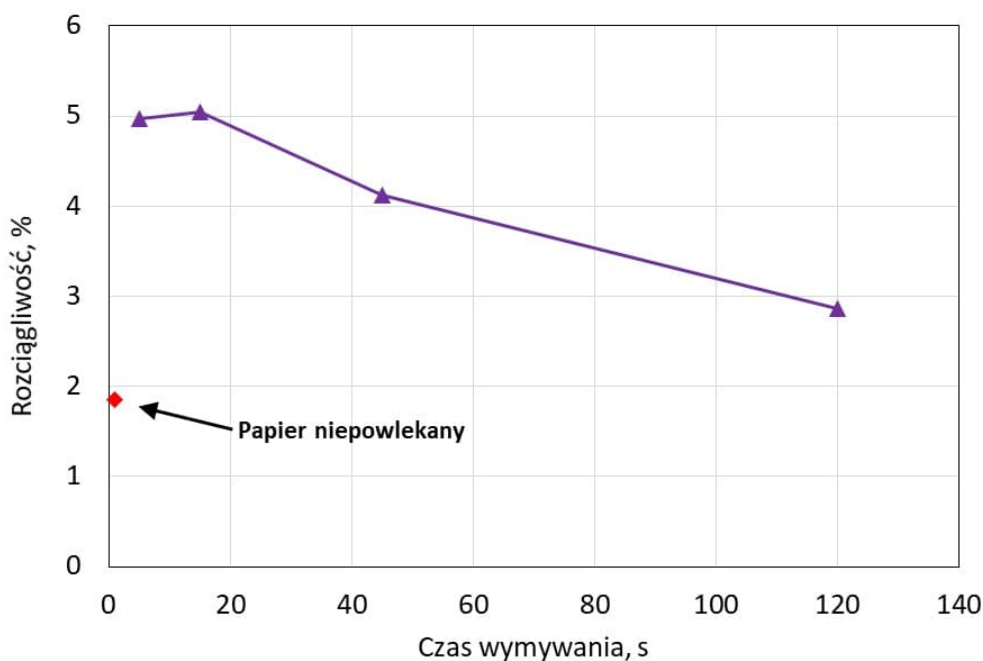
Na wykresie Rys. 56 przedstawiającym zależność wartości liczby podwójnych zgięć od czasu wmywania możemy zauważyć, że przy najdłuższym czasie wmywania równym 120 s wartość ta osiąga swoje maksimum i wynosi 33. Fakt ten może potwierdzać, że podobnie jak w przypadku wskaźnika zerwania niedokładne wyplukanie rozpuszczalnika i jego pozostałość w powłoce ma wpływ na obniżenie siły związania włókien w papierze.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

W Tabeli 17 oraz na wykresie Rys. 57 zostały przedstawione wyniki pomiarów rozciągliwości dla różnych czasów wmywania.

Tabela 17. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości od czasu wmywania

Czas wmywania, s	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	1,86	10,19
5	4,97	22,36
15	5,04	15,84
45	4,12	11,72
120	2,87	11,27



Rys. 57. Zależność wartości rozciągliwości od czasu wmywania

Z przedstawionych na wykresie Rys. 57 wyników można zauważyć, iż dłuższy proces wmywania negatywnie wpływa na wartość rozciągliwość. Efekt ten może być skutkiem stopniowego wypłukiwania włókien z podłoża papierowego które nie zostały związane przez powłokę.

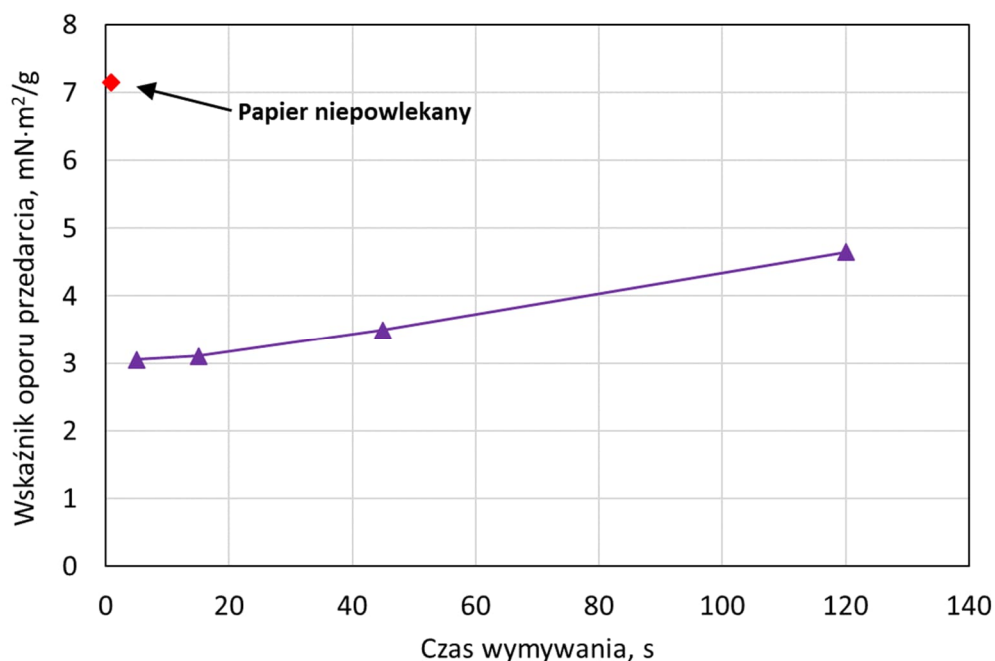
WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Opór przedarcia należy do parametrów, które pokazują wytrzymałość papieru w warunkach dynamicznych, wyrażany jest w mN. Wskaźnik oporu przedarcia to wielkość oporu przedarcia odniesiona do gramatury papieru. Znany jest fakt, iż opór przedarcia papieru jest w dużej mierze uzależniony od długości i wytrzymałości włókien tworzących strukturę materiału. Krótsze włókna bądź włókna zdegradowane będą w efekcie powodować zmniejszanie się tego parametru.

Otrzymane wartości dla oporu przedarcia dla różnych czasów wymywania zostały przedstawione w Tabeli 18 oraz na wykresie Rys. 58.

Tabela 18. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia od czasu wymywania

Czas wymywania, s	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7,14	12,47
5	3,05	11,21
15	3,11	17,18
45	3,50	19,13
120	4,65	14,36



Rys. 58. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od czasu wymywania

Dla krótszych czasów wymywania osiągnane wyniki oporu przedarcia były zbliżone do siebie i oscylowały w zakresie od 3,05 do 3,50 mN·m²/g. Dłuższy czas wymywania a tym samym dokładniejsze wyflukanie rozpuszczalnika spowodowało zwiększenie wartości tego

parametru. Dzięki uzyskanym wynikom można potwierdzić przypuszczenie, iż pozostałości rozpuszczalnika w strukturze kompozytu wpływają negatywnie na właściwości wytrzymałościowe.

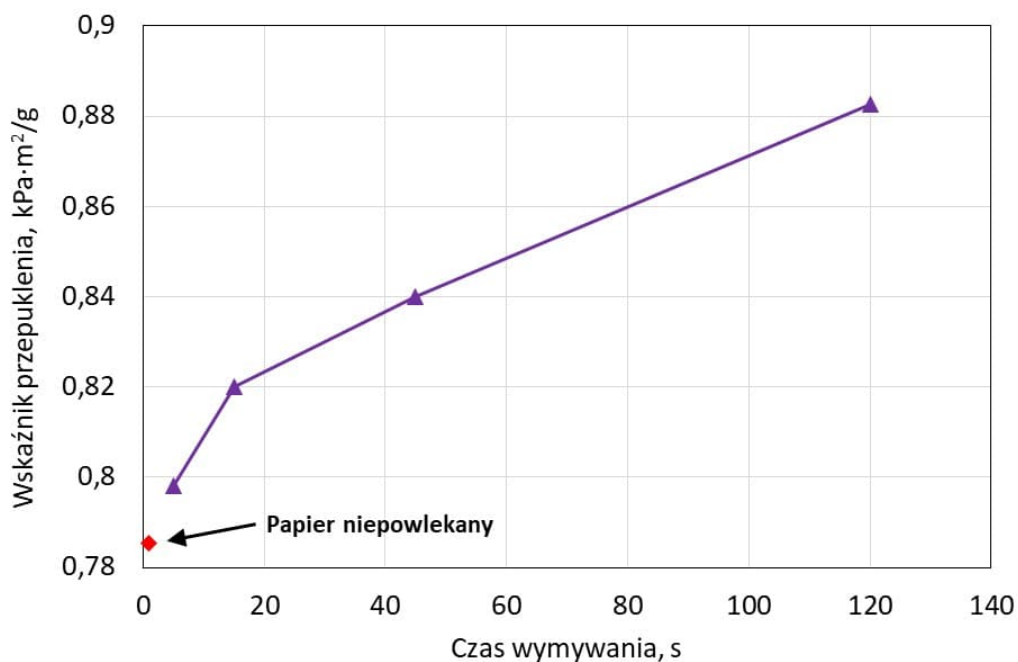
WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Przepuklenie jest pomiarem polegającym na próbie przebicia papieru przez wypuklającą się membranę, która działając prostopadle do powierzchni papieru rozciąga jego strukturę w sposób wielokierunkowy do momentu jej przerwania. Parametr przepuklenia jest uzależniony od dwóch innych parametrów: odporności materiału na rozciąganie oraz jego rozciągliwości.

Czas wmywania miał również wpływ na wartość przepuklenia, co zostało przedstawione na wykresie Rys. 59.

Tabela 19. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia od czasu wmywania

Czas wmywania, s	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,79	1,45
5	0,8	3,00
15	0,82	1,86
45	0,84	4,01
120	0,88	4,35



Rys. 59. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od czasu wmywania

Podobnie jak w przypadku oporu przedarcie wydłużenie czasu wymywania zwiększyło wytrzymałość kompozytu na przepuklenie. Po początkowo niskiej wartości zbliżonej do wartości dla papierów niepowlekanych przy czasie wymywania 120 s wyniósł on 0,88 kPa·m²/g.

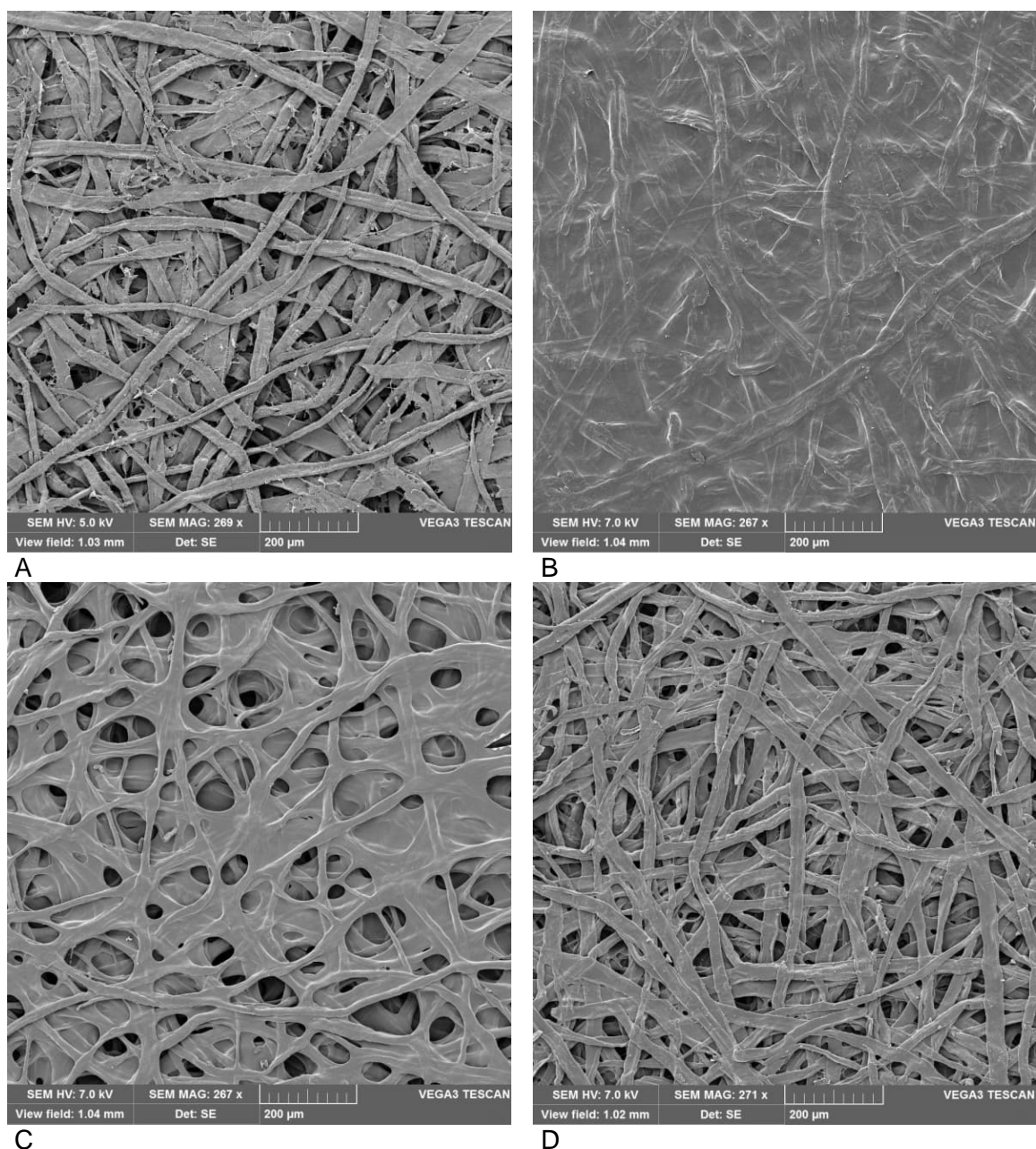
Podsumowując prezentowane wyniki można stwierdzić, że zbyt krótki czas wymywania wpływa negatywnie na właściwości strukturalne oraz na większości właściwości wytrzymałościowych badanych kompozytów. Fakt ten może świadczyć o negatywnym wpływie pozostawionego w powłoce rozpuszczalnika. Z drugiej strony należy pamiętać, że kompozyty na bazie naturalnych włókien celulozowych nie posiadają naturalnych właściwości hydrofobowych zatem przy dłuższych czasach wymywania ich struktura mogłyby ulec uszkodzeniu. Podczas wykonywania prób wymywania trwających ponad 2 minuty sporadycznie obserwowano pojedyncze włókna, które oddzieliły się od dolnej (niepowleczonej) strony materiału. Zjawisko to nasilało się wraz z wydłużaniem czasu przebywania materiału w kąpielii płuczącej. Dlatego do dalszych badań zastosowano czas wymywania równy 120 s.

5.2.2. Wpływ czasu wygrzewania powłoki celulozowej na właściwości kompozytu włóknistego

Jak wspomniano wcześniej, roztwory celulozy rozpuszczonej w NMMO, nawet przy stosunkowo niedużym stężeniu (np. rzędu 1-3%) posiadają wysoką lepkość. Można zatem przewidywać, że szybkość wnikania takiego roztworu w strukturę papieru nie jest duża. W efekcie, powłoki, z których niezwłocznie (czyli zaraz po ich naniesieniu) wypłukano rozpuszczalnik, mogą wiązać się jedynie powierzchniowo ze strukturą papieru. Wariant ten może nie być optymalnym rozwiązaniem z punktu widzenia zarówno właściwości wytrzymałościowych jak i innych właściwości użytkowych badanego materiału. Aby określić pełen zakres oddziaływania nanoszonego roztworu powlekającego na strukturę materiału i tym samym wyznaczyć optymalne warunki jego nanoszenia, zdecydowano się wykonać badania przy różnych czasach kontaktu roztworu z powierzchnią papieru, przed usunięciem z niego rozpuszczalnika (NMMO) i tym samym wytrąceniem z tego roztworu celulozy. Oczywiście powłoka musiała pozostawać w stanie płynnym, zatem cały materiał poddawany był wygrzewaniu w laboratoryjnej komorze badań cieplnych, w temperaturze odpowiadającej temperaturze nanoszonego roztworu. Następnie wykonywano operację wypłukania rozpuszczalnika w kąpielii wodnej i wysuszenie kompozytu.

W celu dobrania odpowiedniego czasu wygrzewania naniesionej powłoki zbadano właściwości otrzymanych kompozytów w czasie 5, 10, 20, 40 i 60 min.

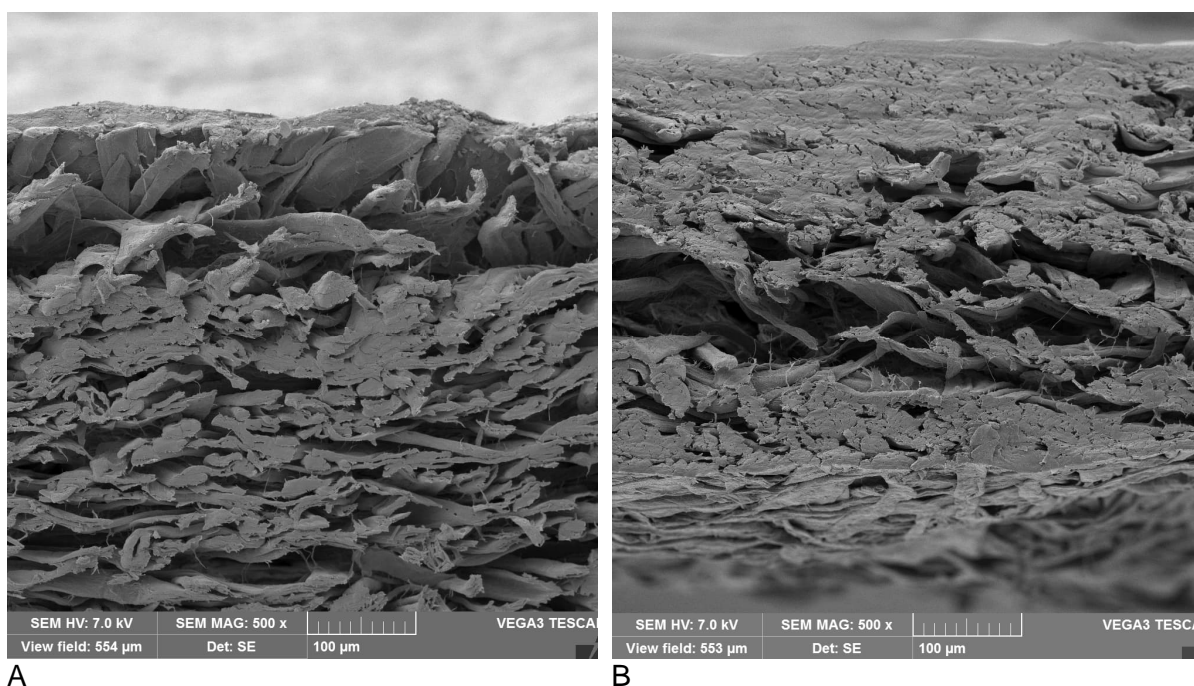
W pierwszej fazie badań przeprowadzono analizę zdjęć (wykonanych przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego) wytworzonych powłok. Zdjęcia te przedstawiono na Rys. 60, gdzie kolejno została przedstawiona struktura papieru niepowlekanego, tzw. referencyjnego (Rys. 60 A), papieru powlekanego z którego natychmiast był wyplukiwany rozpuszczalnik (Rys. 60 B) oraz papierów powlekanych w których zastosowano różne czasy utrwalania powłoki: 10 min (Rys. 60 C) i 40 min (Rys. 60 D).



Rys. 60. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A - papieru nie powlekanego; B - papieru powlekanego bez wygrzewania powłoki; C - papier powlekany, wygrzewany przez czas 10 min; D - papier powlekany wygrzewany przez 40 min

Z przedstawionych powyżej zdjęć można zaobserwować, że zastosowana metoda utrwalania powłoki na powierzchni papieru ma znaczący wpływ zarówno na strukturę papieru jak i na jego właściwości. Jak można zauważyć natychmiastowe usunięcie rozpuszczalnika poprzez wypłukiwanie daje ciągłą powłokę Rys. 60 B. Natomiast poddawanie papieru z naniesioną powłoką procesowi wygrzewania wpływa na wzrost stopnia wnikania powłoki w głąb papieru co najlepiej pokazują zdjęcia Rys. 60 C i Rys. 60 D.

Potwierdzeniem powyższych spostrzeżeń są zdjęcia przedstawione na Rys. 61 A i B. Na Rys. 61 A pokazano przekrój poprzeczny struktury papieru z powłoką celulozową utrwaloną zaraz po jej naniesieniu tj. bez dodatkowego wygrzewania. Wyraźnie można zauważyć ciągłą i jednolitą strukturę tej powłoki obecną na powierzchni górnej części materiału włóknistego. Zdjęcie Rys. 61 B przedstawia ten sam rodzaj papieru z powłoką poddaną 30 minutowemu wygrzewaniu przez jej ostatecznym utrwaleniem. Na tym zdjęciu widać jak głęboko wniknął roztwór celulozy - w odróżnieniu od zdjęcia wcześniejszego tutaj trudniej wyróżnić pojedyncze włókna w strukturze materiału, ponieważ zostały one w znacznym stopniu otoczone przez regenerowaną celulozę.



Rys. 61. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla przekroju poprzecznego papieru z naniesioną powłoką: A - papieru powlekanego bez wygrzewania powłoki; B - papieru powlekanego i wygrzewanego przez 40 min

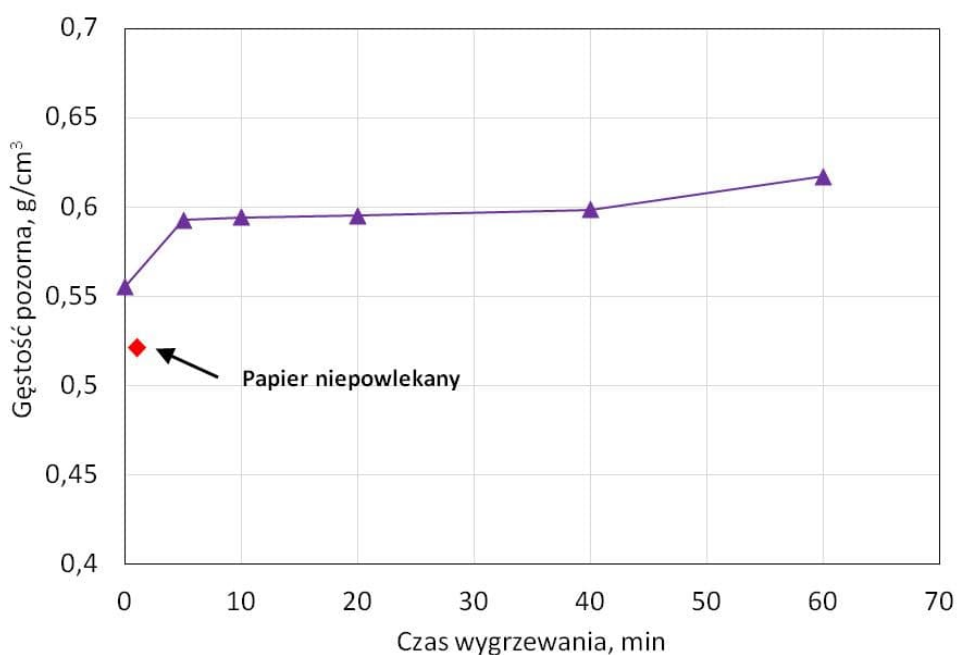
Dalsze badania pokazują, że zastosowana metoda utrwalania powłoki na powierzchni papieru ma nie tylko wpływ na jego właściwości strukturalne, ale również wytrzymałościowe.

WŁAŚCIWOSCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Otrzymane wyniki pomiarów gęstości pozornej zostały zaprezentowane w Tabeli 20 oraz zobrazowane na Rys. 62.

Tabela 20. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,521	1,03
0	0,555	2,66
5	0,593	1,03
10	0,594	1,09
20	0,595	1,72
40	0,599	2,41
60	0,617	2,59



Rys. 62. Zależność wartości gęstości pozornej od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

Analizując otrzymane wyniki można zauważyć, iż mimo nanoszenia na papier powłoki o stałej grubości, gęstość pozorna wzrasta wraz ze wzrostem czasu wygrzewania. Oznacza to, że podczas tego procesu następują znaczące zmiany w strukturze papieru jak np. pęcznienie włókien pod wpływem obecnego w roztworze rozpuszczalnika NMMO. Można też domniemywać, że wraz z rosnącym czasem wygrzewania powłoki i tym samym wydłużaniem czasu przebywania roztworu celulozy w NMMO na powierzchni papieru, następuje głębsze wnikanie tego roztworu w strukturę papieru. Największą zmianę

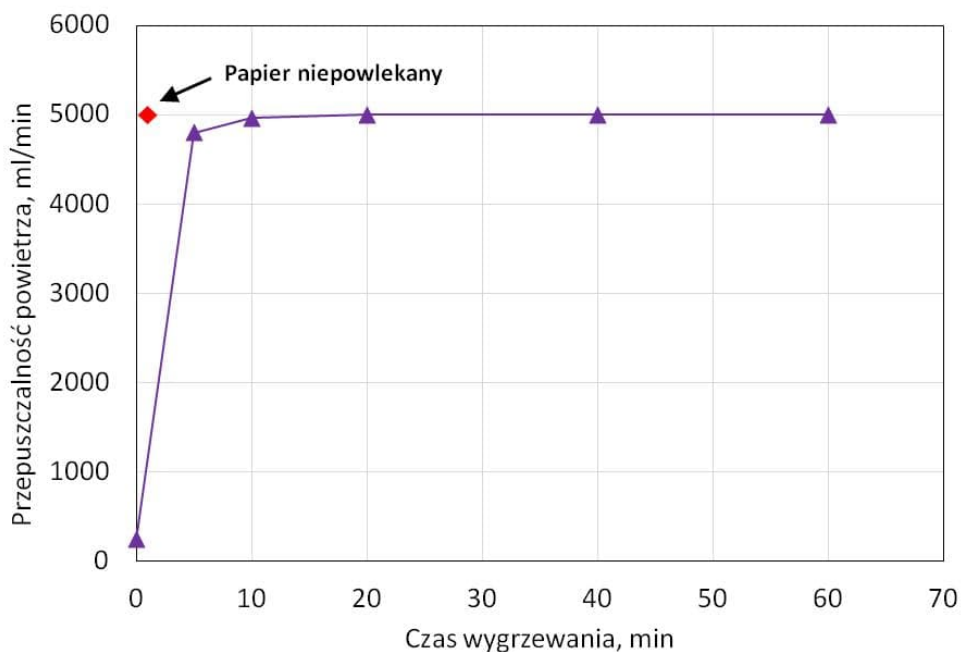
omawianego parametru zaobserwowano już dla 5 min wygrzewania, natomiast największą wartość gęstości pozornej otrzymano dla najdłuższego czasu wygrzewania równego 60 min.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Potwierdzeniem wpływu wybranej metody utrwalania powłoki są również wyniki otrzymane dla przepuszczalności powietrza, odzwierciedlającej właściwości barierowe badanego materiału pod kątem przenikania gazów. Wyniki zostały przedstawione w Tabeli 21 oraz zobrazowane na wykresie Rys. 63.

Tabela 21. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalność powietrza dla zmiennych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	>5000	2,8
0	181	9,3
5	4900	4,6
10	>5000	2,9
20	>5000	3,3
40	>5000	2,7
60	>5000	3,1



Rys. 63. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

Stwierdzono, iż naniesienie powłoki celulozowej zmieniło przepuszczalność powietrza struktury papieru, przy czym w zależności od zastosowanej metody zmiany te były różne.

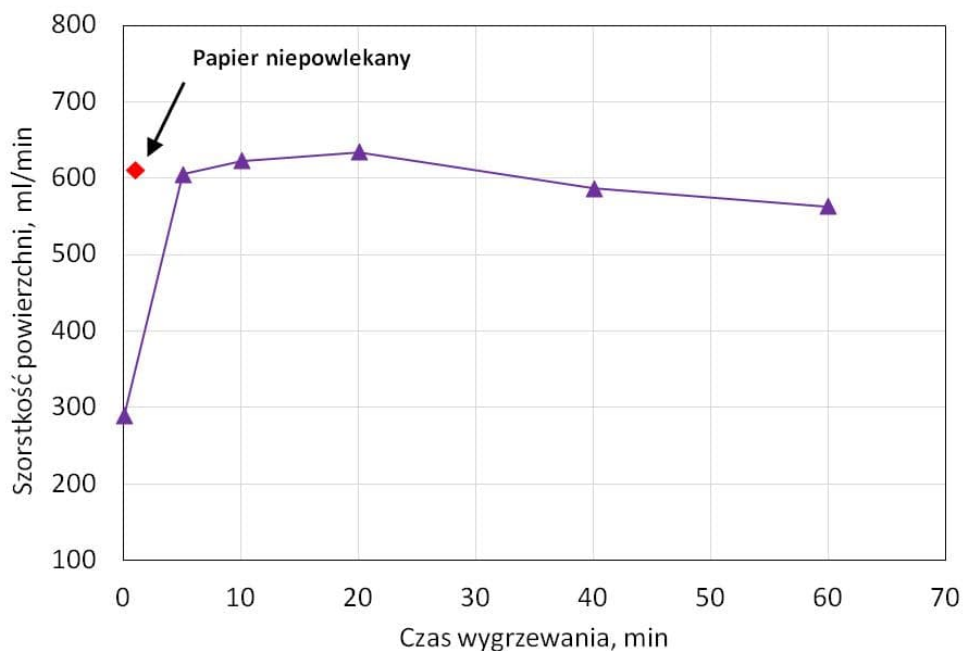
Najbardziej znaczącą różnicę w przepuszczalności powietrza (w odniesieniu do papieru niepowlekanego) obserwujemy w przypadku braku zastosowania dodatkowego wygrzewania powłoki. Ciągła struktura powłoki zaczyna stanowić barierę dla powietrza co powoduje znaczny spadek przepuszczalności powietrza do wartości 181 ml/min. Jednak już po 5 min wygrzewania parametr ten przyjmuje wartości zbliżone do papieru niepowlekanego, czyli do wartości 5000 ml/min. Uzyskane wyniki potwierdzają zmiany, które wcześniej zaobserwowano przy zastosowaniu techniki SEM (Rys. 60). Obserwacje te wykazały ponowne zwiększanie się porowatości materiału na skutek wnikania roztworu w strukturę papieru i przerwanie powierzchniowej ciągłości powłoki. Efekt ten może mieć duże znaczenie w kształtowaniu właściwości barierowych materiałów papierowych.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

W Tabeli 22 oraz na wykresie Rys. 64 zostały przedstawione wyniki zależności szorstkości powierzchni dla różnych czasów wygrzewania.

Tabela 22. Zestawienie wyników pomiarów szorstkość powierzchni dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Szorstkość, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	611	7,8
0	289	9,9
5	605	9,2
10	623	9,1
20	634	8,6
40	587	8,5
60	563	8,7



Rys. 64. Zależność wartości szorstkości powierzchni od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

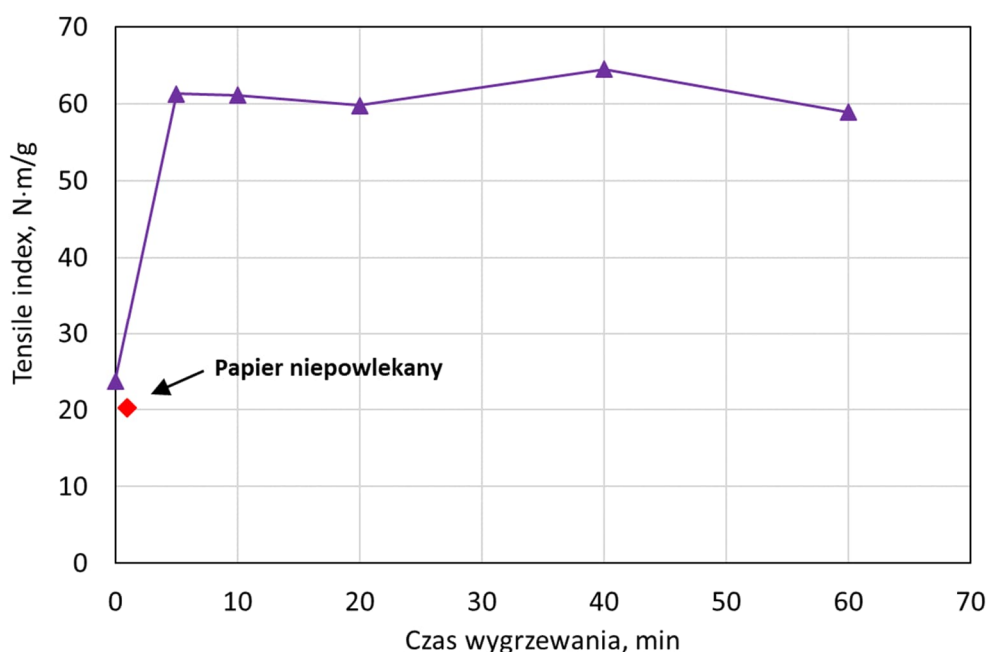
Podobnie jak w przypadku przepuszczalności powietrza największą zmianę szorstkości (w stosunku do papieru niepowlekanego) obserwujemy w sytuacji, kiedy nie zastosowano dodatkowego wygrzewania. Ciągła struktura powłoki spowodowała spadek wartości szorstkości powierzchni do 289 ml/min. Wygrzewanie powłoki i w konsekwencji wnikanie roztworu w głąb struktury papieru powodowało gwałtowny wzrost tego parametru, przy czym najwyższą wartość równą 634 ml/min odnotowano dla czasu wygrzewania 20 min. Przy dalszym wygrzewaniu można było obserwować niewielki spadek wartości szorstkości powierzchni. Spadek ten można wytłumaczyć prawdopodobnym, postępującym rozpuszczaniem się najdrobniejszych cząstek tj. frakcji drobnej i fragmentów włókien celulozowych.

WŁASCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Proces wygrzewania powłoki nie tylko miał wpływ na właściwości strukturalne otrzymanych kompozytów, ale również na właściwości wytrzymałościowe, czego najlepszym przykładem są otrzymane wyniki dla wskaźnika zerwania, które zostały przedstawione w Tabeli 23 oraz na wykresie Rys. 65. Podstawowym parametrem świadczącym o wytrzymałości papieru jest wskaźnik odporności na zerwanie (rozciąganie). Jest to najczęściej oznaczana właściwość mechaniczna materiałów papierowych.

Tabela 23. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych czasów wygrzewania

Czas wygrzewania, min	Tensile index, N·m/g	Obciążenie zrywające, N	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	20,21	23,16	2,93
0	23,81	25,4	3,21
5	61,28	66,7	6,73
10	61,09	66,3	5,09
20	59,77	64,6	4,17
40	64,47	67,9	3,91
60	58,93	61,9	4,21



Rys. 65. Zależność wartości wskaźnika zerwania od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że powierzchniowe naniesienie powłoki tylko w minimalnym stopniu poprawia odporność papieru na siły rozciągające. Natomiast już przy krótkim czasie wygrzewania, równym 5 min zaobserwowano gwałtowny wzrost wartości wskaźnika zerwania o około 40 N·m/g w porównaniu z papierem zarówno niepowlekanym jak i z ciągłą powłoką, osiągając maksimum dla czasu wygrzewania 40 min. Fakt ten jest potwierdzeniem tego, iż wnikaący w głąb papieru roztwór powlekający otacza włókna stanowiąc dodatkowe wzmocnienie całej struktury papieru. Dodatkowo można wnioskować, że roztwór powlekający, a ściślej rzecz ujmując wytrącająca się w procesie płukania regenerowana celuloza, wiąże się z tymi włóknami zwiększając tym samym ogólną powierzchnię związaną w papierze. W konsekwencji stanowi to dodatkowe wzmocnienie struktury materiału. Warto podkreślić, że ze względu na fakt, iż największe przyrosty

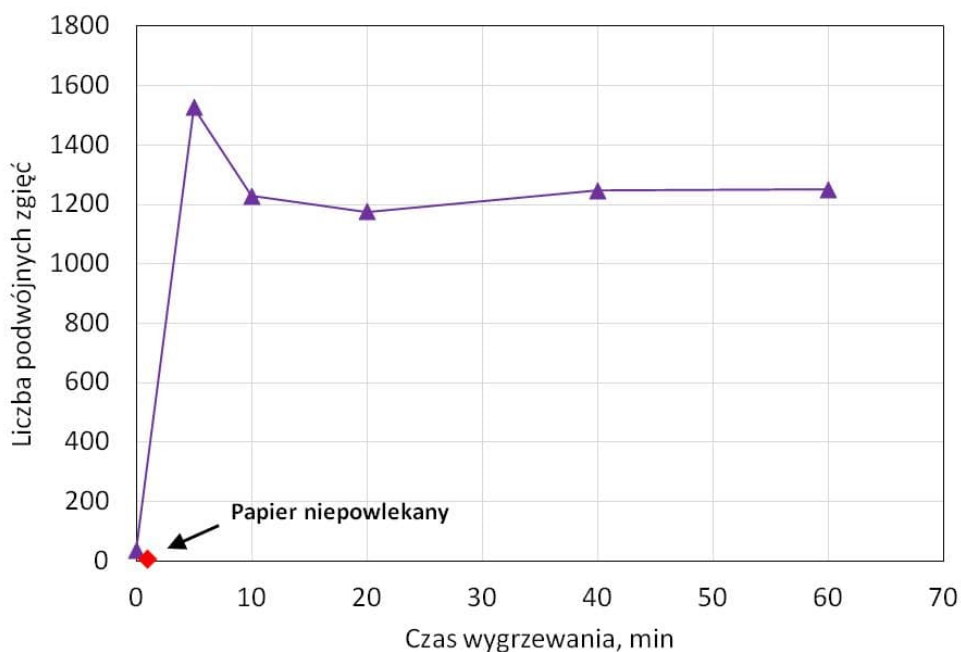
odporności na rozciąganie uzyskano w zakresie czasów wygrzewania powłoki 5 - 10 min, w dalszej części pracy nie stosowano już dłuższych czasów wygrzewania.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 24 oraz wykres Rys. 66 przedstawiają wyniki otrzymane podczas badania liczby podwójnych zgięć. Liczba podwójnych zgięć jest oznaczeniem obrazującym odporność papieru na jego wielokrotne zginanie. Parametr ten ma bardzo duże znaczenie w przypadku produktów, od których wymaga się określonej trwałości czy żywotności. Do takich produktów należą np. banknoty papierowe.

Tabela 24. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7	4,7
0	37	7,3
5	1527	8,1
10	1228	9,0
20	1176	4,4
40	1248	8,1
60	1251	6,4



Rys. 66. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

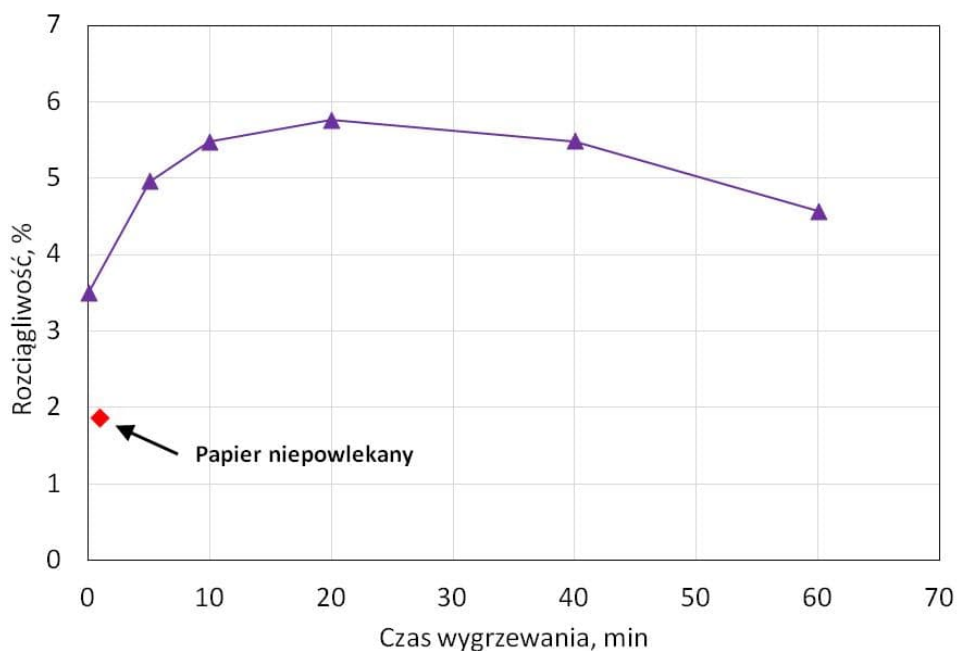
Podobnie jak dla wskaźnika zerwania, największe przyrosty wartości liczby podwójnych zgięć obserwowano dla kompozytów które były dodatkowo wygrzewane. Wnikanie roztworu powlekającego w głąb papieru powodowało gwałtowny wzrost liczby podwójnych zgięć już przy czasie wygrzewania 5 min z 37 do 1527. Po tym czasie zaobserwowano niewielki spadek liczby podwójnych zgięć do 1257 (dla dłuższych czasów wygrzewania). Fakt zmniejszania się liczby podwójnych zgięć powyżej 5 minut wygrzewania może być tłumaczony rozpuszczaniem materiału celulozowego (włókien i frakcji drobnej) przez wciąż obecny rozpuszczalnik (NMMO), co w przypadku tego konkretnego parametru nie jest korzystne.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Wpływ nanoszenia powłoki najlepiej obrazują wyniki otrzymane dla rozciągliwości, przedstawione w Tabeli 25 i na wykresie Rys. 67. Rozciągliwość papieru, obok wskaźnika odporności na rozciąganie, należy do najczęściej oznaczanych właściwości papieru.

Tabela 25. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	1,86	7,21
0	3,50	8,72
5	4,96	9,82
10	5,48	3,12
20	5,76	8,83
40	5,48	9,03
60	4,57	8,12



Rys. 67. Zależność wartości rozciągliwości od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

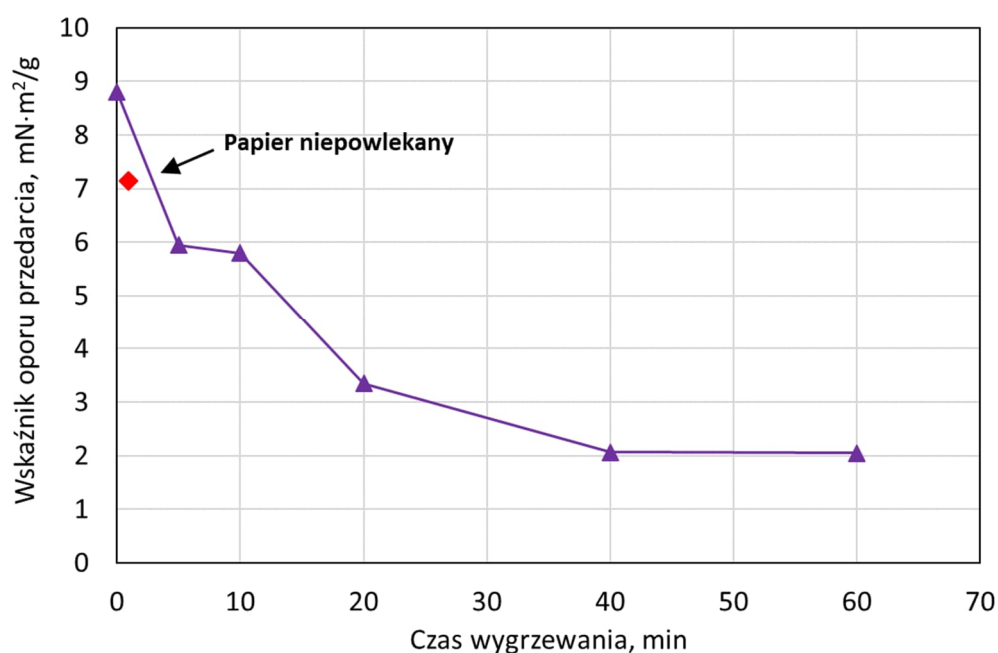
Otrzymane wyniki rozciągliwości badanych próbek papieru z naniesioną powłoką celulozową pokazują, iż obecność powłoki na powierzchni (tj. bez dodatkowego wygrzewania) już powodowała przyrost tego parametru z 1,80% do 3,50%. Natomiast zastosowanie wygrzewania a tym samym wydłużenie czasu kontaktu roztworu powlekającego z podłożem powodowało wzrost rozciągliwości i osiągnięcie maksimum 5,8% dla czasu 20 min. Dłuższy czas wygrzewania (40 minut i więcej) spowodował niewielki spadek tego parametru do wartości ok. 4,6%. Spadek omawianej właściwości można wytłumaczyć podobnie jak w przypadku liczby podwójnych zgięć. Najprawdopodobniej wynika on z postępującego rozpuszczania się celulozowego materiału włóknistego, co w efekcie powoli zaczyna osłabiać strukturę papieru.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Potwierdzeniem wpływu nanoszonej powłoki celulozowej oraz zmian zachodzących podczas wygrzewania tej powłoki są wyniki wskaźnika oporu przedarcia przedstawione w Tabeli 26 oraz na wykresie Rys. 68.

Tabela 26. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7,14	4,02
0	8,80	4,58
5	5,94	5,93
10	5,80	4,32
20	3,34	5,00
40	2,07	3,68
60	2,05	4,12



Rys. 68. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

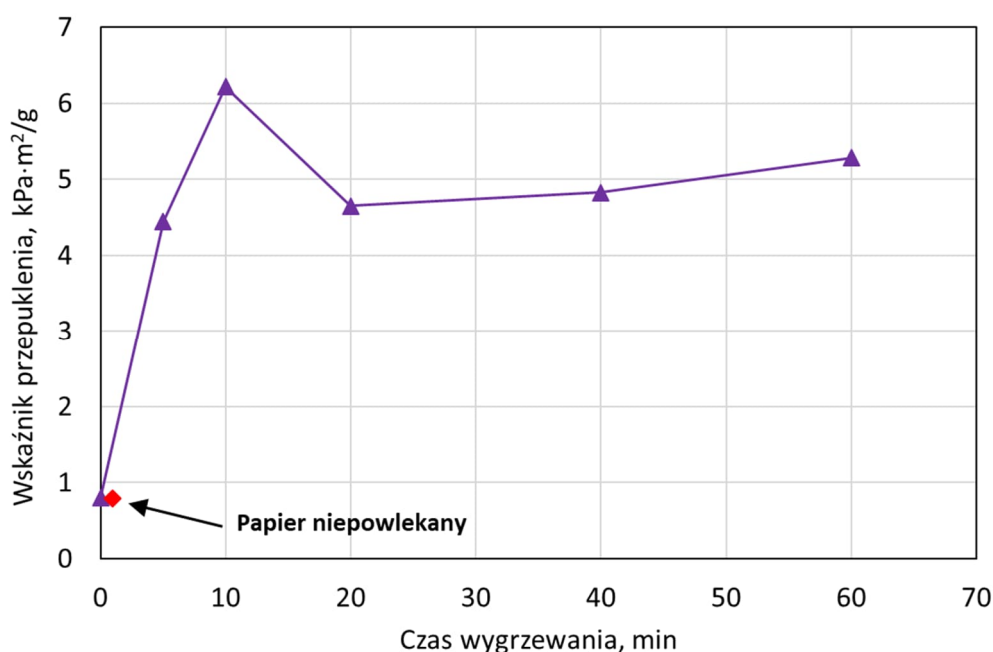
Naniesienie powłoki celulozowej na papier bez zastosowania operacji jej wygrzewania spowodowało przyrost odporności na przedarcie z 7,14 mN·m²/g dla papieru niepowlekanego do 8,8 mN·m²/g. Natomiast wygrzewanie powłoki skutkowało spadkiem odporności na przedarcie. Początkowo, dla 5 minut wygrzewania wskaźnik oporu przedarcia wynosił ok. 6 mN·m²/g zaś przy 40 i 60 minutach wygrzewania obniżył się do ok. 2 mN·m²/g. Efekt ten, tj. spadek opisywanego wskaźnika wraz z wydłużającym się czasem wygrzewania można wytłumaczyć działaniem rozpuszczalnika (NMMO), który cały czas był obecny w strukturze materiału i najprawdopodobniej powodował częściowe rozpuszczanie się włókien celulozowych. W konsekwencji następowało osłabienie struktury papieru.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

W Tabeli 27 oraz na wykresie Rys. 69 przedstawiono wpływ naniesionej powłoki celulozowej oraz zastosowanej metody modyfikacji naniesionej powłoki poprzez jej wygrzewania na wartość wskaźnika odporności na przepuklenie (tj. wielkości ciśnienia przepukającego w odniesieniu do gramatury papieru).

Tabela 27. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej

Czas wygrzewania, min	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,79	3,76
0	0,80	5,32
5	4,45	6,41
10	6,22	6,29
20	4,65	4,90
40	4,83	5,19
60	5,28	6,28



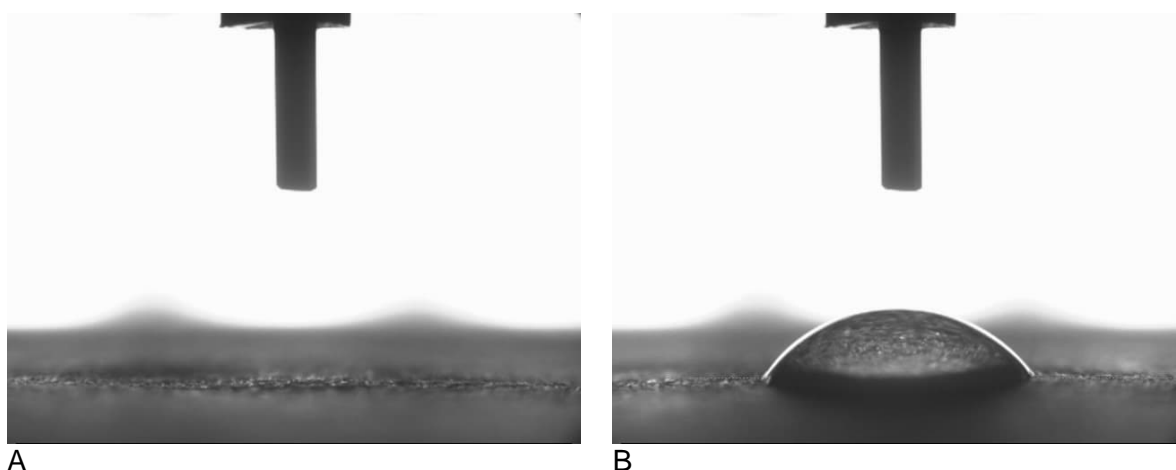
Rys. 69. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od czasu wygrzewania powłoki celulozowej

Uzyskane wyniki wskazują, że samo naniesienie powłoki nie poprawiało odporności na przepuklenie - uzyskana wartość była zbliżona do wartości jaką zmierzono dla papierów niepowlekanych. Jednak zastosowanie dodatkowego wygrzewania spowodowało znaczący wzrost tego parametru do ok. 4,5 kPa·m² dla czasu 5 min oraz osiągnięcie maksimum przy czasie wygrzewania 10 min. Wyniki te potwierdzają znaczący wpływ zjawiska wnikania

roztworu celulozy w strukturę papieru. Dzięki czemu najprawdopodobniej zwiększała się ogólna powierzchnia związana w papierze. Niestety przy dłuższych czasach wygrzewania wciąż obecny rozpuszczalnik powodował postępującą degradację włókien celulozowych, na skutek czego obserwowano spadek wskaźnika przepuklenia. Trzeba jednak podkreślić, że mimo tego spadku, omawiany parametr miał wciąż wyższą wartość w odniesieniu do papieru bez powłoki.

WŁAŚCIWOŚCI BARIEROWE DLA CIECZY - KĄT ZWILŻANIA

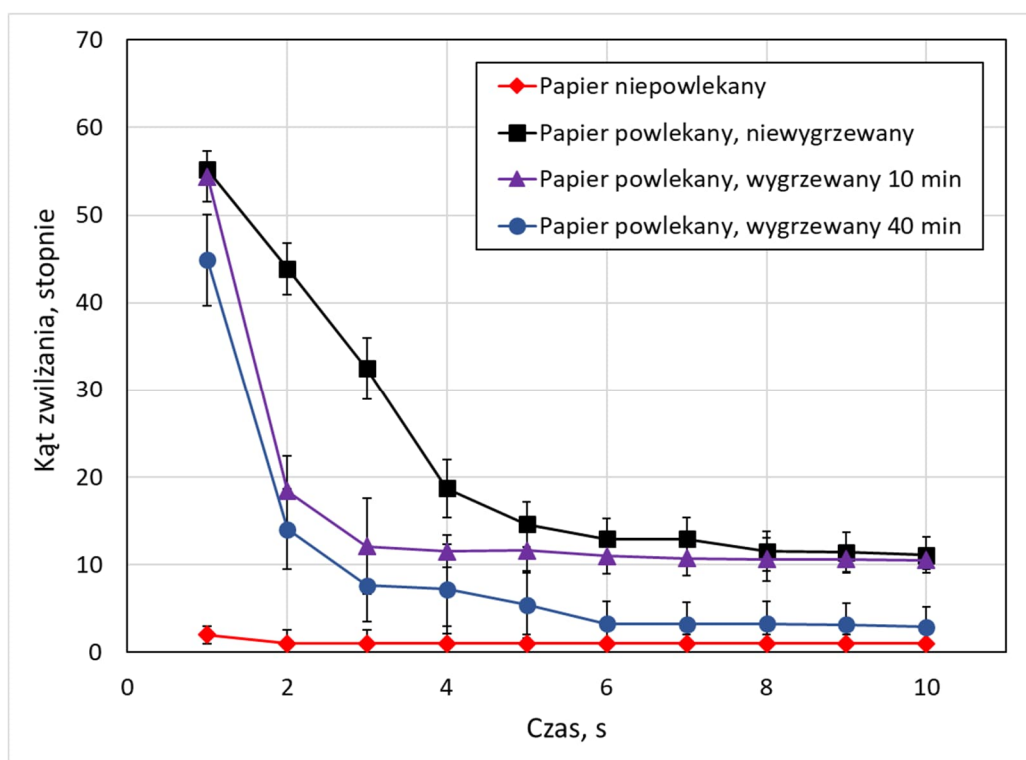
Dla próbek papieru z powłokami celulozowymi wytworzonymi przy różnych czasach wygrzewania wykonano również badania kąta zwilżania jako parametru, który pozwala ocenić właściwości hydrofobowe materiału. Wyniki te przedstawiono na wykresie Rys. 71. Ogólnie można przyjąć, że materiały papierowe (o ile nie są dodatkowo zabezpieczone) silnie chłoną ciecze, co wynika z ich kapilarno-porowatej struktury oraz obecności grup $-OH$ w strukturze molekularnej celulozy.



Rys. 70. Zdjęcie przedstawiające zdolności hydrofobowe A - papieru, B - papieru z naniesioną powłoką z regenerowanej celulozy

Tabela 28. Wartość kąta zwilżania dla papierów niepowlekanych, powlekanych bez wygrzewania oraz wygrzewanych w czasie 10 i 40 min

Czas, s	Papier referencyjny (niepowlekany)	Papier powlekany, niewygrzewany	Papier powlekany, wygrzewany przez 10 min.	Papier powlekany, wygrzewany przez 40 min.
1	2	55,2	54,4	44,9
2	1	43,9	18,4	14,1
3	1	32,5	12,1	7,6
4	1	18,7	11,5	7,2
5	1	14,6	11,6	5,4
6	1	12,9	11	3,3
7	1	12,9	10,7	3,2
8	1	11,5	10,6	3,3
9	1	11,4	10,6	3,2
10	1	11,1	10,5	2,9



Rys. 71. Zależność wartości wielkości kąta zwilżania od czasu przebywania kropli na powierzchni dla kompozytów włóknistych z powłokami celulozowymi utrwalonymi różnymi metodami

Hydrofobowe właściwości kompozytów sprawdzono dla czterech przypadków: dla papieru niepowlekanego (referencyjnego), kompozytów nie poddawanych dodatkowemu procesowi wygrzewania i dla kompozytów które po naniesieniu roztworu powlekającego były wygrzewane przez czas 10 oraz 40 min. Zważywszy na fakt, że celuloza jest materiałem hydrofilowym, kąt zwilżania dla próbek papieru wykonanych wyłącznie z włókien celulozowych (bez powłoki) wyniósł 0°, co najlepiej obrazuje zdjęcie Rys. 70 A. Natomiast naniesienie ciągłej powłoki

z regenerowanej celulozy spowodowało że wartość kąta zwilżania dla kompozytu początkowo wynosił ponad 50° jednak z czasem wartość ta zaczęła maleć i po 8 s osiągnęła graniczną wartość równą 10° . Dla kompozytu, którego powłoka była wygrzewana przez 10 min kąt zwilżania również wynosił początkowo ponad 50° a wartość graniczną równą 10° uzyskano nieco szybciej, tj. już po 3 sekundach. W przypadku kompozytów wygrzewanych przez czas 40 min wartość kąta zwilżania gwałtownie zmalała z wartości początkowej równej $44,9^\circ$ do wartości $7,6^\circ$ a w czasie 6 s osiągnęła wartość 3° . Niższe kąty zwilżania oraz szybszy spadek jego wartości dla próbek wygrzewanych łatwo można wytłumaczyć przy pomocy wykonanych zdjęć techniką SEM (Rys. 60). Kompozyty, które były poddane wygrzewaniu wykazują nieciągłą strukturę powłoki na skutek czego obecne są w nich otwarte pory, w które następuje wnikanie cieczy.

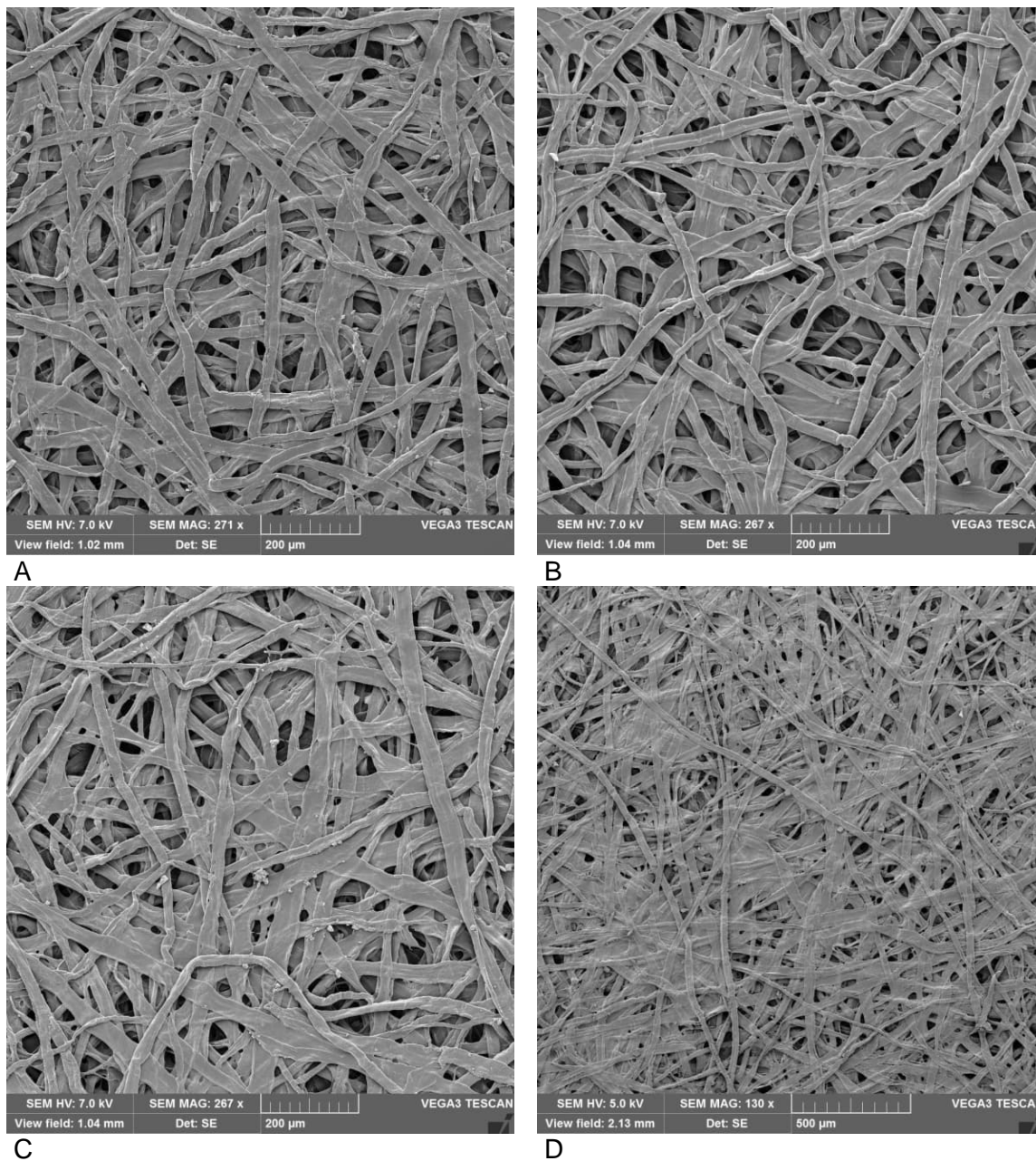
Warto też zaznaczyć, że odporność powłoki celulozowej na działanie wody można było również zaobserwować podczas procesu wypłukiwania rozpuszczalnika. Papier, który nie był powlekany natychmiast rozpadał się w wodzie na pojedyncze włókna. Kompozyty z naniesioną powłoką były w stanie wytrzymać w kąpielii wodnej ponad 2 min.

Podsumowując otrzymane wyniki można zauważyć, że najlepsze właściwości wytrzymałościowe otrzymano przy zastosowaniu czasu wygrzewania 5 i 10 min. Potwierdzeniem tego wniosku są wyniki otrzymane dla wskaźnika odporności na zerwanie jak i wartość współczynnika przepuklenia. Jednak ciągły spadek wartości wskaźnika oporu przedarcia zdecydował o zastosowaniu w dalszych badaniach maksymalnego czasu wygrzewania równego 10 minut.

5.2.3. Wpływ liczby powłok celulozowych na właściwości kompozytów

Na podstawie wyżej pokazanych wyników można stwierdzić, że naniesienie powłoki celulozowej na papier wpływa na właściwości strukturalne oraz w znacznym stopniu poprawia większość właściwości wytrzymałościowych. Dlatego też postanowiono sprawdzić czy naniesienie kolejnej powłoki również dodatkowo wpłynie na wyżej wymienione właściwości tak powstałego kompozytu. W tym celu na tą samą stronę papieru naniesiono dwu- i trzykrotnie powłokę stosując między powlekaniem dodatkowy proces wygrzewania przez 10 min, płukania oraz suszenia. Zastosowanie metody obejmującej wygrzewanie było uzasadnione dążeniem do uzyskania jak najwyższych właściwości mechanicznych wytwarzanych kompozytów. W kolejnym rozdziale zostały opisane również warianty nanoszenia powłoki celulozowej po obydwu stronach papieru.

ZDJĘCIA SEM



Rys. 72. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A, B - papieru, na który została naniesiona jedna powłoka; C, D - papieru, na który zostały naniesione dwie powłoki z zastosowaniem procesu wygrzewania między powlekaniami

Na wyżej przedstawionych zdjęciach Rys. 72 A i B możemy zaobserwować, iż w procesie nanoszenia i utrwalania jednej powłoki celulozowej podczas procesu wygrzewania roztwór wnikał w strukturę papieru. Powłoka celulozowa równomiernie osadza się na powierzchni włókien oplatając je i niejako wiążąc ze sobą. Jednakże jak można zaobserwować na kolejnych zdjęciach Rys. 72 C i D naniesienie kolejnych powłok celulozowych skutkowało coraz gorszym jej wnikiem w strukturę papieru a sama powłoka stawała się nierównomierna.

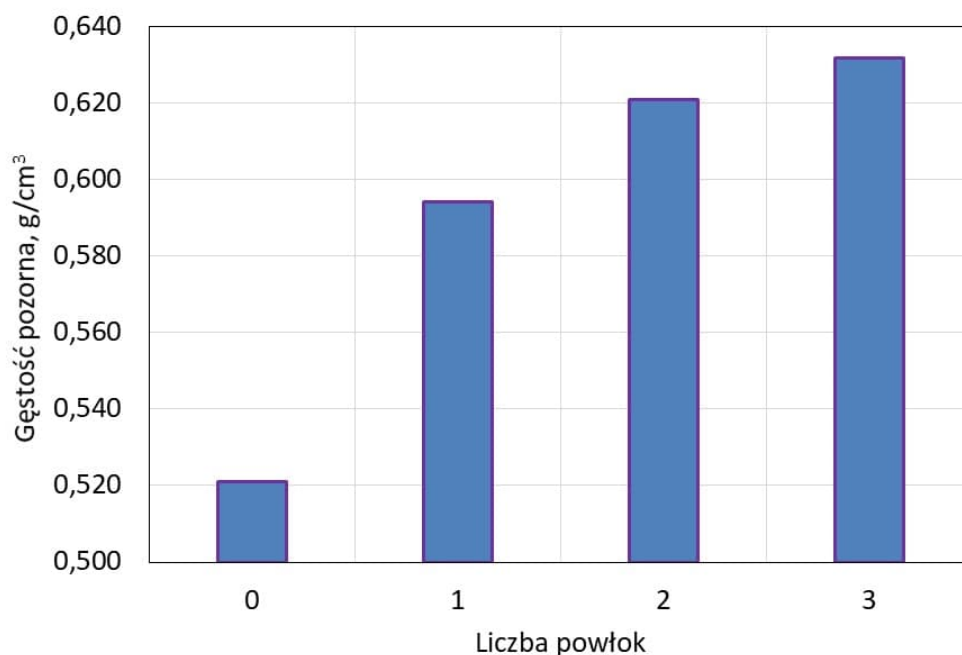
Można domniemywać, że było to spowodowane tym, że wnikanie kolejnych warstw było coraz bardziej ograniczone poprzez obecność wcześniejszej powłoki stanowiącej barierę dla kolejnych. Przy liczbie powłok powyżej 3 materiał stawał się bardzo nierówny, również sama procedura powlekania stwarzała coraz większe trudności. Ponadto można było zaobserwować nierównomierność naniesionej ostatniej warstwy. Zaobserwowano również, że każda operacja nanoszenia kolejnej powłoki powodowała (najprawdopodobniej na skutek mechanicznego tarcia pręta Mayera o powierzchnię już powleczonego materiału) powstawanie drobnych uszkodzeń powłoki wcześniejszej. Efektem tego było zwiększenie niejednorodności nanoszonej warstwy oraz obniżenie pozytywnego wpływu kolejnych warstw na właściwości mechaniczne papieru.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Jako pierwszą z właściwości strukturalnych, podobnie jak w przypadku badania wpływu czasu wygrzewania powłoki celulozowej na wytworzone kompozyty zbadano wpływ ilości powłok na wartość gęstości pozornej.

Tabela 29. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,521	1,52
1	0,594	1,09
2	0,621	2,41
3	0,632	1,31



Rys. 73. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości naniesionych powłok

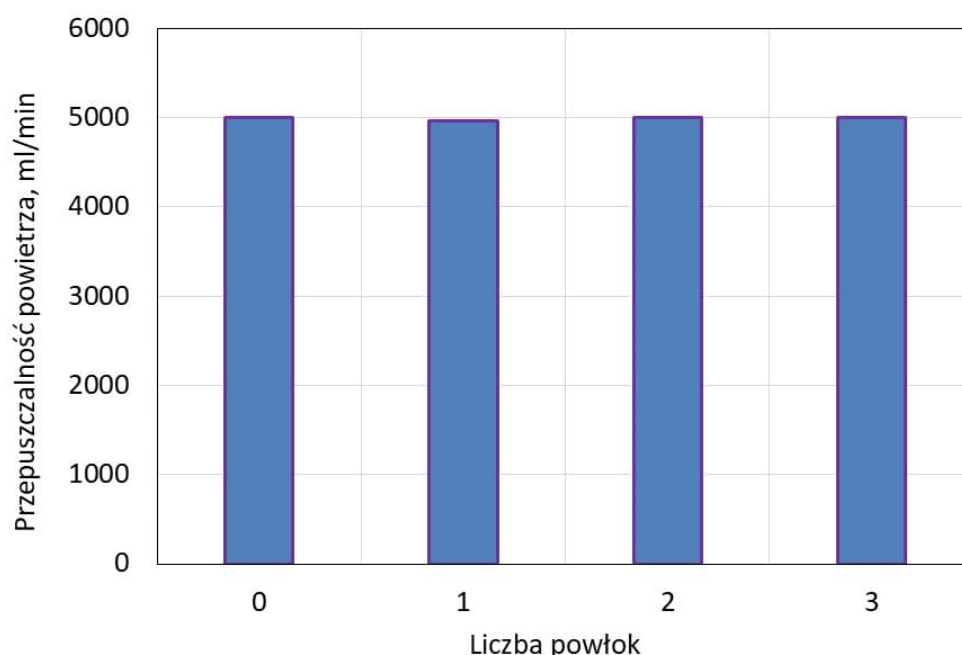
Zgodnie z przewidywaniami, wraz ze wzrostem liczby naniesionych powłok celulozowych wzrastała gęstość pozorna powlekanego papieru. Najwyższą wartość tego parametru równą 0,632 g/cm³ osiągnięto przy obecności trzech powłok, natomiast najniższą dla papieru bez żadnej powłoki (w tym wypadku wartość ta wynosiła 0,521 g/cm³). Można domniemywać, że przy kolejnych operacjach powlekania i wygrzewania, roztwór w coraz większym stopniu otaczał włókna i w konsekwencji zwiększał ich stopień wzajemnego związania, sprawiając tym samym, że struktura kompozytu była bardziej zwarta. Niestety, jak pokazały zdjęcia SEM dla tak wytworzonych kompozytów (Rys. 70 D), proces nanoszenia większej liczby powłok nie zachodził równomiernie na całej powierzchni papieru. Jednym z powodów tego faktu była najprawdopodobniej wysoka lepkość samego roztworu.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

W Tabeli 30 oraz na wykresie Rys. 74 zostały przedstawione wyniki dla przepuszczalności powietrza.

Tabela 30. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	>5000	10,0
1	4980	8,3
2	>5000	9,5
3	>5000	7,1



Rys. 74. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości naniesionych powłok

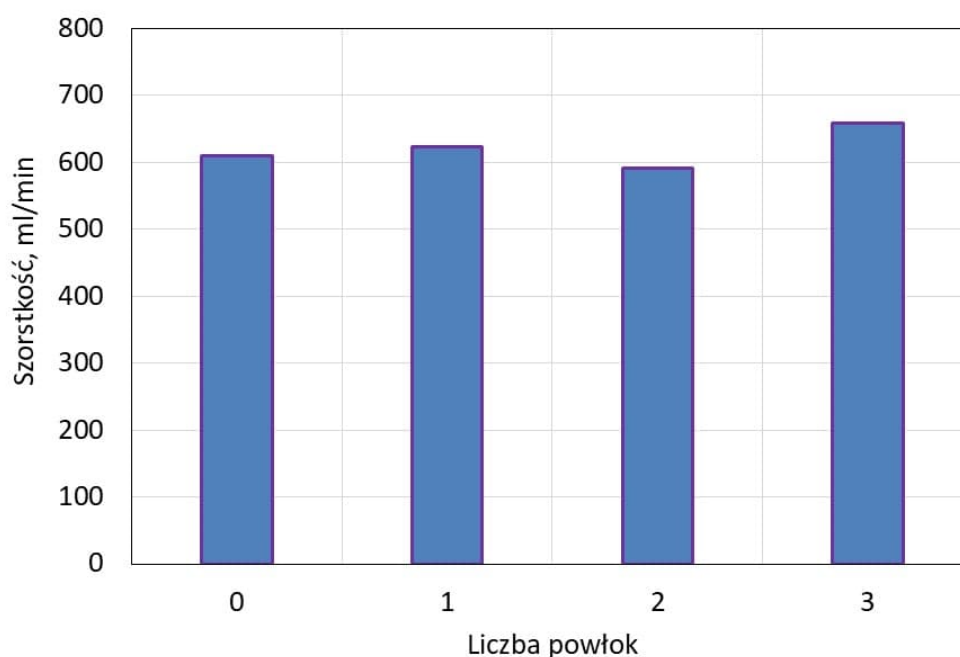
Z powyższych wyników możemy wywnioskować, że nałożenie dodatkowej ilości powłok na papier nie spowodowało większych zmian w przepuszczalności powietrza. Stosowany proces wygrzewania zarówno dla jednej powłoki jak i ich większej ilości skutkowało tym, że roztwór powlekający wnikał w głąb struktury papieru, a tylko miejscami wypełniał również przestrzenie między włóknami. Wartość tego parametru jest zbliżona do wartości otrzymywanych dla papierów niepowlekanych i wynosi ok. 5000 ml/min. Wyniki te wskazują również, że mimo naniesienia kilku warstw powłoki i stwierdzonego przyrostu gęstości pozornej materiału, kolejne warstwy celulozy nie powodowały całkowitego wypełnienia porów w strukturze materiału. Można domniemywać (również na podstawie wcześniejszych wyników oraz zdjęć mikroskopowych), iż nanoszona celuloza w postaci jej roztworu w NMMO głównie otacza elementy strukturalne papieru (włókna) natomiast po procesie wygrzewania i płukania nie pozostaje ona w przestrzeniach między włóknami.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Podobnie jak w przypadku przepuszczalności powietrza również dla szorstkości powierzchni otrzymane wyniki były zbliżone do siebie, co zostało przedstawione w Tabeli 31 oraz na wykresie Rys. 75.

Tabela 31. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnej liczby powłok

Liczba powłok	Szorstkość, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	611	16,21
1	623	8,72
2	591	9,10
3	658	10,29



Rys. 75. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości naniesionych powłok

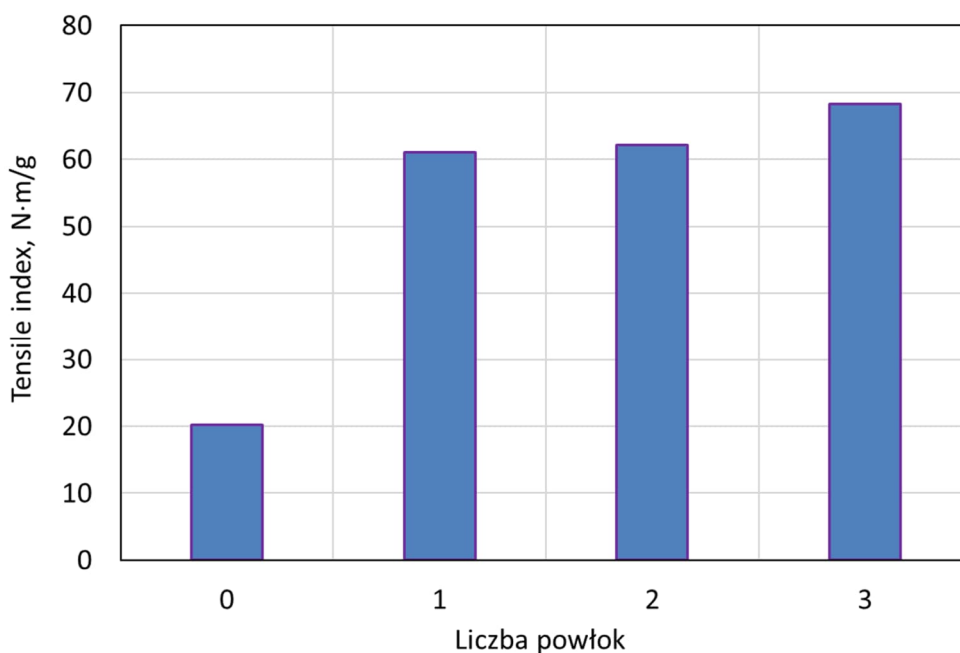
Analizując wyniki otrzymane dla szorstkości powierzchni można zauważyć, że dla różnej ilości powłok parametr ten nie uległ znaczącej zmianie w stosunku do papieru niepowlekanego. Prawdopodobne jest to, że największe zmiany w strukturze papieru mające wpływ na wartość szorstkości powierzchni, takie jak rozpuszczanie się frakcji drobnej pod wpływem obecnego w roztworze powlekającym NMMO nastąpiły podczas pierwszego powlekania. Dowodem na zwiększającą się nierównomierność powłoki wraz z kolejnymi powlekaniem jest maksymalna wartość równa 658 ml/min osiągnięta dla trzech powłok.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Jak już wcześniej wspomniano, jednym z najważniejszych parametrów wytrzymałościowych papieru jest odporność na zerwanie. W Tabeli 32 oraz na wykresie Rys. 76 zostały przedstawione wyniki otrzymane dla wskaźnika zerwania w zależności od liczby naniesionych powłok.

Tabela 32. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Tensile index, N·m/g	Obciążenie zrywające, N	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	20,21	23,16	27,43
1	61,09	66,29	4,69
2	62,20	72,91	14,87
3	68,30	79,03	19,18



Rys. 76. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości naniesionych powłok

Otrzymane wyniki dla wskaźnika odporności na zerwanie potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia, sformułowane przy omawianiu gęstości pozornej badanego materiału. Naniesienie większej ilości powłok spowodowało nie tylko wzrost zwartości struktury papieru, ale również jej wzmocnienie. Największy przyrost wskaźnika zerwania otrzymano dla kompozytu z trzema powłokami wynoszący 68,3 N·m/g. Warto jednak zauważyć, że przyrost wytrzymałości na zerwanie wraz z rosnącą liczbą powłok nie jest duży. Wynosi on ok. 1 N·m/g

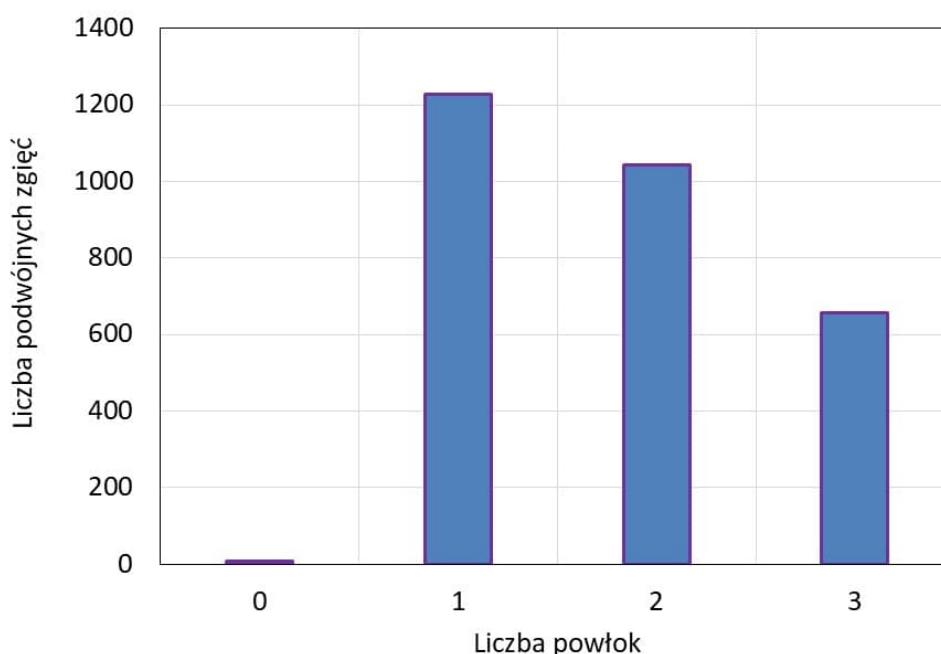
w przypadku zwiększenia liczby powłok z 1 do 2 oraz ok. 6 N·m/g przy dalszym zwiększaniu liczby powłok z 2 do 3. Odnosząc te wyniki do wzrostu skomplikowania procesu powlekania wraz z każdą kolejną powłoką, należy uznać, że uzyskiwane pozytywne efekty są nieadekwatne do rosnących trudności procesowych.

LICZBA PODWOJNYCH ZGIĘĆ

Poniżej zostały przedstawione wyniki otrzymane dla liczby podwójnych zgięć.

Tabela 33. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7	16,37
1	1228	12,47
2	1044	4,13
3	658	17,53



Rys. 77. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości naniesionych powłok

Nanoszenie dodatkowej ilości powłok wpływa negatywnie na wartość liczby podwójnych zgięć co możemy zaobserwować na wykresie Rys. 77. Najwyższą wartość tego parametru otrzymano dla kompozytu z jedną powłoką. Na tej podstawie można domniemywać, że kolejne procesy nanoszenia powłoki a tym samym ponowny kontakt włókien z NMMO spowodował dalszy proces rozpuszczania się włókien i frakcji drobnej. Jednocześnie można przypuszczać, że kolejne procesy wypłukiwania rozpuszczalnika z powłoki nie do końca były obojętne

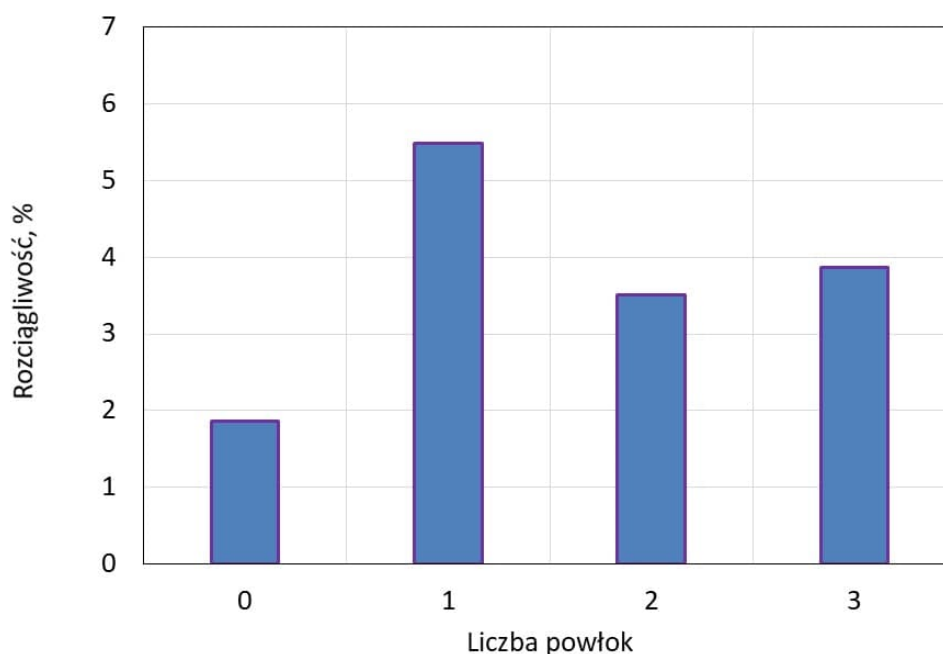
z punktu widzenia zachowania nienaruszalności struktury papieru. Zanurzenie powleczonego materiału w wodzie mogło też spowodować nieznaczną utratę włókien - tych, które podczas powlekania nie zostały wystarczająco spojone warstwą nanoszonej celulozy i w konsekwencji podczas procesu wyflukiwania rozpuszczalnika oddzielały się od struktury materiału.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Otrzymane wartości rozciągliwości zostały przedstawione w Tabeli 34 i na wykresie poniżej.

Tabela 34. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	1,86	10,19
1	5,48	3,12
2	3,51	26,02
3	3,86	25,84



Rys. 78. Zależność wartości rozciągliwości od ilości naniesionych powłok

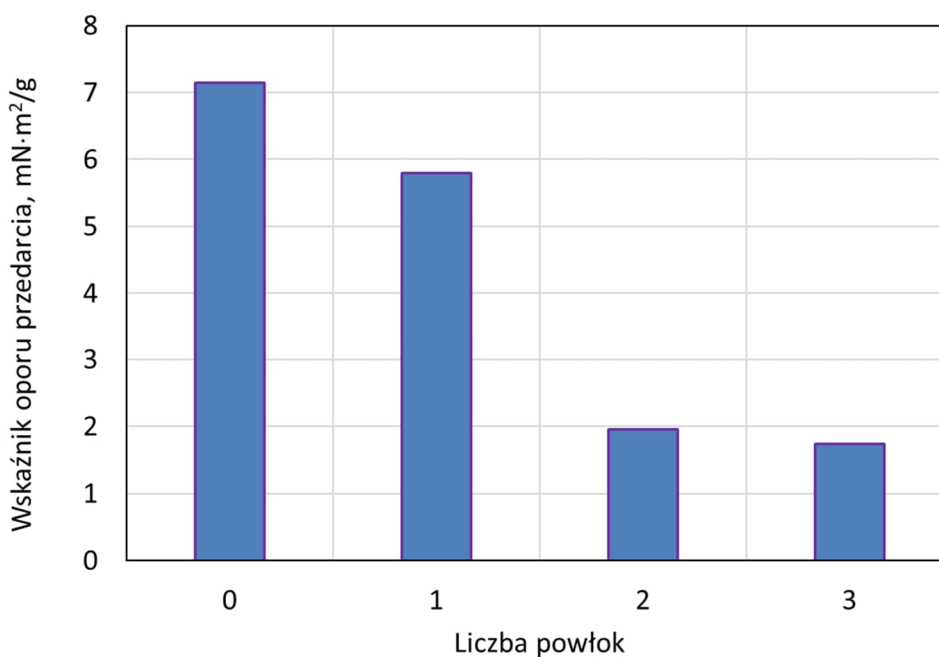
Otrzymane wyniki rozciągliwości potwierdzają fakt, iż ponowny kontakt z NMMO negatywnie wpływa na włókna poprzez osłabienie ich struktury. Jak można zaobserwować najwyższą wartości rozciągliwości otrzymano dla kompozytów z jedną powłoką (5,48%), a dla większej ilości powłok wartość ta była niższa. Zgodnie z przewidywaniami najniższą wartość otrzymano dla papierów niepowlekanych wynoszącą 1,86%.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Wartości wskaźnika oporu przedarcia zostały przedstawione w Tabeli 35 oraz na wykresie Rys. 79.

Tabela 35. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Wskaźnik oporu przedarcia, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7,14	12,47
1	5,80	7,39
2	1,95	2,60
3	1,73	8,51



Rys. 79. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości naniesionych powłok

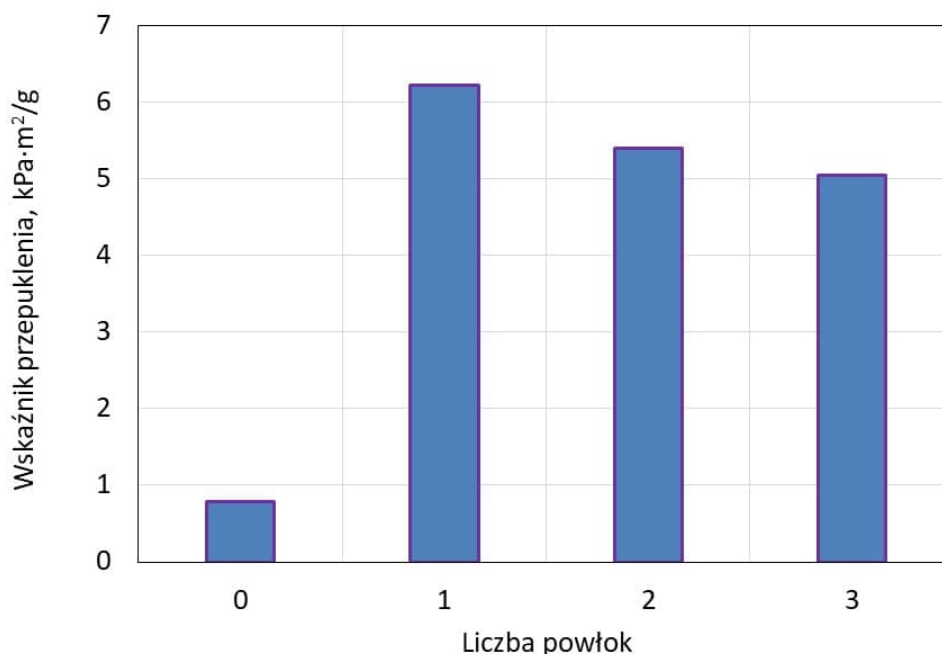
Podobne jak w przypadku liczby podwójnych zgięć obserwujemy spadek odporności kompozytów na przedarcie. Najprawdopodobniej spadek ten jest spowodowany ponownym wpływem NMMO na włókna oraz utratą włókien podczas kąpieli płuczającej. Po naniesieniu powłoki wartość odporności na przedarcie zaczęła maleć z 7,14 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ do wartości 5,80 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ w stosunku do papierów niepowlekanych. Naniesienie większej ilości powłok spowodowało znaczne obniżenie odporności na przedarcie kompozytu co najlepiej widać dla dwóch i trzech powłok, gdzie wartość oporu przedarcia wahała się w granicach 1,73-1,95 $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

W Tabeli 36 oraz na wykresie Rys. 80 zostały przedstawione wyniki otrzymane dla wskaźnika przepuklenia.

Tabela 36. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnej ilości powłok

Liczba powłok	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,79	1,45
1	6,22	5,92
2	5,40	16,71
3	5,04	13,52



Rys. 80. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości naniesionych powłok

W mniejszym stopniu, ale również odporności na przepuklenie malała wraz liczbą nanoszonych powłok celulozowych. Najwyższy wynik osiągnięto dla kompozytu z jedną powłoką (6,22 kPa·m²/g) dla pozostałych wariantów wartości te były niższe (np. 5,04 kPa·m²/g dla trzech powłok). Najniższą odpornością na przepuklenie charakteryzował się papier bez powłoki.

Podsumowując powyższe wyniki można stwierdzić, że nanoszenie kolejnych warstw powłoki celulozowej wpływało na właściwości strukturalne i mechaniczne papieru. Niektóre z tych właściwości wzrastały wraz z rosnącą liczbą powłok (gęstość pozorna, odporność na rozciąganie – tensile index) inne – malały (wskaźnik odporności na przedarcie, liczba

podwójnych zgięć, wskaźnik przepuklenia). Wyniki te wskazują, że oddziaływanie roztworu celulozy w NMMO oraz późniejszy wpływ pozostałej powłoki celulozowej na właściwości tak stworzonego kompozytu są złożone. Najprawdopodobniej nanoszenie kolejnych warstw skutkowało coraz mniejszym wnikaniem w głąb struktury papieru i nie powodowało całkowitego wypełnienia znajdujących się w niej porów (na co wskazuje rosnąca gęstość pozorna materiału). Wyniki pomiarów szorstkości powierzchni mogą potwierdzać że największe zmiany strukturalne nastąpiły podczas pierwszego powlekania a kolejne powodowały jedynie wzrost nierównomierności naniesionej powłoki czego dowodem były wykonane zdjęcia SEM. Efekt taki może wynikać z wysokiej lepkości roztworu na skutek czego wcześniejsze warstwy mogły być częściowo uszkodzane mechanicznie - poprzez samo tarcie pręta powlekającego. Nie bez znaczenia był prawdopodobnie fakt, iż obecność rozpuszczalnika (NMMO) w kolejnej powłoce także powodował zmiany na skutek częściowego rozpuszczania się zestalonej już warstwy celulozy.

W przypadku właściwości wytrzymałościowych jedynie dla wskaźnika odporności na zerwanie obserwujemy niewielki wzrost tego parametru dla większej ilości powłok. Może to świadczyć o wzroście zwartości struktury papieru a co za tym idzie również jej wzmocnieniu. Analizując wyniki otrzymane dla pozostałych właściwości wytrzymałościowych - w szczególności znacznego obniżenia odporności na przedarcie, która jak powszechnie wiadomo zależy głównie od długości i wytrzymałości włókien celulozowych - zaobserwowano negatywny wpływ nanoszenia kolejnych warstw. Na podstawie uzyskanych wyników można domniemywać, iż w wyniku ponownego nanoszenia powłoki, NMMO wnika (przynajmniej częściowo) w strukturę papieru i powoduje dalsze rozpuszczanie się włókien. Również ponowne jego wypłukiwanie przyczynia się do utraty pewnej części włókien, które były słabo związane z powłoką celulozową lub strukturą samego materiału. W efekcie końcowym uzyskujemy materiał o ogólnie gorszych właściwościach mechanicznych.

5.2.4. Wpływ powlekania dwustronnego i wielowarstwowego na właściwości otrzymanych kompozytów

Jak już wcześniej wspomniano dodatkowo sprawdzono wpływ nanoszenia powłoki po obydwóch stronach papieru dla warstwy podwójnej i pojedynczej. Na papier nanoszono warstwę po jednej jak i po drugiej stronie wykonując proces wygrzewania i wypłukiwania rozpuszczalnika pomiędzy powlekaniami.

Zarówno w zestawieniach wyników umieszczonych w tabelach jak i na wykresach użyto następujących oznaczeń:

- papier jednostronnie, jednokrotnie powlekany – **1str/1pow**

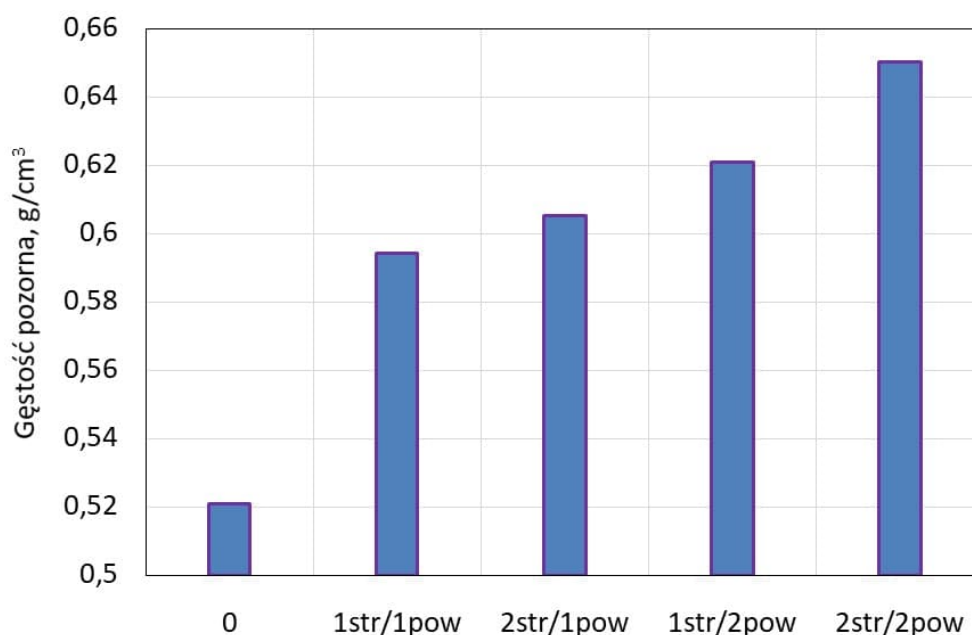
- papier dwustronnie, jednokrotnie powlekany – **2str/1pow**
- papier jednostronnie, dwukrotnie powlekany – **1str/2pow**
- papier dwustronnie, dwukrotnie powlekany – **2str/2pow**

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Otrzymane wartości gęstości pozornej zostały przedstawione w poniższej Tabeli 37 oraz na wykresie Rys. 81.

Tabela 37. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,521	1,52
1str/1pow	0,594	1,09
2str/1pow	0,605	2,08
1str/2pow	0,621	2,41
2str/2pow	0,650	2,37



Rys. 81. Zależność wartości gęstości pozornej od zastosowanego wariantu powlekania

Wartość gęstości pozornej wrosła wraz ze wzrostem ilości naniesionych powłok celulozowych. Największą wartość 0,650 g/cm³ otrzymano dla kompozytu, który był powleczony zarówno po jednej jak i po drugiej stronie dwukrotnie. Natomiast zgodnie z przewidywaniami najmniejszą gęstością pozorną charakteryzował się papier, na który

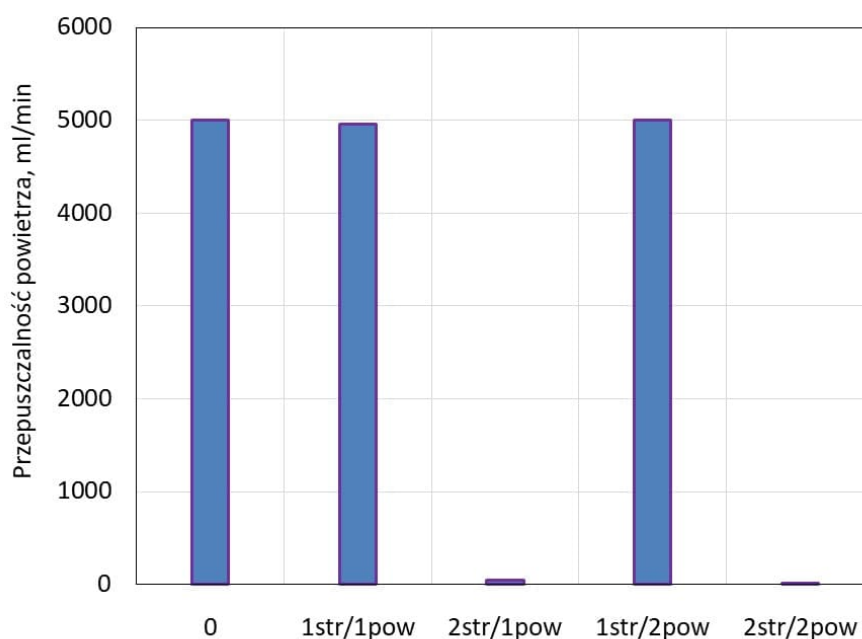
naniesiono tylko jedną powłokę. W odniesieniu do gęstości pozornej papieru referencyjnego (bez powłok), wartość tego parametru rosła wraz z liczbą nanoszonych obustronnie powłok.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Poniżej zostały przedstawione Rys. 82 oraz Tabela 38 zawierające wyniki przepuszczalności powietrza.

Tabela 38. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	>5000	10,0
1str/1pow	4980	38,8
2str/1pow	50,60	62,5
1str/2pow	>5000	52,7
2str/2pow	4,27	71,5



Rys. 82. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od zastosowanego wariantu powlekania

Z wykresu na Rys. 82 widzimy, że największe wartości przepuszczalności powietrza osiągnięto dla papierów jednostronnie powlekanych zarówno z jedną jak i z dwiema powłokami, wynosiły one około 5000 ml/min i były takie same jak dla papierów niepowlekanych. Najmniejszą wartość otrzymano dla papieru powlekanego dwustronnie,

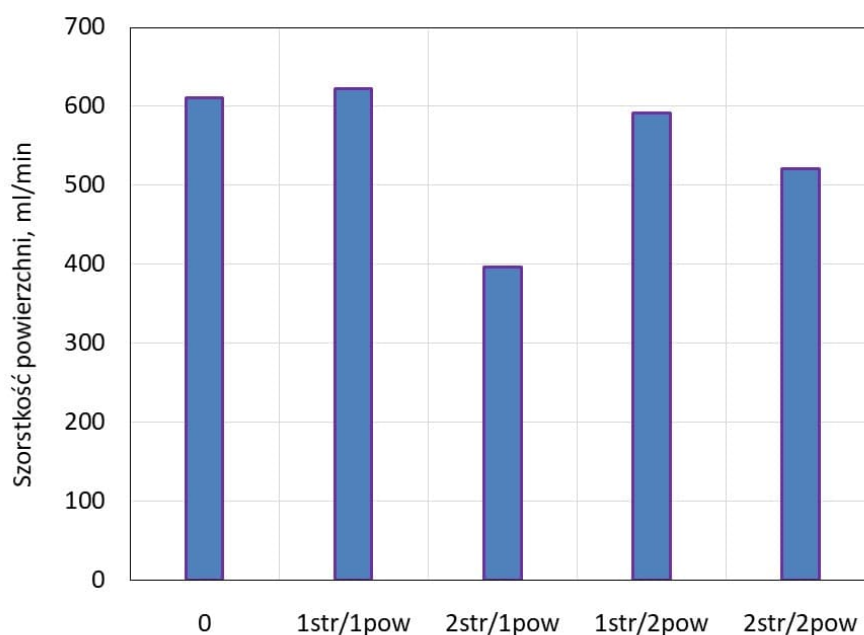
z dwoma powłokami po jednej jak i po drugiej stronie a przepuszczalność powietrza wynosiła 4,27 ml/min. Dzięki tym wynikom potwierdza się fakt, iż nanoszenie powłoki i późniejsze wygrzewanie powoduje wnikanie jej w głąb struktury papieru i najprawdopodobniej wypełnianie przestrzeni między włóknami. Podobnie było w przypadku papieru z jedną powłoką z jednej i z drugiej strony, gdzie wartość przepuszczalności powietrza była niska i wyniosła dla tego kompozytu ok. 50 ml/min. Możemy również zauważyć, że obustronne naniesienie powłoki, nawet przy zastosowaniu dodatkowego procesu wygrzewania, w znacznym stopniu wpływało na (zwiększało) właściwości barierowe takiego kompozytu.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Wyniki szorstkości powierzchni zostały pokazane na wykresie Rys. 83 oraz w Tabeli 39.

Tabela 39. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Szorstkość, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	611,00	16,21
1str/1pow	623,00	8,72
2str/1pow	397,00	12,49
1str/2pow	591,00	9,10
2str/2pow	521,00	36,92



Rys. 83. Zależność wartości szorstkości powierzchni od zastosowanego wariantu powlekania

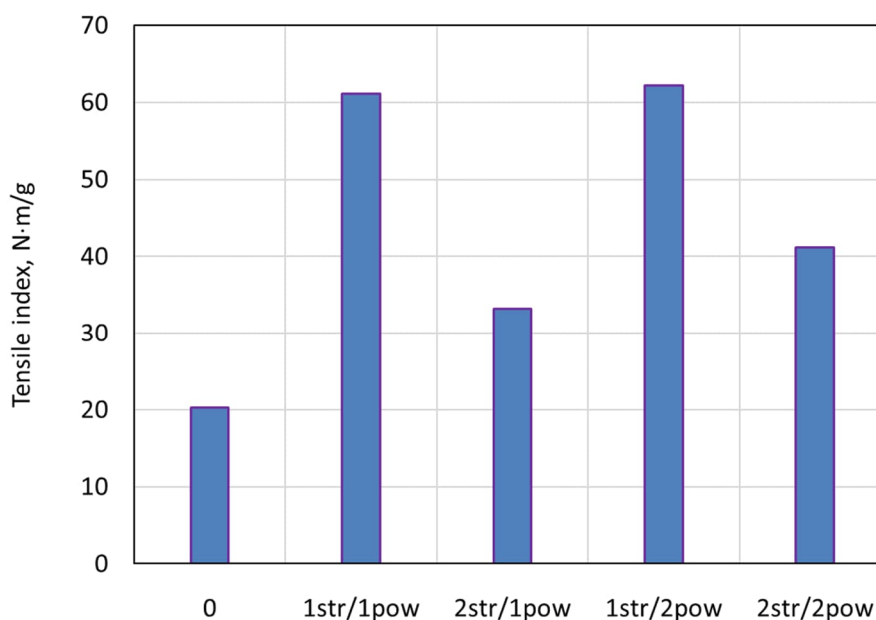
Podobnie jak w przypadku przepuszczalności powietrza, największe wartości szorstkości powierzchni otrzymano dla papierów jednostronnie powlekanych. Zarówno dla papierów z jedną jak i z dwiema powłokami wartość ta wyniosła około 600 ml/min i była podobna do wartości uzyskanej dla papieru bez powłoki. Najmniejszą wartość szorstkości powierzchni równą 397 ml/min otrzymano dla papieru z jedną powłoką z jednej jak i z drugiej strony. Warto dodać, że w przypadku papierów obustronnie powlekanych, szorstkość obu stron takiego kompozytu była porównywalna.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

W Tabeli 40 zostały przedstawione wyniki wskaźnika zerwania.

Tabela 40. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Tensile index, N·m/g	Obciążenie zrywające, N	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	20,21	23,16	27,43
1str/1pow	61,09	66,29	4,69
2str/1pow	33,2	39,37	5,11
1str/2pow	62,2	72,91	4,87
2str/2pow	41,2	50,73	2,89



Rys. 84. Zależność wartości wskaźnika zerwania od zastosowanego wariantu powlekania

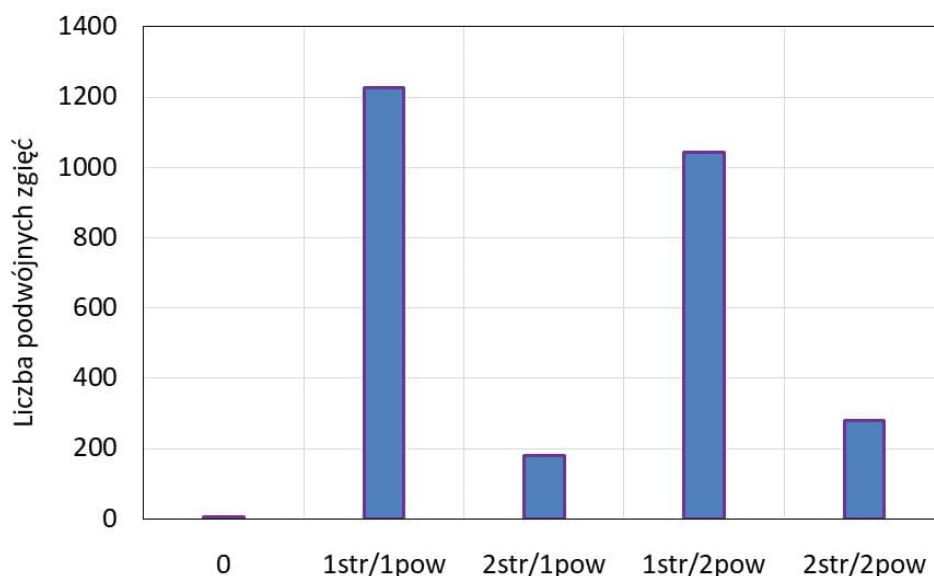
Podobną tendencję jak dla przepuszczalności powietrza oraz szorstkości powierzchni obserwujemy dla wskaźnika zerwania. Najwyższe wartości otrzymano dla papierów które były powlekane tylko z jednej strony. Natomiast najniższą wartość wskaźnika zerwania otrzymano dla papierów dwustronnie powlekanych z jedną powłoką i wynosiła 33,2 N·m/g, ale była to wartość i tak wyższa w porównaniu do papieru referencyjnego (niepowlekanego), dla którego wartość wskaźnika zerwania wynosiła zaledwie ok. 20 N·m/g. Obniżenie wartości wskaźnika zerwania dla papierów powlekanych dwustronnie może świadczyć o nadmiernym i niekorzystnym, przy przedłużającym się kontakcie ze strukturą materiału, wpływie NMMO, który zarówno z jednej jak i z drugiej strony papieru powodował rozpuszczanie materiału celulozowego.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

W Tabeli 41 oraz na wykresie Rys. 85 zostały przedstawione wyniki liczby podwójnych zgięć.

Tabela 41. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7	16,37
1str/1pow	1228	9,47
2str/1pow	180	9,73
1str/2pow	1044	4,13
2str/2pow	280	5,36



Rys. 85. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od zastosowanego wariantu powlekania

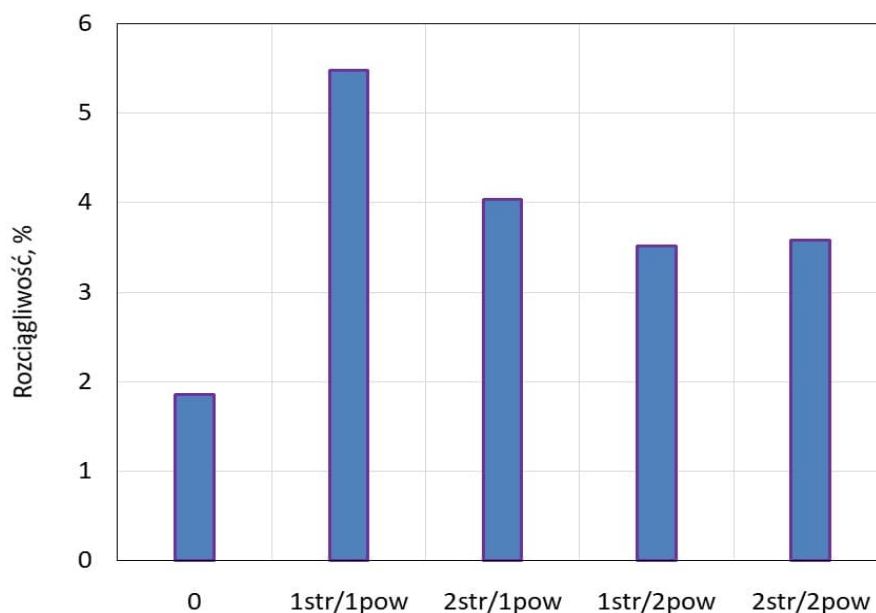
Dodatkowy kontakt roztworu celulozowego a tym samym kontakt z NMMO zarówno jednej jak i drugiej strony papieru również w znacznym stopniu spowodował obniżenie wartości liczby podwójnych zgięć dlatego też najwyższą wartość wynoszącą 1260 osiągnięto dla papierów z jedną powłoką naniesioną tylko z jednej strony. Natomiast najniższą wartość liczby podwójnych zgięć osiągnięto dla papieru z jedną powłoką po obu stronach. Naniesienie dodatkowych powłok z obydwu stron spowodowało niewielki wzrost tego parametru z 180 do 280. Wartości uzyskane dla papierów dwustronnie powlekanych były i tak wyższe niż dla papieru niepowlekanego dla którego wartość liczby podwójnych zgięć wynosiła zaledwie 7.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Wyniki dla rozciągliwości zostały przedstawione w Tabeli 42 oraz na wykresie Rys. 86.

Tabela 42. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	1,86	10,19
1str/1pow	5,48	11,54
2str/1pow	4,04	5,63
1str/2pow	3,51	26,02
2str/2pow	3,58	16,77



Rys. 86. Zależność wartości rozciągliwości od zastosowanego wariantu powlekania

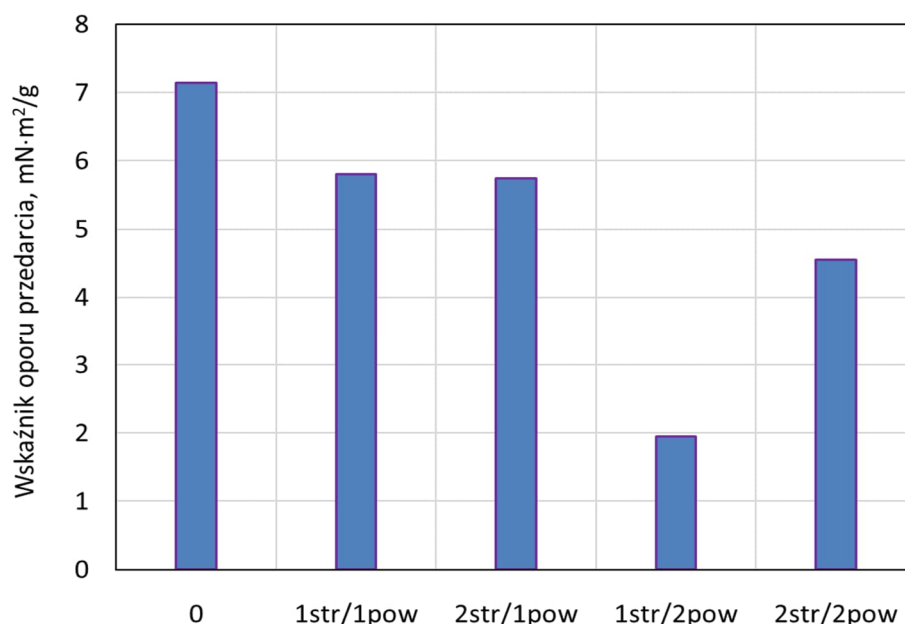
Inaczej niż w przypadku wskaźnika odporności na zerwanie oraz liczby podwójnych zgięć, kształtowały się właściwości badanych próbek papieru podczas badania ich rozciągliwości. Najwyższą wartość rozciągliwości, równą 5,48%, osiągnięto dla papieru powlekanego jednokrotnie i jednostronnie. Wraz ze wzrostem naniesionych powłok zarówno po jednej jak i po drugiej stronie wartość rozciągliwości zaczęła maleć. Na tej podstawie można stwierdzić, że kolejne procesy nanoszenia powłoki a tym samym dłuższy kontakt rozpuszczalnika z włóknami spowodował ich osłabienie. Jednak i tak w porównaniu do papieru referencyjnego wartość rozciągliwości była wyższa dla pozostałych kompozytów powlekanych dwustronnie i z dwiema powłokami z jednej strony.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

W tabeli poniżej oraz na wykresie Rys. 87 zostały przedstawione wyniki wskaźnika oporu przedarcia dla różnych wariantów powlekania.

Tabela 43. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Wskaźnik oporu przedarcia, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7,14	12,47
1str/1pow	5,80	14,35
2str/1pow	5,74	9,81
1str/2pow	1,95	2,60
2str/2pow	4,55	2,74



Rys. 87. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od zastosowanych wariantów powlekania

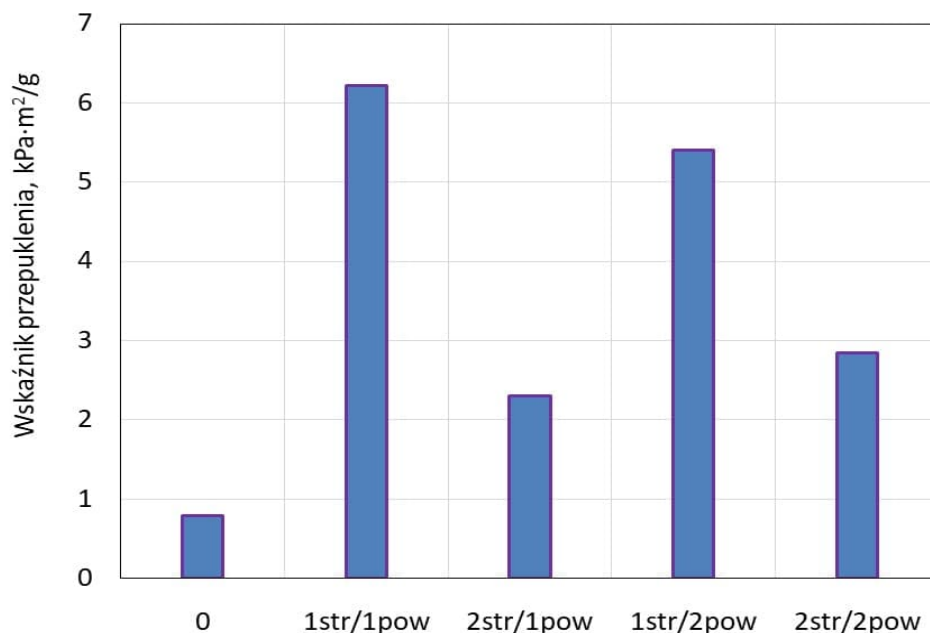
Najwyższy wynik został uzyskany dla papierów, które były powlekane jednokrotnie z obydwu stron i wyniósł 5,74 mN·m²/g, jednak był on niższy od papieru referencyjnego którego wartość odporności na zerwanie wynosiła 7,14 mN·m²/g. Natomiast najniższy podobnie jak w przypadku rozciągłości uzyskano dla papierów powlekanych dwukrotnie po jednej ze stron a jego wartość wyniosła 1,95 mN·m²/g. Zarówno dla papierów z jedną powłoką po jednej stronie jak i dla papierów z dwoma powłokami po obydwu stronach wyniki były podobne i wyniosły około 4,50 mN·m²/g.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Wyniki otrzymane podczas badania wskaźnika przepuklenia zostały przedstawione w Tabeli 44 oraz na wykresie Rys. 88.

Tabela 44. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych wariantów powlekania

Warianty powlekania	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,79	1,45
1str/1pow	6,22	5,93
2str/1pow	2,30	4,17
1str/2pow	5,40	6,71
2str/2pow	2,85	6,78



Rys. 88. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od zastosowanych wariantów powlekania

Podobnie jak w przypadku wskaźnika zerwania oraz liczby podwójnych zgięć najwyższe wartości zostały osiągnięte dla papierów jednokrotnie powlekanych z jednej strony 6,22 kPa·m²/g oraz dla papieru z dwoma powłokami po tej samej stronie 5,40 kPa·m²/g. Natomiast najniższą wartość osiągnięto dla papierów które były powlekane jednokrotnie z obydwu stron, jednak wartość ta i tak była wyższa niż ta którą otrzymano dla papieru niepowlekanego.

Podsumowując badania, które zostały wykonane w ramach tego punktu należy stwierdzić, że najlepsze wartości wytrzymałościowe osiągnięto dla papierów które miały naniesioną tylko jedną powłokę i tylko z jednej strony. Kolejne powlekania jak i zastosowana metoda powlekania dwustronnego w znacznym stopniu obniżyła niektóre właściwości wytrzymałościowe takie jak wskaźnik zerwania czy liczba podwójnych zgięć kompozytów wykonanych tą metodą. Dlatego w dalszych badaniach zdecydowano się nanosić tylko jedną powłokę po jednej stronie papieru.

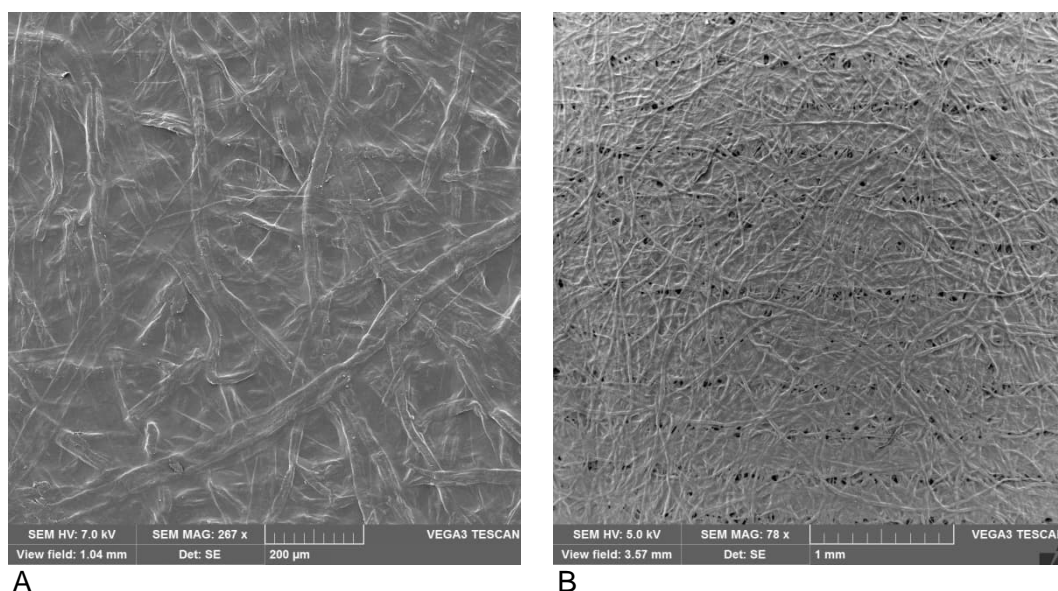
5.2.5. Wpływ grubości powłoki na właściwości wytwarzanych kompozytów

Ostatnim punktem badawczym wykonanym w ramach niniejszego rozdziału było badanie wpływu grubości nanoszonej powłoki na właściwości strukturalne i mechaniczne wytwarzanych kompozytów włóknistych. Różna grubość powłoki była uzyskiwana poprzez zastosowanie różnego rodzaju prętów Mayera. Zgodnie z Tabelą nr 10, do badań wytypowano wstępnie trzy rodzaje prętów:

- pręt nr 3 dający grubość powłoki równą 7,6 μm ,
- pręt nr 5 dający grubość powłoki równą 12,7 μm ,
- pręt nr 6 dający grubość powłoki równą 15,2 μm .

Założono, iż wyniki tych badań tzn. uzyskane właściwości wytworzonych kompozytów pozwolą wytypować optymalną grubość pręta Mayera (i tym samym grubość powłoki) oraz wskazać, które rodzaje prętów (o niższej lub wyższej numeracji) powinny być dalej przebadane i wykorzystane. Kluczowym kryterium decyzyjnym było uzyskanie ciągłej i równomiernej struktury powłoki oraz wysokie właściwości strukturalne i mechaniczne kompozytu.

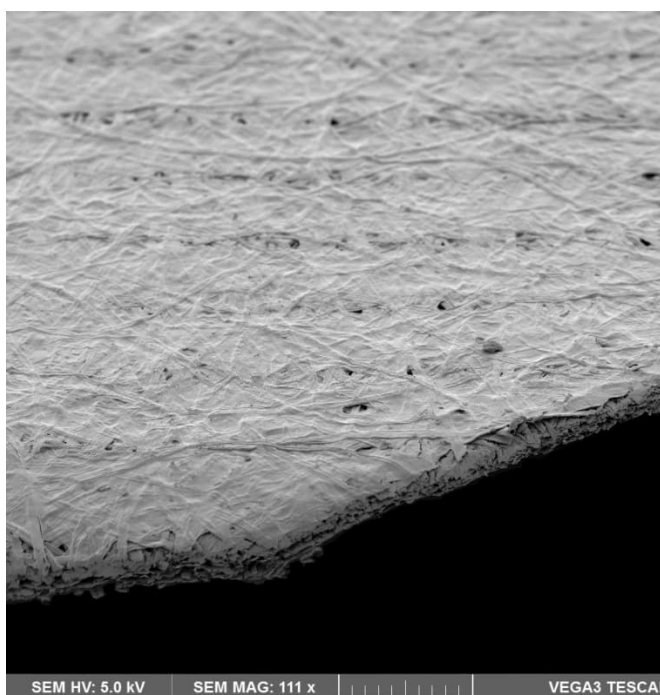
OBSERWACJE STRUKTURY POWŁOK PRZY UŻYCIU MIKROSKOPU ELEKTRONOWEGO (SEM)



Rys. 89. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A-papieru powlekanego z zastosowaniem standardowego pręta Mayera nr 3; B-papieru powlekanego standardowym prętym Mayera nr 5

Na Rys. 89 przedstawiono obrazy powierzchni wytworzonej powłoki dla dwóch rodzajów prętów Mayera: nr 3 i nr 5. Można zauważyć, że podczas procesu powlekania papieru bez

dodatkowego wygrzewania oraz zastosowanie pręta nr 3 pozwoliło na uzyskanie ciągłej i jednolitej powłoki bez widocznych uszkodzeń. Natomiast stosowanie prętów o grubszym nawoju powodowało powstanie grubszej powłoki, jednakże struktura tej powłoki nie była jednolita i ciągła co można wyraźnie zaobserwować na Rys. 90. W miejscach, gdzie po powierzchni papieru przesuwiał się drut nawojowy warstwa powłoki została częściowo uszkodzona. Przyczyną tego faktu była najprawdopodobniej zbyt duża grubość samego drutu nawiniętego na pręcie Mayera, co przy dużej lepkości nanoszonego roztworu, podczas powlekania powodowało powstawanie pustych przestrzeni, które nie zostały już wypełnione roztworem celulozy, mimo że średnia ilość nanoszonego roztworu była większa. Obserwacje te były pierwszym sygnałem, iż stosowanie prętów Mayera o numeracji większej niż 3 nie jest wskazane.



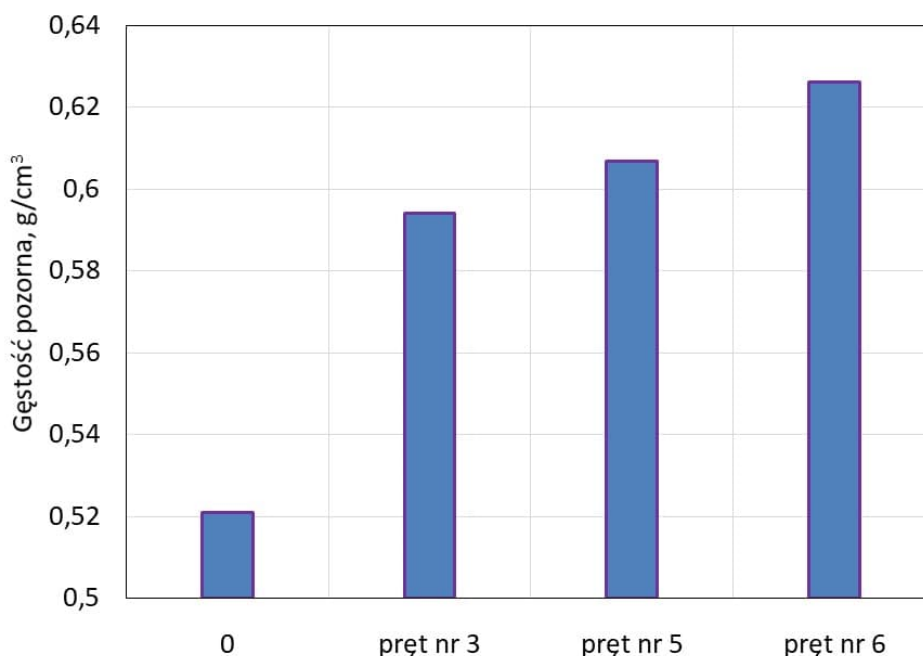
Rys. 90. Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla papieru powlekanego standardowym prętem Mayera nr 5

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Wartości gęstości pozornej uzyskanej dla różnej grubości powłoki zostały przedstawione w Tabeli 45 oraz na Rys. 91.

Tabela 45. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych prętów

Pręt	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,521	1,52
3	0,594	1,10
5	0,607	2,69
6	0,626	1,52



Rys. 91. Zależność wartości gęstości pozornej od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

Zgodnie z oczekiwaniami wraz ze zwiększającą się grubością powłoki zwiększała się również wartość gęstości pozornej kompozytu włóknistego. Najniższe wartości uzyskano dla grubości powłoki wynoszącej 7,6 μm – gęstość pozorna była równa 0,594 g/cm³. Natomiast najwyższą wartość gęstości pozornej uzyskano dla materiału, który był powlekany przy zastosowaniu pręta nr 6 (0,626 g/cm³). Trzeba podkreślić, że są to wartości średnie, które nie odzwierciedlają równomierności struktury wytworzonego kompozytu. Jak wcześniej wspomniano, dla prętów Mayera o numeracji wyższej niż 3 zaobserwowano nierównomierności w nanoszonych powłokach, co pogarszało ogólną jakość materiału. Warto zauważyć, że ze względu na to, że nierówności te występowały w skali mikroskopowej,

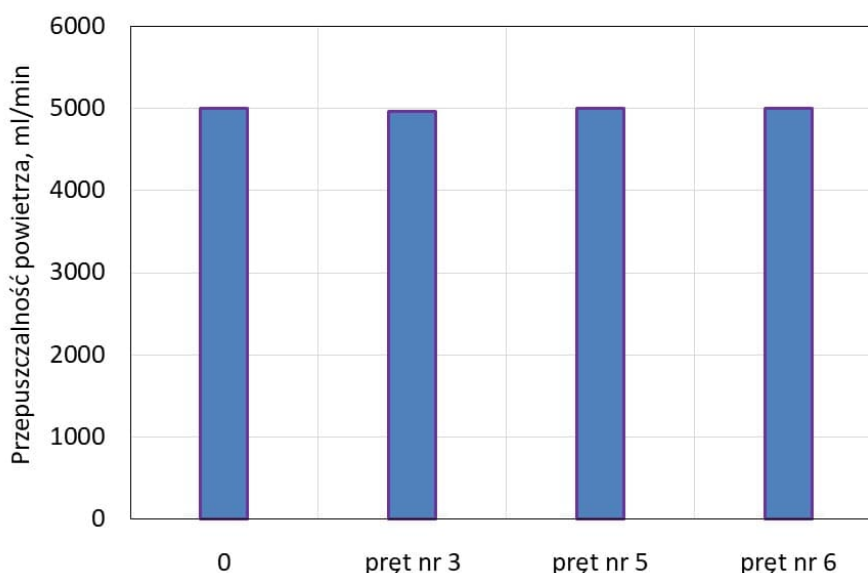
nie są one widoczne we współczynniku zmienności gęstości pozornej (Tabela 45). Wynika to z faktu, iż stopka pomiarowa standardowego grubościomierza ma powierzchnię większą od wielkości nierówności.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

W Tabeli 46 oraz na Rys. 92 zostały przedstawione wartości przepuszczalności powietrza.

Tabela 46. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych prętów

Pręt	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	>5000	-
3	4980	-
5	>5000	-
6	>5000	-



Rys. 92. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

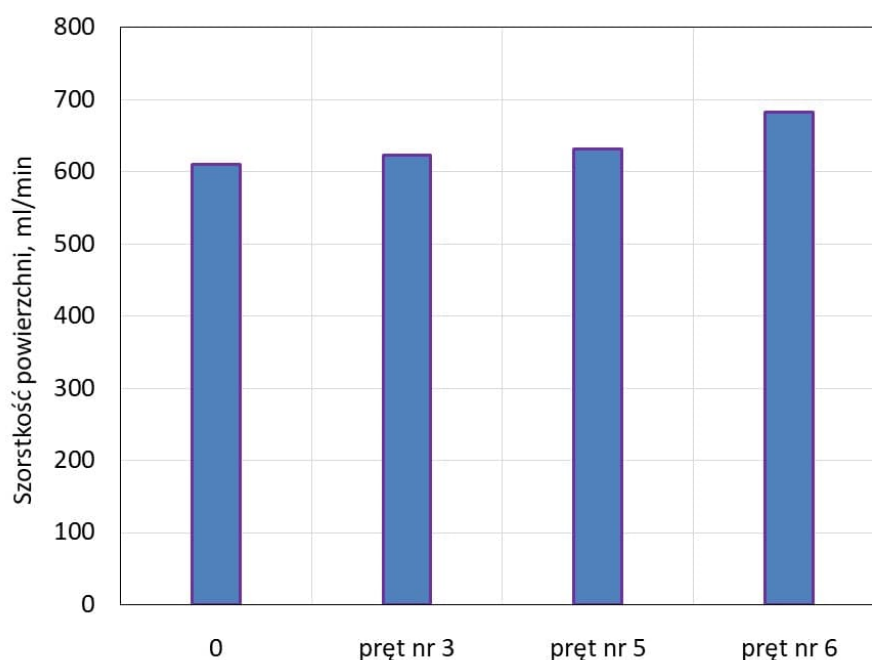
W przypadku przepuszczalności powietrza zastosowanie różnego rodzaju prętów nie miało wpływu na ten parametr a uzyskane wyniki były bardzo wysokie – ponad 5000 ml/min. Oznaczało to, że niezależnie od grubości powłoki, przy zastosowaniu dodatkowego wygrzewania, struktura kompozytu stanowiła znikomą barierę dla przenikalności gazów, co w niektórych zastosowaniach (np. w przypadku materiałów filtracyjnych) może stanowić zaletę tego materiału.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Wyniki szorstkości powierzchni zostały przedstawione na w Tabeli 47 oraz na wykresie Rys. 93.

Tabela 47. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych prętów

Pręt	Szorstkość powierzchni, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	611	16,21
3	623	8,72
5	631	6,83
6	683	9,47



Rys. 93. Zależność wartości szorstkości powierzchni od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

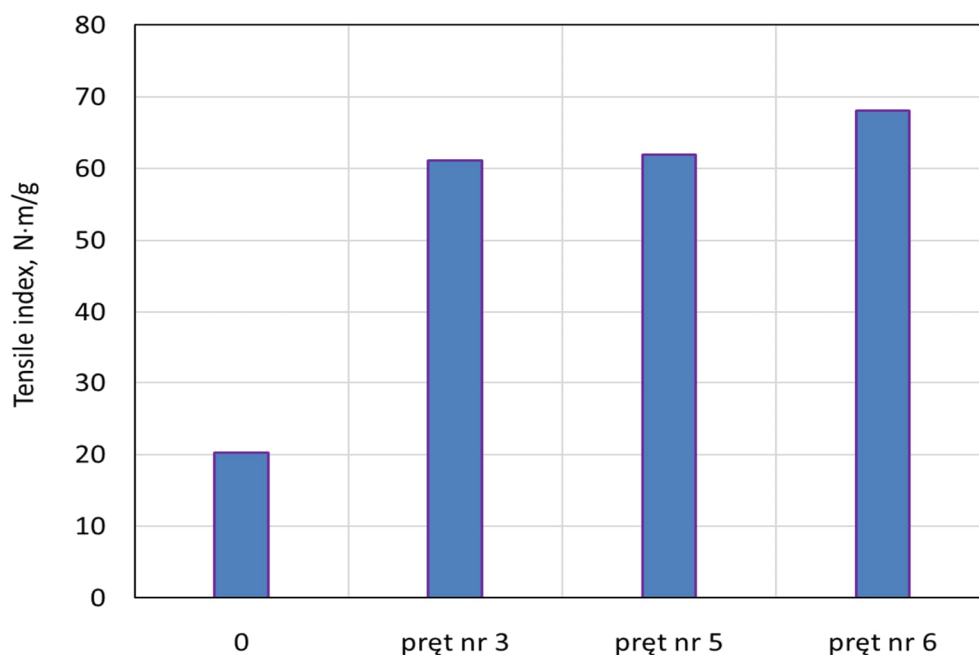
Uzyskane wartości szorstkości powierzchni w zależności od grubości naniesionej powłoki były zbliżone do siebie i wyniosły dla grubości powłoki równej 7,6 μm 623 ml/min, dla grubości 12,7 μm 631 ml/min oraz dla grubości powłoki równej 15,2 μm wynosiły 683 ml/min. Wzrost szorstkości powierzchni wytwarzanych kompozytów wraz z rosnącą grubością nanoszonej powłoki może wskazywać na rosnącą nierównomierność tej powłoki. Stanowi to kolejną informację o ograniczeniach stosowanej metody nanoszenia powłok.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Tabela 48 oraz Rys. 94 przedstawiają wyniki uzyskane w wyniku badań wskaźnika zerwania omawianych próbek papieru powlekanych regenerowaną celulozą o różnej grubości warstwy.

Tabela 48. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych prętów

Pręt	Tensile index, N·m/g	Obciążenie zrywające, N	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	20,21	23,16	27,43
1	61,09	66,29	2,69
2	61,90	71,75	1,62
3	68,10	80,19	3,29



Rys. 94. Zależność wartości wskaźnika zerwania od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayra

W przypadku wskaźnika zerwania najwyższe wartości otrzymano dla papierów które były powlekane prętem nr 6 a grubość powłoki wynosiła 15,2 μm . Wysoka wartość wskaźnika zerwania dla pręta nr 6 może świadczyć o tym, że siły zrywające w głównej mierze oddziaływały już na samą powłokę. Należy pamiętać, że pręty o wyższej numeracji (>3) dawały powłokę nierównomierną, z widocznymi fragmentami materiału pozbawionymi tej powłoki (patrz Rys. 89B i Rys. 90). Przy zastosowaniu pręta nr 3 (grubość naniesionej powłoki wyniosła 7,6 μm) uzyskano wartości wskaźnika zerwania zbliżone do tych, które osiągnięto stosując

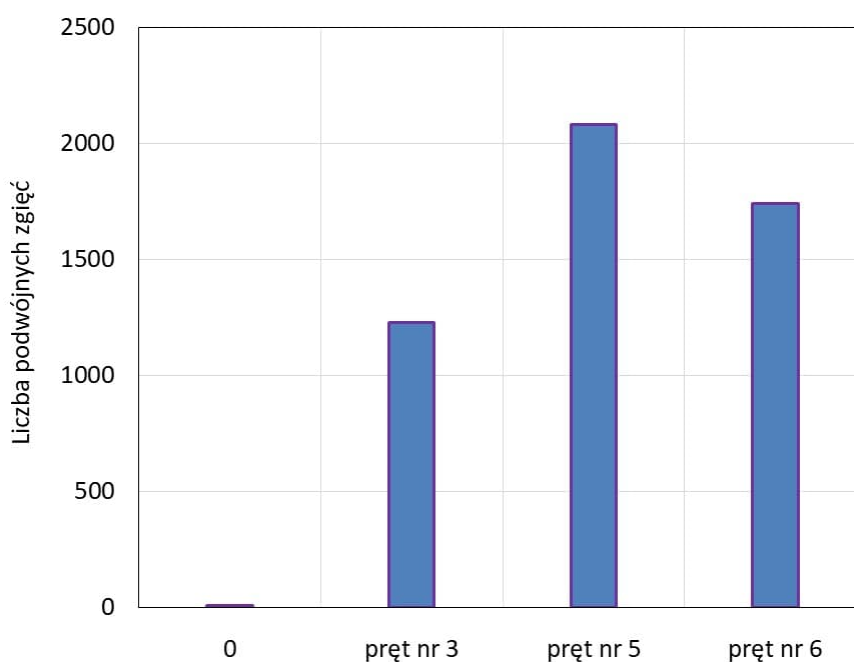
pręt nr 5. Jednak tylko dla pręta nr 3 uzyskiwano powłokę równomierną, co stanowiło również istotne kryterium doboru technologii powlekania.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Otrzymane wyniki dla liczby podwójnych zgięć zostały przedstawione w Tabeli 49 oraz na wykresie Rys. 95.

Tabela 49. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych prętów

Pręt	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7	16,37
3	1228	12,47
5	2083	12,29
6	1742	12,99



Rys. 95. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

W przypadku liczby podwójnych zgięć najwyższe wartości osiągnięto dla papierów, których grubość powłoki wyniosła 12,7 μm przy zastosowaniu pręta nr 5. Natomiast najniższą wartość otrzymano dla grubości powłoki równej 7,6 μm , jednak w porównaniu z papierem referencyjnym wartość ta była wyższa, co potwierdza pozytywny wpływ nanoszenia niewielkiej warstwy powłoki na właściwości wytrzymałościowe. Spadek wartości liczby podwójnych zgięć dla najgrubszej powłoki (tj. naniesionej prętem nr 6) może wskazywać na to, iż duże ilości roztworu celulozy w NMMO mogą działać destrukcyjnie na strukturę włókien celulozowych.

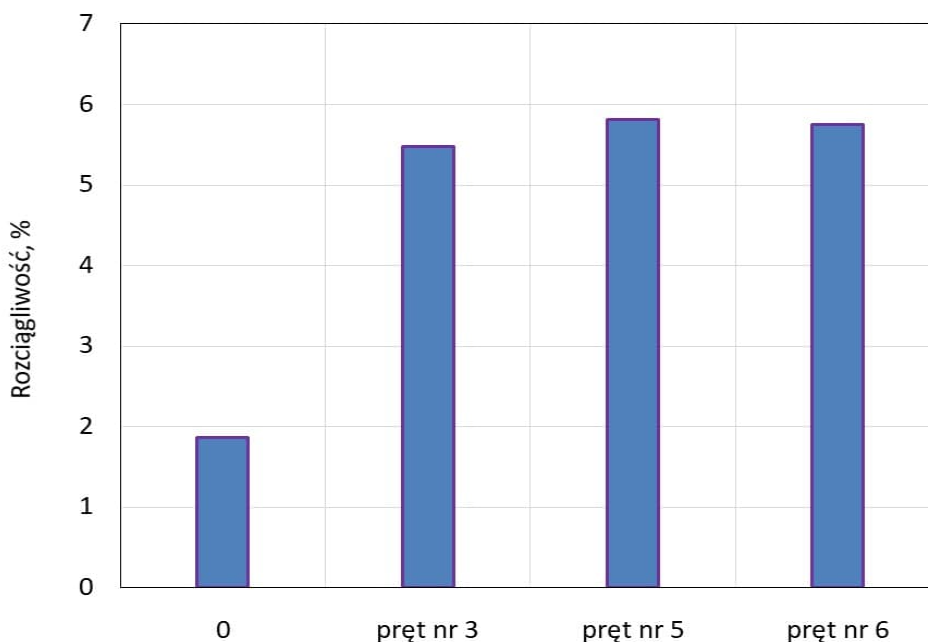
Głównym powodem prawdopodobnie są właściwości samego NMMO, który łatwo rozpuszcza celulozę a w rezultacie może znacząco osłabiać strukturę wytworzonego kompozytu. Uwzględniając wcześniejsze wyniki dotyczące odporności badanego kompozytu na rozciąganie można wnioskować, iż negatywny wpływ NMMO (w badanym zakresie parametrów zmiennych) ma prawdopodobnie ograniczone działanie, dzięki czemu nie wszystkie właściwości mechaniczne badanego materiału zmieniają się w jednakowy sposób.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 50 oraz wykres Rys. 96 przedstawiają wyniki rozciągliwości omawianych próbek papieru.

Tabela 50. Zestawianie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych prętów

Pręt	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	1,86	10,19
3	5,48	1,54
5	5,82	0,74
6	5,75	6,43



Rys. 96. Zależność wartości rozciągliwości od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

Podobnie jak w przypadku liczby podwójnych zgięć najmniejszą wartość rozciągliwości uzyskano przy zastosowaniu pręta nr 3 a najwyższą dla pręta nr 5. Może to świadczyć o tym, że większa ilość roztworu powlekającego wpływała na zwiększenie stopnia związania struktury papieru. Dla pręta nr 6 wartość zaczęła maleć co mogło świadczyć o nadmiernym -

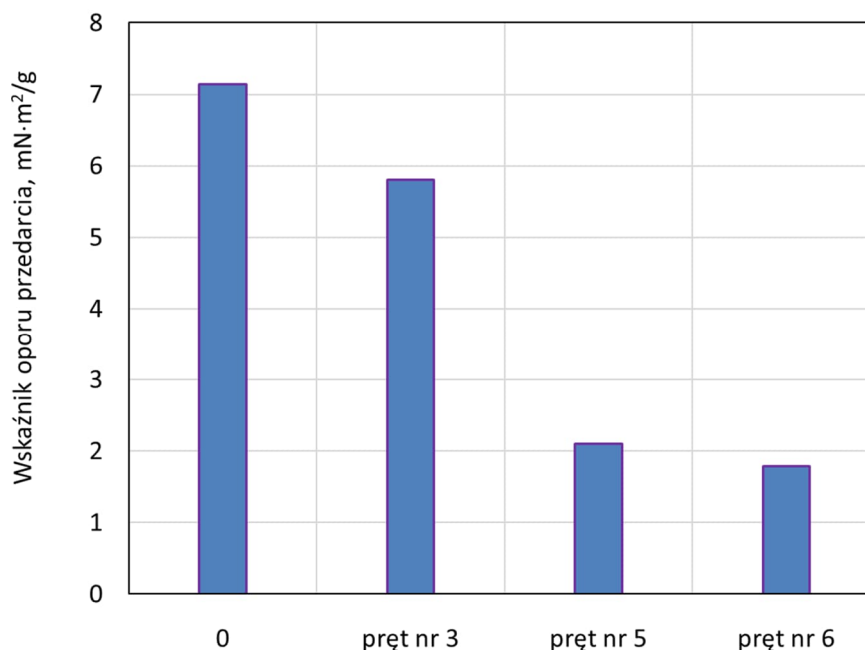
destrukcyjnym wpływie rozpuszczalnika zawartego w powłoce celulozowej na włókna zawarte w papierze.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Wyniki otrzymane dla oznaczeń wskaźnika oporu przedarcia zostały przedstawione w Tabeli 51 oraz na Rys. 97.

Tabela 51. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych prętów

Pręt	Wskaźnik oporu przedarcia, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	7,14	12,47
3	5,80	4,36
5	2,10	2,50
6	1,79	4,67



Rys. 97. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera

Najwyższą wartość wskaźnika oporu $4,51 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ przedarcia uzyskano dla papierów które były powlekane prętem nr 3, jednak wartość ta i tak była niższa niż ta uzyskana dla papieru referencyjnego. Natomiast najniższą równą $1,79 \text{ mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ uzyskano dla pętu nr 6. Obniżenie wartości wskaźnika oporu przedarcia poprzez zastosowanie prętów z grubszym nawojem może być potwierdzeniem faktu, iż naniesiona, grubsza warstwa powłoki cechowała się dużą nierównomiernością co zaobserwowano także na zdjęciach SEM - Rys. 89B. Ponadto grubsza powłoka to większa ilość roztworu, w którym w przeważającej ilości występował

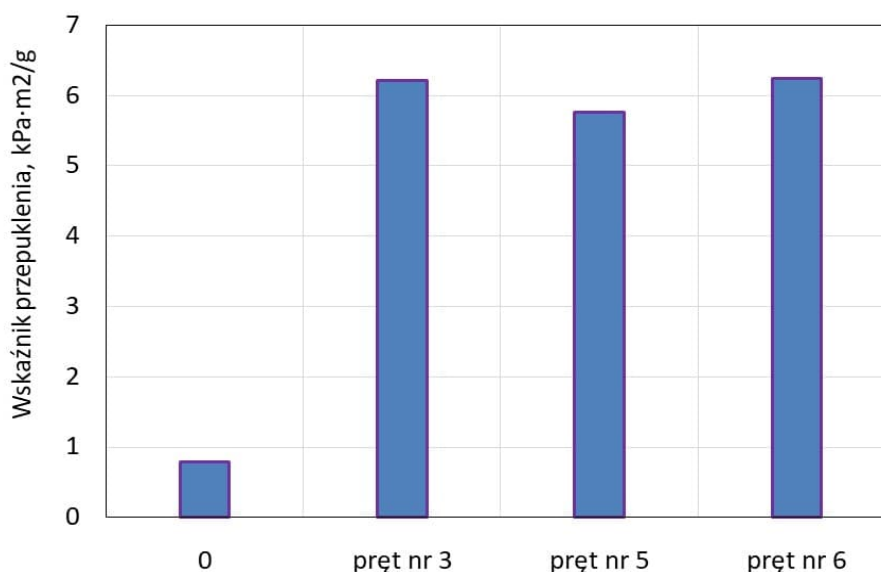
rozpuszczalnik (NMMO). Można więc domniemywać, że większa ilość obecnego w powłoce rozpuszczalnika mogła dodatkowo negatywnie oddziaływać na strukturę całego materiału, w efekcie czego niektóre właściwości wytrzymałościowe uległy pogorszeniu.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Uzyskane wartości wskaźnika przepuklenia zostały zamieszczone w Tabeli 52 oraz na wykresie Rys. 98.

Tabela 52. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych prętów

Pręt	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niepowlekany	0,79	1,45
3	6,22	5,93
5	5,76	8,48
6	6,25	3,69



Rys. 98. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem pręta Mayera

W przypadku wskaźnika przepuklenia najwyższą wartość osiągnięto dla prętów nr 3 oraz 6 i wynosiła ona około 6,20 kPa·m²/g. Ogólnie jednak można przyjąć, że grubość nanoszonej powłoki nie wpływała znacząco na ten parametr. Jednakże samo naniesienie powłoki spowodowało znaczny jego wzrost.

5.3. Wpływ rodzaju i stężenia celulozy stosowanej do przygotowania roztworu w NMMO na przebieg procesu powlekania

Ze względu na dużą zawartość resztek ligniny standardowa masa celulozowa typu kraft nie nadaje się do stosowania jako roztwór powlekający. Resztki lignin oraz hemiceluloz nie rozpuszczają się całkowicie co później powoduje trudności podczas procesu nanoszenia roztworu powlekającego na papier. Ponieważ w badaniach chciano uzyskać powłoki zawierające jak najwięcej celulozy stwierdzono, że jedynie masa bukowa uległa całkowitemu rozpuszczeniu w NMMO co pozwoliło na przygotowanie jednorodnego roztworu. Parametry tej masy zostały podane w rozdziale 2.1.1. W ramach prowadzonych badań postanowiono jednak sprawdzić wpływ stężenia przygotowywanego roztworu z masy bukowej na właściwości strukturalne oraz wytrzymałościowe kompozytów. Dodatkowo postanowiono sprawdzić czy roztwory z innych mas niż bukowa również będą miały wpływ na właściwości otrzymanych kompozytów.

Zastosowane roztwory to:

- 1% roztwór celulozy z masy bukowej w NMMO,
- 3% roztwór celulozy z masy bukowej w NMMO,
- 4% roztwór celulozy z masy bukowej w NMMO,
- 3% roztwór celulozy z masy eukaliptusowej w NMMO,
- 3% roztwór celulozy z masy sosnowej w NMMO.

Jak widać w Tabeli 53 naniesienie powłok z wyżej wymienionych roztworów powlekających nie wpłynęło w znaczącym stopniu na właściwości zarówno strukturalne jak i wytrzymałościowe tak powstałych kompozytów. Dopiero proces dodatkowego wygrzewania powłoki wpłynął na poprawę właściwości wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów co świadczyło o wpływie wydłużonego kontaktu włókien w papierze z rozpuszczalnikiem NMMO. Jednak te wartości i tak były niższe od wartości uzyskanych dla roztworów z celulozy bukowej. Dlatego też postanowiono w dalszych badaniach wykorzystać 3% roztwór celulozy bukowej w NMMO. Dodatkowo na ten wybór również miał wpływ proces nanoszenia powłoki, który w przypadku roztworu zawierającego 4% był utrudniony ze względu na jego wysoką lepkość, a w przypadku roztworów z masy eukaliptusowej i sosnowej roztwory te zawierały resztki nierozpuszczonej celulozy.

Tabela 53. Zbiornice wyniki otrzymane dla różnego rodzaju mas celulozowych wykorzystywanych do otrzymywania roztworów powlekających wraz z ich różnymi wariantami stężenia

Rodzaj powłoki	Gęstość pozorna, g/cm ³	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Szorstkość powierzchni, ml/min	Tensile index, N-m/g	Rozciągliwość, %	Liczka podwójnych zgięć	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g
Bukowa 1% bez wygrzewania	0,531	>5000	501	10	1,62	3	2,33	0,97
Bukowa 1% z wygrzewaniem	0,576	>5000	729	44,7	5,05	653	2,39	3,71
Bukowa 3% bez wygrzewania	0,555	181	289	23,81	3,50	37	8,80	0,80
Bukowa 3% z wygrzewaniem	0,594	4980	623	61,09	5,48	1228	5,80	6,22
Bukowa 4% bez wygrzewania	0,572	57	335	23,1	2,642	25	3,34	1,12
Bukowa 4% z wygrzewaniem	0,596	2984	525	43,9	3,90	769	1,55	2,88
Sosnowa 3% bez wygrzewania	0,536	>5000	447	17,7	1,96	6	3,30	1,00
Sosnowa 3% z wygrzewaniem	0,566	>5000	699	44,7	4,60	298	1,91	3,78
Eukaliptus 3% Bez wygrzewania	0,541	3023	314	19,7	2,30	5	3,37	1,02
Eukaliptus 3% Z wygrzewaniem	0,562	4250	561	38,5	2,65	466	2,04	3,23

5.3.1. Wpływ stężenia celulozy w powłoce na właściwości drukowe powłoki

Właściwości drukowe materiałów papierowych należą do ważnych parametrów świadczących o jakości wielu materiałów papierowych. W celu sprawdzenia wpływu stosowanej powłoki celulozowej na powyższe właściwości, wykonano szereg próbek, które charakteryzowały się tym, iż grubość powłoki była stała (stosowano pręt Mayera nr 3) natomiast stężenie celulozy w roztworze NMMO było zmienne i wynosiło odpowiednio: 1%, 2%, 3% i 4%. Zbadano następujące parametry nadruku:

- parametry jakościowe nadruku linii: szerokość, strzępiastość i rozmycie (dla linii o założonej szerokości 0,25 pt i 0,5 pt),
- gęstość optyczną nadruku apli,
- rozdzielczość (określana na podstawie Gwiazdy Simensa),
- szorstkość (IGT).

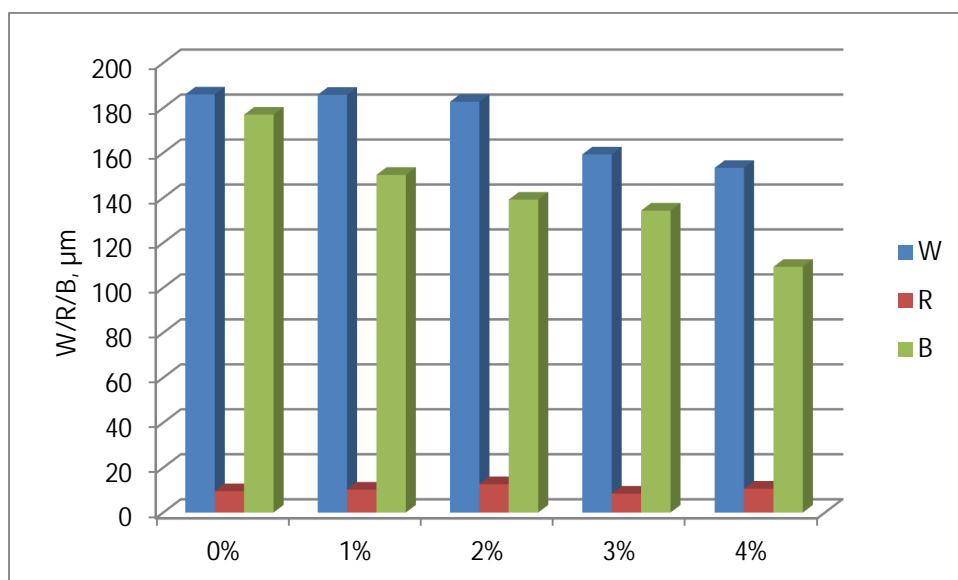
Parametry jakościowe nadruku linii

Zauważono pozytywny wpływ naniesionej powłoki na właściwości drukowe kompozytów. Na papierach bez powłoki nadrukowana linia (nadruk atramentem czarnym (K)) posiadała największą szerokość (rozlewa się) oraz strefę rozmycia (większą wartość parametru rozmycia (B)) w stosunku do linii wydrukowanych na kompozytach na których powierzchnię naniesiono powłoki o różnym stężeniu celulozy. Szerokość linii na papierach z powłoką zawierającą celulozę w ilości 4% jest o 18-16% mniejsza w stosunku do szerokości linii nadrukowanej na papierze bez powłoki, co świadczy o tym, że kropla atramentu w mniejszym stopniu rozlewa się i jest bardziej zbliżona do założonej szerokości. Naniesienie powłoki na papier pozytywnie wpływa na rozmycie linii, strefa rozmycia jest o ok. 40% mniejsza w przypadku kompozytów z powłoką o najwyższym stężeniu celulozy. Parametr strzępiastości linii praktycznie nie ulega zmianie- Tabela 54 i 55 oraz wykresy Rys. 99 i 100.

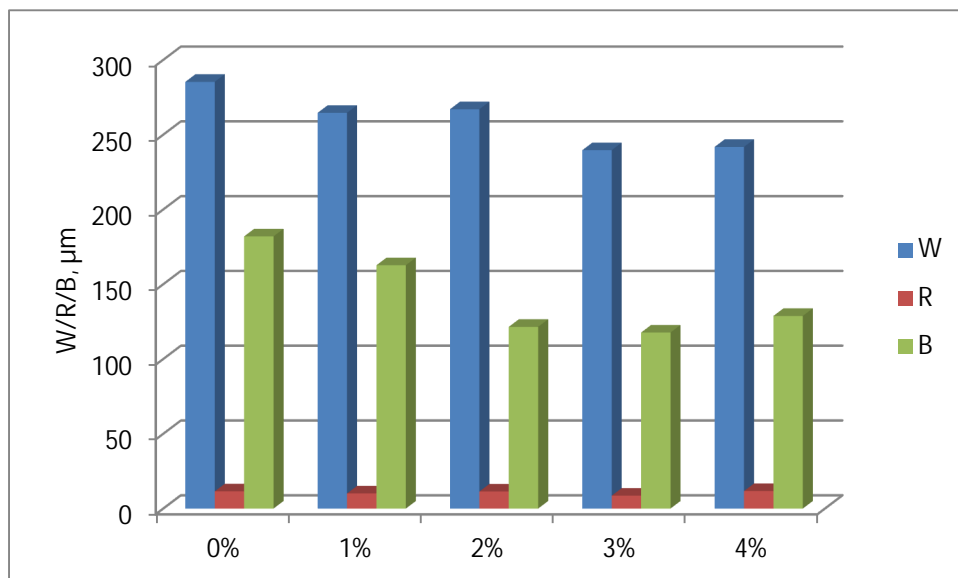
Tabela 54. Parametry jakościowe (W-szerokość, R-strzępiastość, B-rozmycie) nadruku linii pozytywowych

Powłoka	Założona szerokość linii	Pozytywowa/negatywowa	Parametry jakościowe nadruku linii					
			W, μm	OS (W)	R, μm	OS	B, μm	OS
0%	0,25 pt	pozytywowa	186	8,6	9,5	0,9	177	7
		negatywowa						
	0,5 pt	pozytywowa	285,3	2,7	11,5	0,5	182	2,8
		negatywowa						
1%	0,25 pt	pozytywowa	182,8	5,4	10,2	1,1	150,2	28,3
		negatywowa						

	0,5 pt	pozytywowa	264,6	7,9	10,1	1,3	162,7	20,1
		negatywowa						
2%	0,25 pt	pozytywowa	182,7	3,8	12,6	1,8	139,2	9,3
		negatywowa						
	0,5 pt	pozytywowa	267	1,8	11,4	2,7	121,5	14,7
		negatywowa						
3%	0,25 pt	pozytywowa	159,3	6,7	8,4	1	134,3	6,9
		negatywowa						
	0,5 pt	pozytywowa	239,6	10,5	8,6	1,1	117,7	9,7
		negatywowa						
4%	0,25 pt	pozytywowa	153,3	7,5	10,6	1,2	109,3	15,8
		negatywowa						
	0,5 pt	pozytywowa	241,8	6,7	11,7	2,3	128,8	8,9
		negatywowa						



Rys. 99. Parametry jakościowe (*W*-szerokość, *R*-strzępiastość, *B*-rozmycie) nadruku linii (0,25 pt) pozytywowej



Rys. 100. Parametry jakościowe (W-szerokość, R-strzępiastość, B-rozmycie) nadruku linii (0,5 pt.) pozytywowej

Tabela 55. Widok badanych linii pozytywnych i negatywnych (0,25 pt.)

Rodzaj powłoki, %	Linie pozytywowe	Linie negatywowe
0		
1		
2		

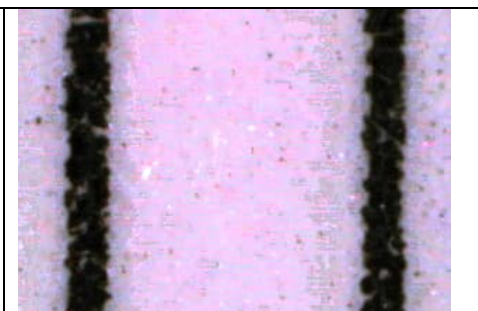
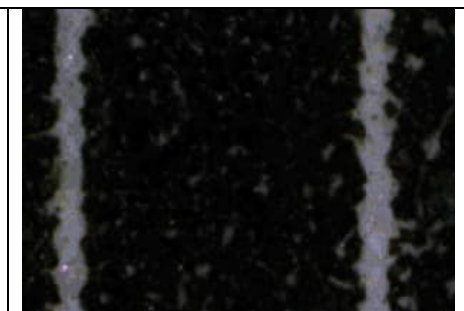


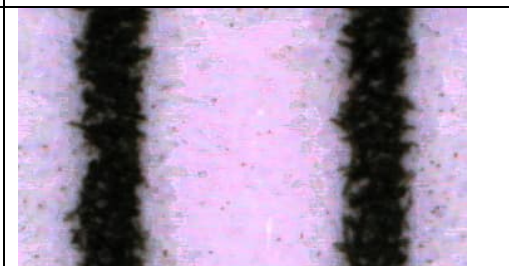
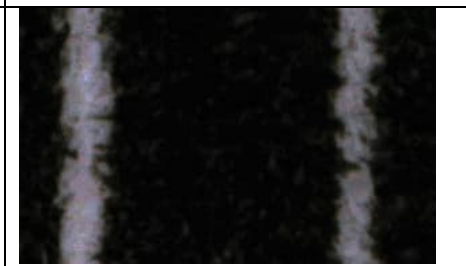
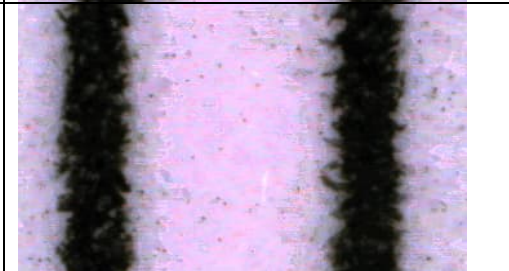
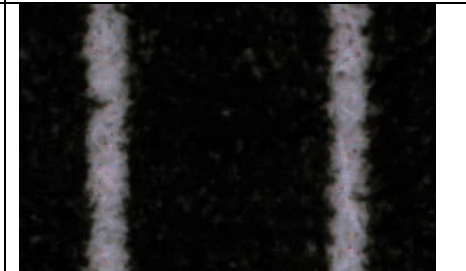
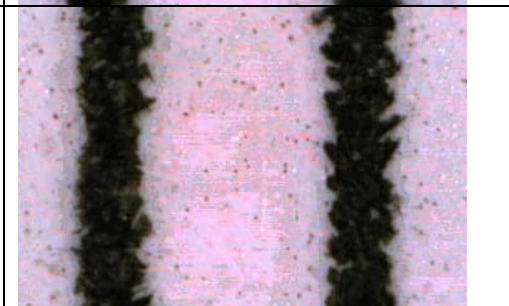
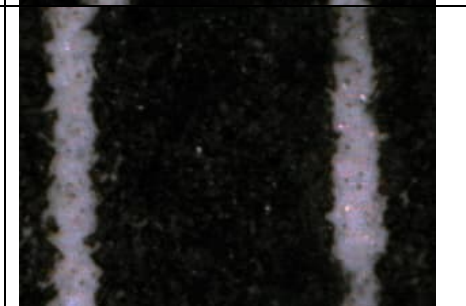
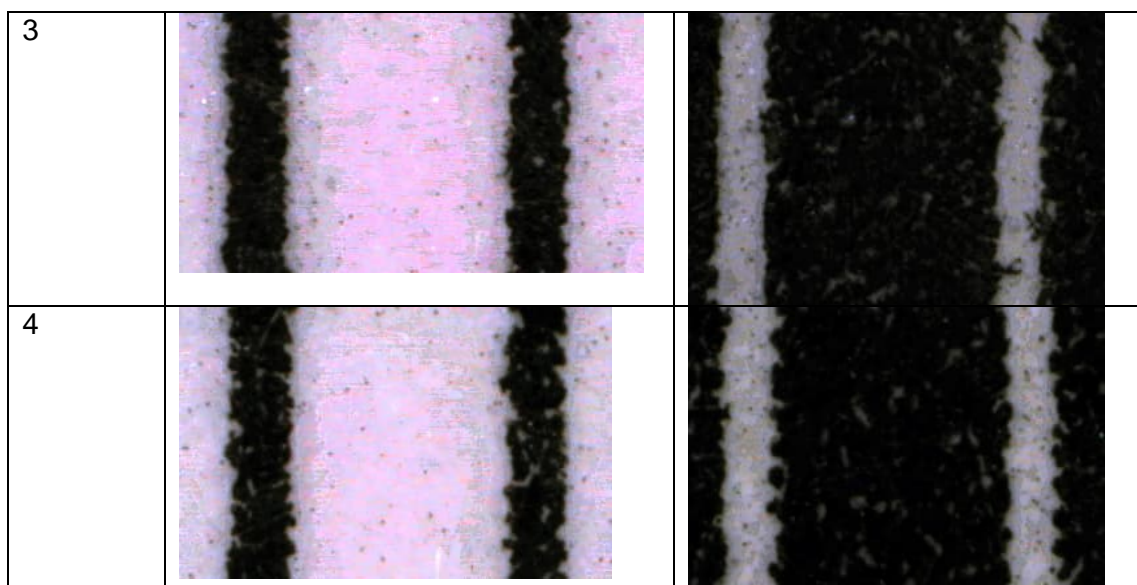
3		
4		

Tabela 56. Widok badanych linii pozytywnych i negatywnych (0,5pt.)

Rodzaj powłoki, %	Linie pozytywowe	Linie negatywowe
0		
1		
2		

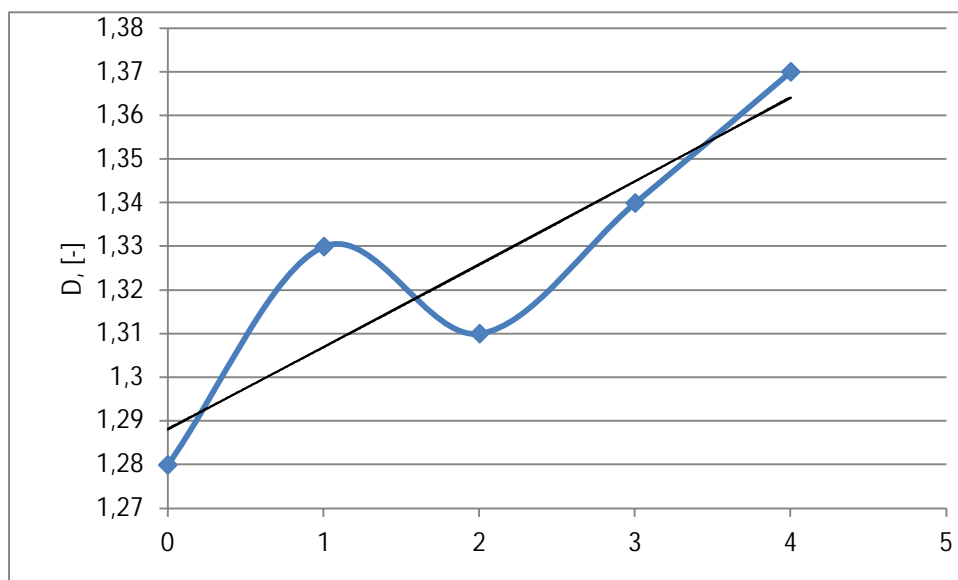


Gęstość optyczna nadruku apli

Zauważono nieznaczne zwiększenie gęstości optycznej na podłożach z naniesioną powłoką w porównaniu do papieru bez niej. Świadczy to o zmniejszeniu chłonności papierów powlekanych na skutek czego więcej atramentu zostaje na powierzchni, co powoduje wzrost tego parametru.

Tabela 57. Gęstość optyczna (D) nadruku apli

Gęstość optyczna nadruku apli, [-]				
0%	1%	2%	3%	4%
1,28	1,33	1,31	1,34	1,37
0,004	0,01	0,03	0,03	0,04



Rys. 101. Gęstość optyczna nadruku (D) apli

Rozdzielczość nadruku (na podstawie Gwiazdy Simensa)

Tabela 58. Rozdzielczość (określana na podstawie Gwiazdy Simensa)

Powłoka	0%	1%	2%	3%	4%
Średnica złanej plamki w środku Gwiazdy Simensa, mm	4,50	3,50	3,50	3	3
Rozdzielczość, par linii/mm	5,09	6,55	6,55	7,64	7,64
Rozdzielczość, par linii/cal	129,42	166,40	166,40	194,13	194,13

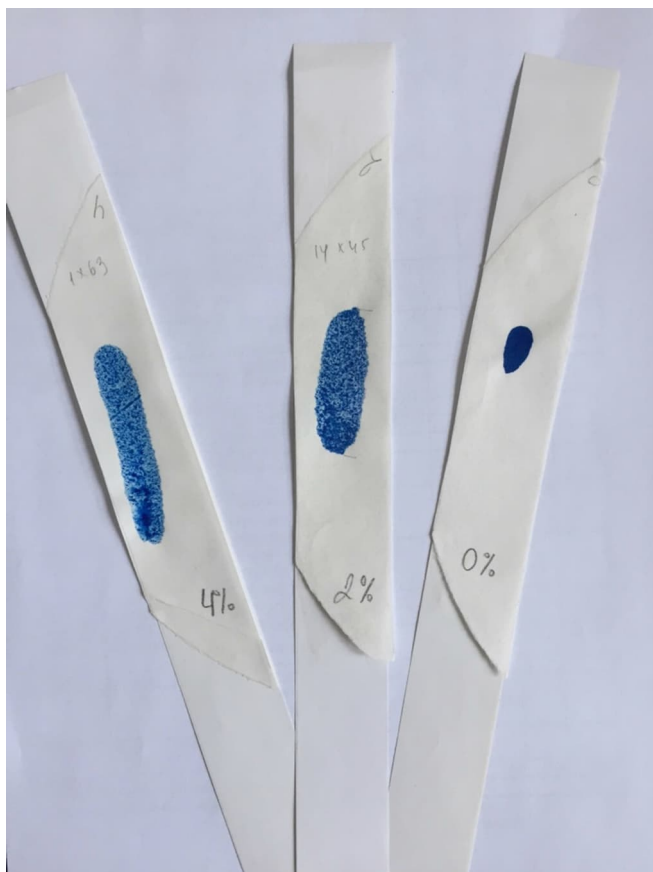
Zauważono wyraźny wpływ stężenia celulozy w powłoce na rozdzielczość nadruku. Przy zawartości 4% celulozy uzyskuje się o połowę lepszą rozdzielczość nadruku w porównaniu z nadrukiem na podłożu bez powłoki (0%).

Szorstkość (IGT)

Tabela 59. Szorstkość (IGT)

Powłoka	0%	1%	2%	3%	4%
Szerokość plamy (b), mm	7,50	5,75	8,50	9,50	10,00
Długość (l), mm	14,5	29,00	46,50	60,00	70,00
Szorstkość IGT, cm ³ /m ²	16,23	10,58	4,46	3,09	2,52

Szorstkość papierów zawierających 4% jest ok. 6 razy mniejsza w porównaniu z papierem bez powłoki (0%)



Rys. 102. Zadrukowane próbki papieru z powłokami dla stężeń celulozy 4, 2 i 0%

Podsumowując można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości celulozy regenerowanej z roztworu NMMO w powłoce naniesionej na materiał papierowy uzyskano poprawę jego właściwości drukowych. Najlepsze efekty zaobserwowano dla stężenia 3 i 4% celulozy w powłoce.

5.4. Porównanie wpływu nanoszonej powłoki celulozowej i oddziaływania procesu mielenia masy papierniczej na właściwości kompozytu włóknistego

Właściwości wytrzymałościowe materiałów, w tym także materiałów wytwarzanych z różnego rodzaju włókien należą do podstawowych parametrów użytkowych i są one bardzo często wyznacznikiem ich przydatności do użytkowania. W rozdziale 5.2 wykazano, iż powłoka z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO nanoszona na papier zmienia jego strukturę i może mieć pozytywny wpływ na jego właściwości mechaniczne. Wykazano również, że – w zależności od dalszego postępowania z tą powłoką po jej naniesieniu (tj. jej dalszego wygrzewania przed ostatecznym utwaleniem lub natychmiastowego utwalenia poprzez wypłukanie NMMO) – można uzyskać różną strukturę papieru i różne właściwości mechaniczne. W celu poznania skuteczności metody powlekania papieru roztworem celulozy w NMMO w aspekcie poprawy jego właściwości mechanicznych wykonano doświadczenia porównawcze wpływu procesu mielenia masy włóknistej na właściwości strukturalne i wytrzymałościowe kompozytu z powłoką z regenerowanej celulozy. Na podstawie wyników uzyskanych w badaniach opisanych w rozdziale 5.1.1. do porównania wytypowano metodę powlekania połączoną z wygrzewaniem powłoki przez 10 minut jako tę, która pozwalała uzyskać najlepszą poprawę właściwości mechanicznych papieru. Jak wcześniej wykazano, wygrzewanie skutkowało wnikaniem roztworu celulozy w głąb struktury papieru, dzięki czemu jej oddziaływanie nie ograniczało się tylko do powierzchni materiału. W niniejszych badaniach powłokę celulozową nanoszono na próbki papieru wykonane z masy włóknistej o różnym stopniu zmielenia:

- 13 °SR,
- 15 °SR,
- 22 °SR,
- 36 °SR,
- 45 °SR,
- 55 °SR.

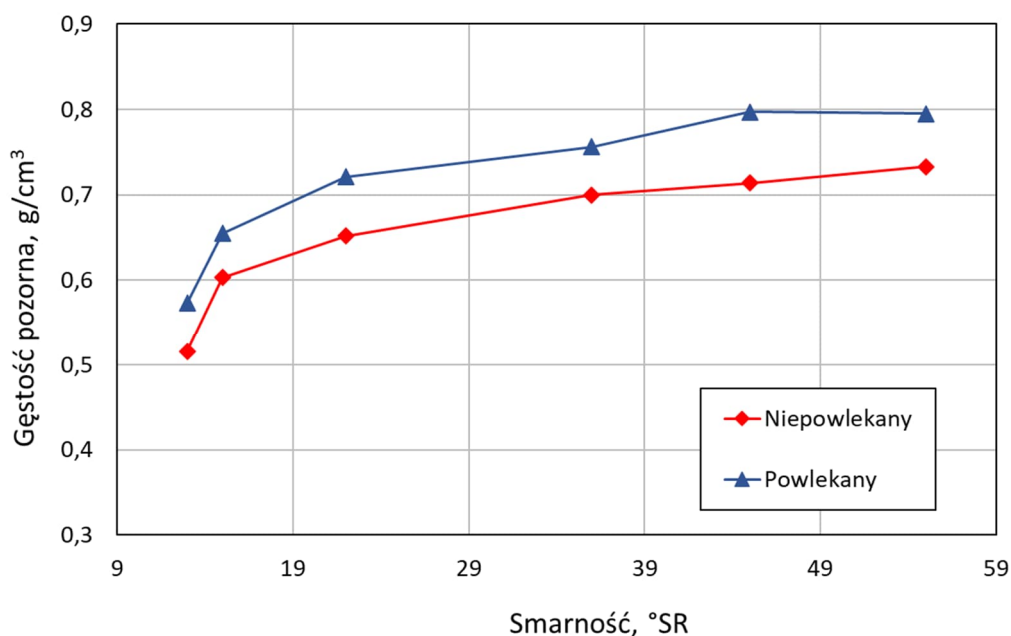
Wyniki pomiarów właściwości papieru zestawiono z wynikami uzyskanymi dla próbek wykonanych z tej samej masy włóknistej, ale bez naniesionej powłoki.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Wyniki przepuszczalności powietrza zostały przedstawione w Tabeli 54 oraz na Rys. 103.

Tabela 60. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Gęstość pozorna, g/cm ³			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	0,516	3,11	0,573	2,65
15	0,603	2,97	0,655	2,71
22	0,653	2,91	0,721	2,22
36	0,700	3,06	0,756	3,01
45	0,714	3,28	0,797	2,48
55	0,733	2,97	0,795	2,55



Rys. 103. Zależność wartości gęstości pozornej od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

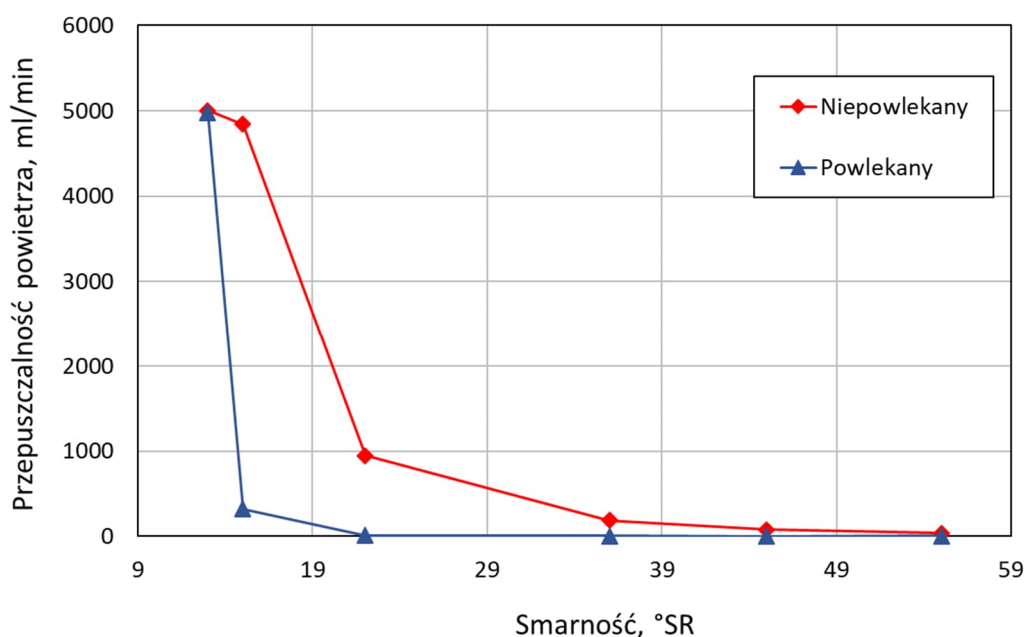
Na Rys. 103 przedstawiono porównanie wpływu powłoki celulozowej na kompozyty, w których papier bazowy został wykonany z mielonej masy. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia zmielenia gęstość pozorna papieru wzrosła. Wynikało to z opisanego wyżej uplastycznienia włókien dzięki czemu były one w stanie lepiej się wzajemnie dopasować w strukturze materiału. Naniesienie powłoki z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO spowodowało dodatkowy, proporcjonalny wzrost gęstości pozornej w stosunku do gęstości pozornej próbek niepowlekanych. Przyrost gęstości pozornej wynosił średnio ok. 0,063 g/cm³, przy czym najmniejsze różnice (ok. 0,055 g/cm³) odnotowano dla próbek papieru wykonanych z masy niemielonej i słabo zmielonej

(odpowiednio 13 °SR i 15 °SR). Największą różnicę zarejestrowano dla próbek papieru wykonanych z masy 45 °SR, wynosiła ona ok. 0,083 g/cm³.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 61. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Przepuszczalność powietrza, ml/min			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	5000	-	4980	11,03
15	4844	9,87	324	7,31
22	950	7,33	10	6,67
36	186	7,12	8	5,47
45	77	8,06	2	6,08
55	36	7,28	6	5,71



Rys. 104. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

Potwierdzeniem powyższych wniosków odnośnie spadku porowatości struktury papieru są wyniki otrzymane dla pomiaru przepuszczalności powietrza. W przypadku niepowlekanych próbek papieru wykonanych z masy włóknistej o różnym stopniu zmielenia zaobserwowano typowy przebieg zmian omawianego parametru - papier wykonany z masy niemielonej lub słabo zmielonej (13°SR i 15°SR) charakteryzował się wysoką przepuszczalnością

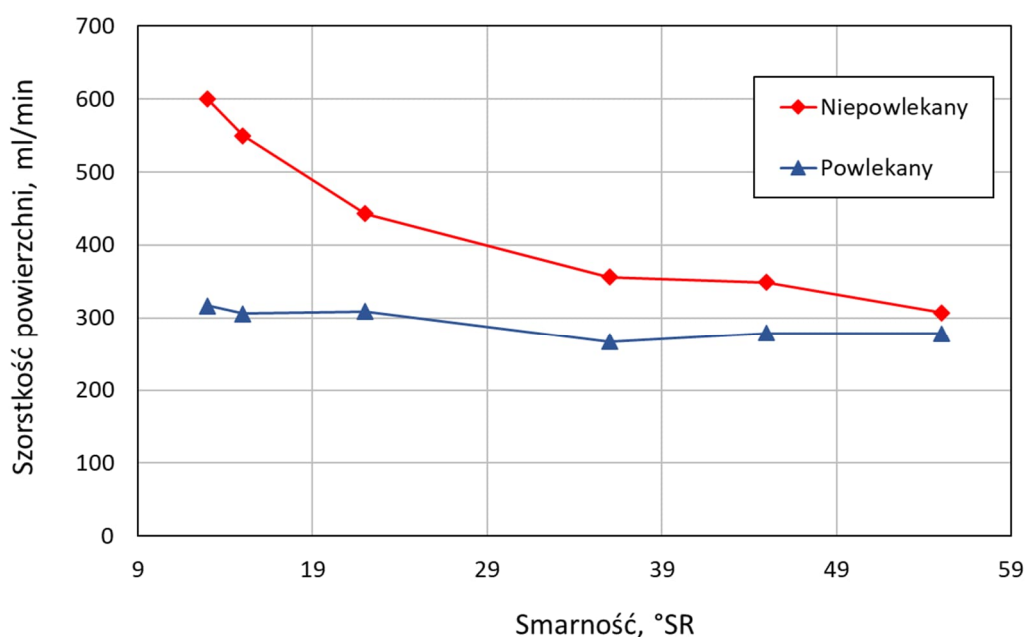
powietrza (5000 ml/min i 4800 ml/min), która następnie - wraz ze wzrostem stopnia zmielenia masy włóknistej - malała osiągając wartości rzędu 77 ml/min przy 45 °SR i 36 ml/min przy 55 °SR.

Próbki papieru wykonane z masy włóknistej o różnym stopniu zmielenia z naniesioną dodatkowo powłoką celulozową charakteryzowały się znacznie niższą przepuszczalnością powietrza. Zaobserwowano, że nawet dla próbek papieru wykonanych z masy niemielonej i słabo zmielonej, przepuszczalność powietrza wynosiła odpowiednio: 4980 ml/min dla 13 °SR i 324 ml/min dla 15 °SR. Dla próbki wykonanej z masy zmielonej do 55 °SR omawiany parametr obniżył się do wartości 6 ml/min. Oznacza to, że naniesiona powłoka celulozowa była głównym czynnikiem ograniczającym przepuszczalność powietrza.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 62. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Szorstkość powierzchni, ml/min			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	600	6,77	317	4,99
15	550	6,32	306	5,25
22	443	5,76	309	5,38
36	356	6,19	267	5,67
45	349	6,41	279	6,11
55	307	7,01	278	6,24



Rys. 105. Zależność wartości szorstkości powierzchni od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

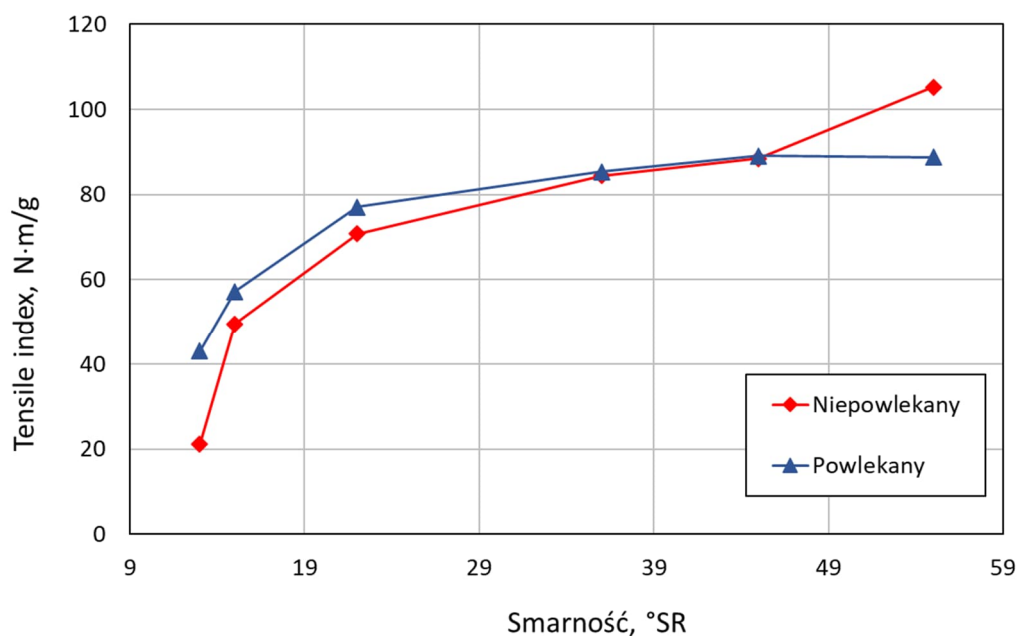
Analizując wpływ powłoki z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO na zmiany struktury próbek papieru wykonanych z masy włóknistej o różnym stopniu zmielenia (Tabela 56 i Rys. 105), porównano szorstkość powierzchni próbek niepowlekanych i powlekanych. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stopnia zmielenia szorstkość papieru obniżała się znacznie (od 600 ml/min do 307 ml/min) co było zgodne z ogólnie znaną zależnością. Dodatkowe naniesienie powłoki celulozowej sprawiło, że wpływ samego procesu mielenia na szorstkość powierzchni papieru stał się praktycznie pomijalny. Próbki z powłoką celulozową były ogólnie mniej szorstkie a wartości szorstkości zmieniały się nieznacznie, niezależnie od stopnia zmielenia masy włóknistej (od 317 do 278 ml/min).

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Tabela 63. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Tensile index, N·m/g			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	21,10	4,32	43,00	3,43
15	49,60	3,78	57,20	3,66
22	70,76	4,04	77,10	4,11

36	84,43	4,61	85,40	3,82
45	88,49	3,86	89,10	3,75
55	105,25	3,93	88,80	3,31



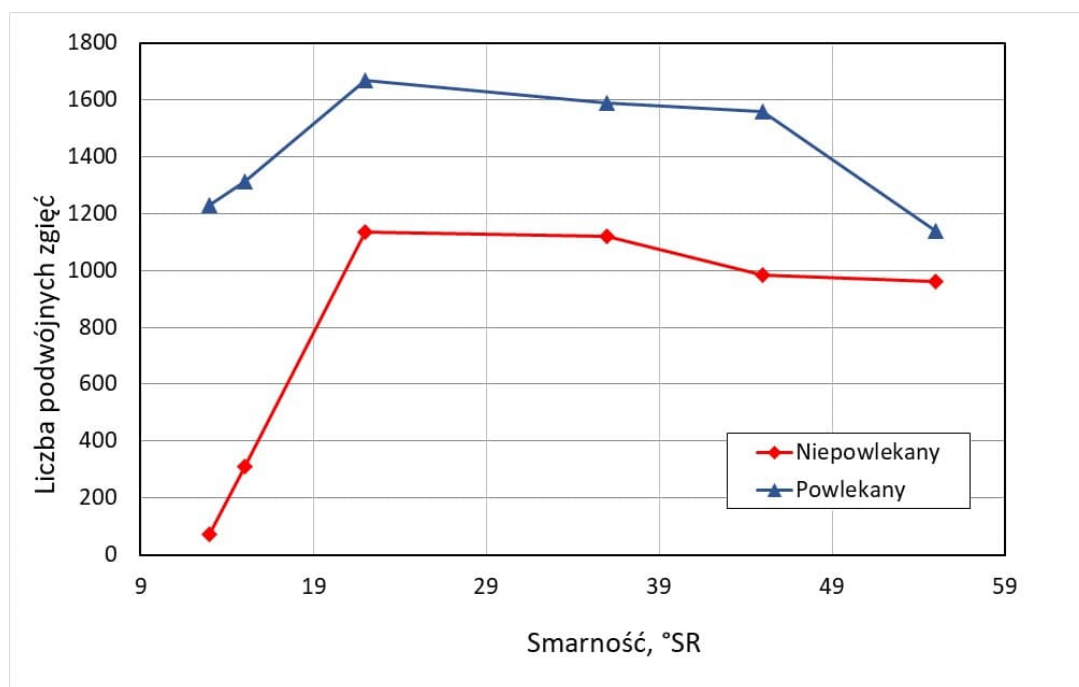
Rys. 106. Zależność wartości wskaźnika zerwania od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

Modyfikacja masy włóknistej zachodząca podczas procesu mielenia powoduje, że papier wytwarzany z takiej masy najczęściej wykazuje wzrost odporności na zrywanie co można zaobserwować dla papierów niepowlekanych. Natomiast powłoka celulozowa powodowała poprawę wskaźnika odporności na zerwanie tylko w przypadku próbek papieru wytworzonych z masy niemielonej i słabo zmielonej (do 22°SR). Dla próbek wytworzonych z mas zmielonych o smarności 36 °SR i 45 °SR wartości wskaźnika odporności na zerwanie były praktycznie równe dla papierów niepowlekanych i powlekanych. Zdecydowana przewaga procesu mielenia (pod kątem wyższych wartości odporności na zrywanie) była widoczna dla papieru wytworzonego z masy zmielonej do 45°SR i więcej. W tym przypadku wskaźnik odporności na zerwanie dla papieru niepowlekanego wynosił 105 N·m/g zaś dla papieru powlekanego tylko 89 N·m/g.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 64. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność [°SR]	Liczba podwójnych zgięć			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	71	9,91	1228	8,98
15	310	9,74	1312	9,22
22	1133	10,12	1667	9,83
36	1120	10,79	1590	10,06
45	985	9,69	1559	9,71
55	962	9,58	1138	10,86



Rys. 107. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

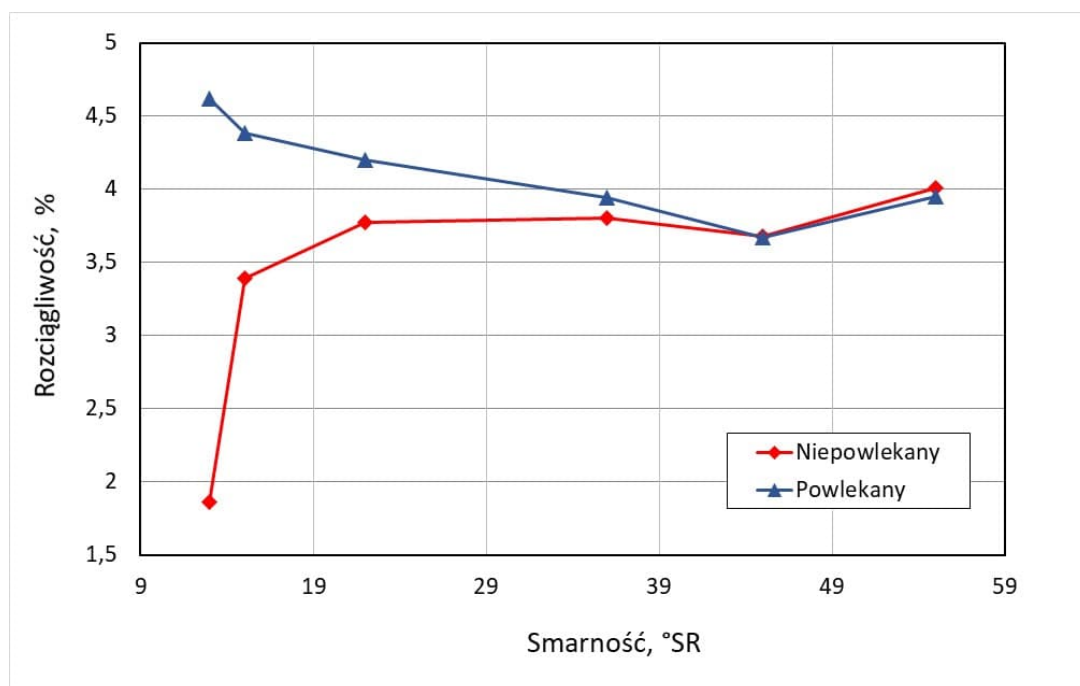
Liczba podwójnych zgięć jest parametrem, który wzrasta wraz z rosnącym stopniem zmielenia masy włóknistej, przy czym nadmierne zmielenie masy może skutkować ponownym spadkiem wartości tego wskaźnika. Uzyskane rezultaty potwierdzają tę regułę. Wśród próbek papieru bez powłoki, najwyższą wartość LPZ uzyskano dla próbek wykonanych z masy zmielonej do smarności 22°SR. Wynosiła ona 1133. W przypadku papierów z naniesioną powłoką celulozową, wykazywały one znacznie wyższe wartości wskaźnika LPZ. Warto podkreślić, że najniższa wartość tego parametru uzyskana dla papieru z powłoką celulozową była wyższa niż najwyższa wartość LPZ zmierzona dla papieru niepowlekanego. Dla wyższych

stopni zmielenia wartości LPZ zmniejszały się zarówno dla papierów niepowlekanych jak i powlekanych.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 65. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Rozciągliwość, %			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	1,86	2,77	4,62	2,61
15	3,39	2,84	4,38	2,33
22	3,77	1,98	4,20	2,03
36	3,80	2,49	3,94	2,21
45	3,68	2,76	3,67	2,52
55	4,01	2,88	3,95	2,47



Rys. 108. Zależność wartości rozciągliwości od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

Na Rys. 108. przedstawiono porównanie rozciągliwości badanych próbek papieru. W tym przypadku zastosowanie powłoki celulozowej spowodowało duży wzrost rozciągliwości - do maksymalnej wartości 4,62% uzyskanej dla masy niemielonej. Ten sam papier bez powłoki charakteryzował się rozciągliwością najniższą, równą 1,86%. Wraz z postępem procesu mielenia rozciągliwość samego papieru wzrastała a jednocześnie nieznacznie malała

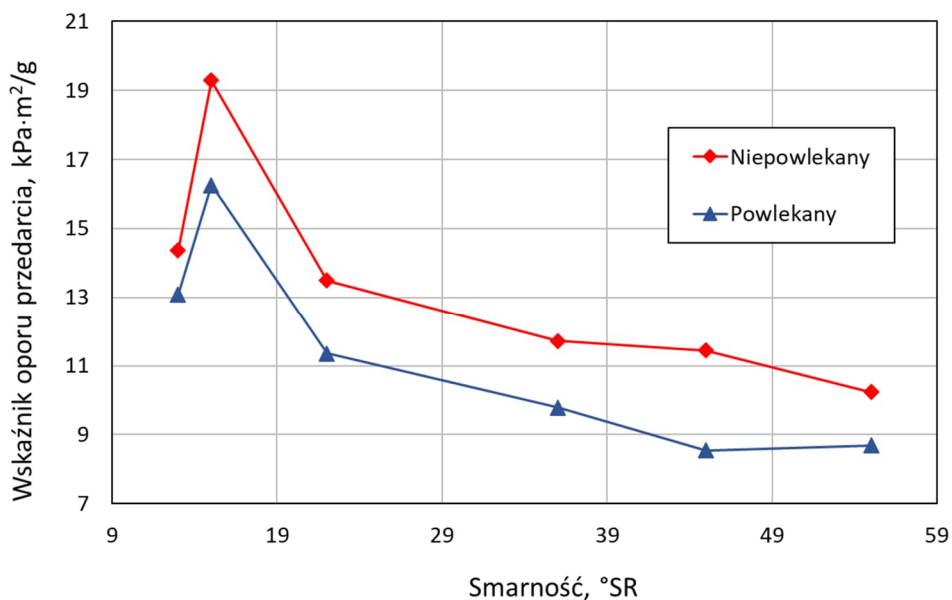
rozciągliwość próbek papieru z naniesioną powłoką celulozową – w odniesieniu do wartości maksymalnej uzyskanej dla powlekanego papieru wykonanego z masy niemielonej. Przy smarności masy równej 45°SR i 55°SR nastąpiło zrównanie wartości rozciągliwości papieru bez powłoki i z powłoką.

Przedstawione wyniki wskazują, że zastosowana powłoka z celulozy regenerowanej z NMMO może skutecznie podwyższyć rozciągliwość papierów w sytuacji, kiedy wykonane są z mas włóknistych nie poddawanych procesowi mielenia.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 66. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	14,39	5,30	13,08	5,32
15	19,29	4,96	16,26	5,02
22	13,49	5,12	11,36	4,64
36	11,72	5,06	9,79	4,91
45	11,44	4,92	8,55	5,11
55	10,24	6,06	8,69	5,63



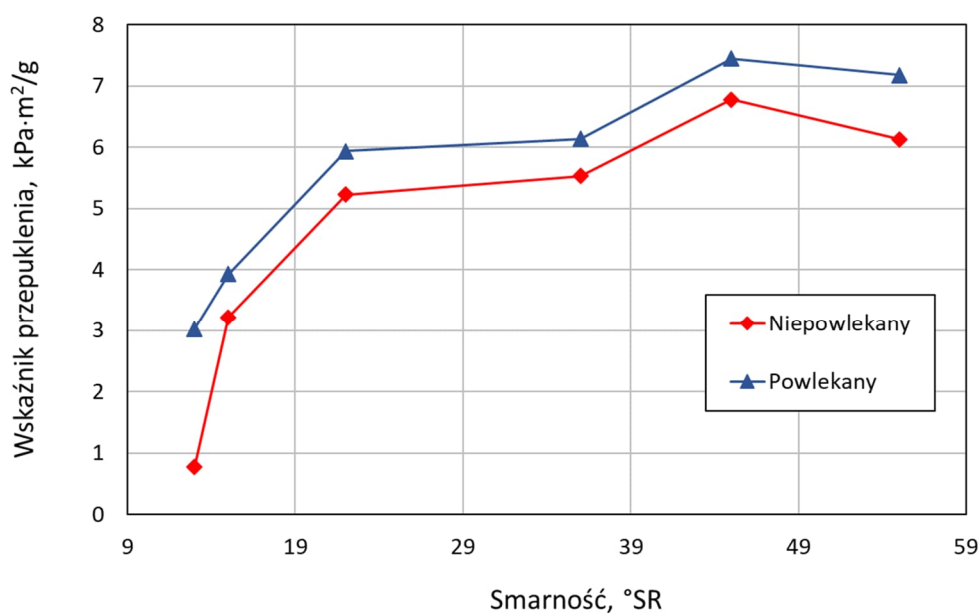
Rys. 109. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

Proces mielenia ma również duży wpływ na wartość oporu przedarcia który wraz ze wzrostem stopnia zmielenia masy maleje. Efekt ten jest spowodowany skracaniem się włókien podczas tego procesu. Przedstawione w Tabeli 60 oraz na Rys. 109 wyniki wskazują, że we wszystkich przypadkach próbki papieru z naniesioną powłoką z celulozy regenerowanej wykazywały niższe wartości wskaźnika oporu przedarcia. Było to najprawdopodobniej spowodowane oddziaływaniem na włókna celulozowe obecnego w roztworze powlekającym rozpuszczalnika NMMO. Można wywnioskować, że jego obecność prawdopodobnie powodowała częściowe rozpuszczanie ściany komórkowej włókien i tym samym ich częściową degradację skutkującą obniżaniem się oporu przedarcia.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 67. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika odporności na przepuklenie dla różnego stopnia zmielenia masy

Smarność, °SR	Wskaźnik przepuklenia, kPa.m ² /g			
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany	Współczynnik zmienności, %
13	0,78	11,23	3,03	11,21
15	3,22	11,42	3,93	10,99
22	5,23	10,88	5,94	10,80
36	5,53	10,79	6,14	11,09
45	6,78	11,36	7,45	10,61
55	6,13	10,73	7,18	10,44



Rys. 110. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych

Rys. 110 przedstawia zmiany wskaźnika przepuklenia w funkcji smarności dla niepowlekanych i powlekanych próbek papieru. Wraz ze wzrostem stopnia zmielenia odporność na przepuklenie próbek papieru bez powłoki rosła. Naniesienie powłoki z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO spowodowało dodatkowy, proporcjonalny wzrost wskaźnika przepuklenia w stosunku do wartości uzyskanych dla próbek papierów niepowlekanych. Wyższe wartości omawianego parametru odnotowano w całym zakresie smarności mielonej masy włóknistej.

Analizując prezentowane w niniejszym rozdziale wyniki potwierdziły, że naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy spowodowało zwiększenie gęstości pozornej oraz spadek przepuszczalności powietrza co było zwiększeniem efektu jaki uzyskuje się dzięki procesowi mielenia. Ponadto naniesienie powłoki spowodowało poprawę rozciągliwości papieru, odporności na przepuklenie i liczbę podwójnych zgięć. Zaobserwowano również poprawę odporności na zerwanie, ale tylko dla papierów niemielonych bądź słabo zmielonych (do 22 °SR). Jednak w przypadku odporności na przedarcie naniesiona powłoka spowodowała większy spadek tego parametru niż ten, który obserwuje się w wyniku zwiększenia stopnia zmielenia masy.

Zauważono również, że dla kompozytów cechujących się większą porowatością naniesienie powłoki spowodowało wzrost właściwości wytrzymałościowych. Na tej podstawie można stwierdzić, że powłoka celulozowa miała większą możliwość wniknięcia w głąb struktury papieru, co w rezultacie spowodowało związanie większego obszaru takiego

kompozytu. W przypadku papierów z mas poddawanej procesowi mielenia, szorstkość powierzchni maleje, co z kolei utrudnia wnikanie powłoki w głąb jego struktury.

5.5. Kompozyty włókniste na bazie włókien wtórnych - makulaturowych (OCC)

Ograniczone zasoby pierwotnych papierniczych mas włóknistych, jak i ich wysoka cena skłaniają do poszukiwania innych źródeł pozyskiwania surowców włóknistych. Dlatego też, zwraca się szczególną uwagę na wtórne masy włókniste wytwarzane z makulatury, które mogą z powodzeniem zastąpić pierwotne. Racjonalne zagospodarowanie makulatury może nie tylko uzupełnić braki surowcowe, ale również pomoże usprawnić system recyklingu, a co za tym idzie rozwiązać problem utylizacji odpadów papierowych, będących wynikiem wzrastającego zużycia wytworów papierowych. Trzeba podkreślić, że produkty papierowe wytwarzane z mas wtórnych charakteryzują się gorszymi właściwościami mechanicznymi stąd nie zawsze jest możliwość zastąpienia mas pierwotnych masami wtórnymi. Aby zwiększyć możliwości wykorzystania mas wtórnych podjęto próbę sprawdzenia, czy powłoka może poprawić właściwości mechaniczne papierów wytwarzanych z mas makulaturowych. W szczególności, celem badań przedstawionych w niniejszym rozdziale było wykorzystanie zebranych doświadczeń związanych z efektami stosowania powłok z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO i określenie wpływu takich powłok na właściwości strukturalne i wytrzymałościowe papieru wykonanego z włóknistych surowców wtórnych (makulatury). Ze względu na fakt, iż obecnie największe zapotrzebowanie i zużycie mas makulaturowych obserwuje się w przypadku produkcji papierów opakowaniowych, wybrano do badań makulaturę tzw. OCC (ang. Old Corrugated Containers). Jest to surowiec pochodzący ze zużytych pudeł z tektury falistej zawierający dwa rodzaje papieru: tzw. liner (warstwa płaska, która jest wytwarzana bądź w 100% z makulatury bądź z makulatury z niewielką domieszką masy pierwotnej - najczęściej długowłóknistej) oraz tzw. fluting, czyli papier na warstwę pofalowaną (obecnie wytwarzany zwykle ze 100% makulatury bądź z makulatury z domieszką masy pierwotnej półchemicznej).

Stosowana celulozowa masa włóknista z makulatury OCC charakteryzowała się następującymi parametrami początkowymi:

- smarność: 31 °SR,
- średnia długość włókien: 1,4 mm,
- zawartość frakcji drobnej: 27%.

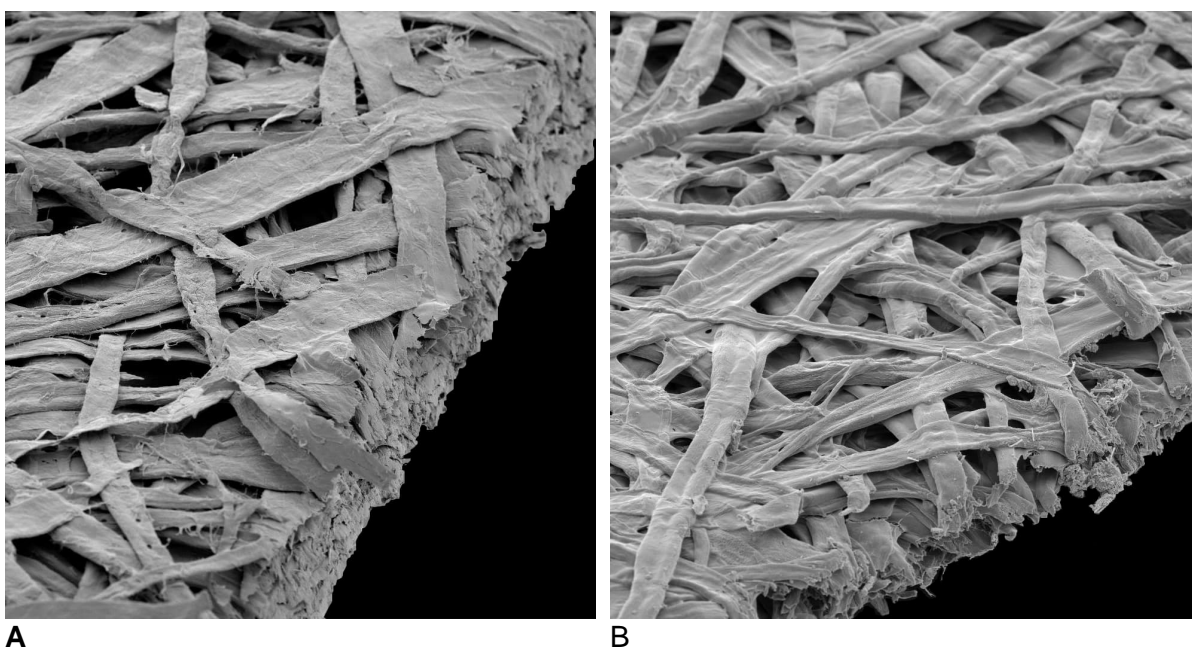
W ramach niniejszego etapu badawczego wykonano dwa warianty papieru bazowego, w pierwszym arkusiki papieru były wykonane z masy makulaturowej niemielonej. Drugi wariant obejmował dodatkowy proces mielenia masy makulaturowej.

Zmielona masa z makulatury OCC charakteryzowała się następującymi parametrami początkowymi:

- smarność: 43 °SR,
- średnia długość włókien: 1,1 mm,
- zawartość frakcji drobnej: 34%.

Następnie, na tak przygotowany papier bazowy został naniesiony roztwór powlekający zgodnie z opisaną wcześniej procedurą (rozdział 3.2), po naniesieniu roztworu kompozyty były wygrzewane przez czas 10 min i poddawane procesowi wyłukiwania NMMO w czasie 120 s.

Jak można było zaobserwować na zdjęciach wykonanych mikroskopem elektronowym podobnie jak w przypadkach wcześniejszych, proces wygrzewania spowodował wniknięcie roztworu w strukturę papieru otaczając włókna co najlepiej obrazuje zdjęcie Rys. 111 B. Można przypuszczać, że efektem tego było dodatkowe zwiększenie powierzchni związanej i tym samym miało wpływ na pozostałe właściwości kompozytu.



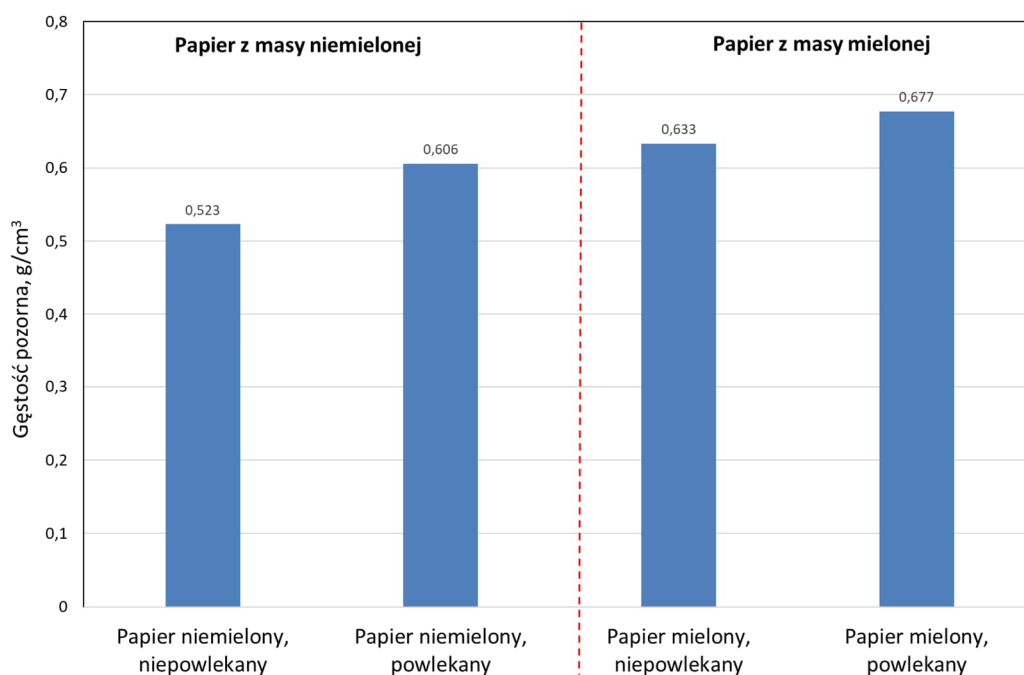
Rys. 111. Porównanie powierzchni papieru wykonanego z niemielonej masy OCC A- bez powłoki, B- z powłoką z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Na wykresie Rys. 112 oraz w Tabeli 68 zostały przedstawione wyniki gęstości pozornej dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy.

Tabela 68. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	0,523	2,34
Papier niemielony, powlekany	0,606	3,62
Papier mielony, niepowlekany	0,633	3,11
Papier mielony, powlekany	0,677	2,94



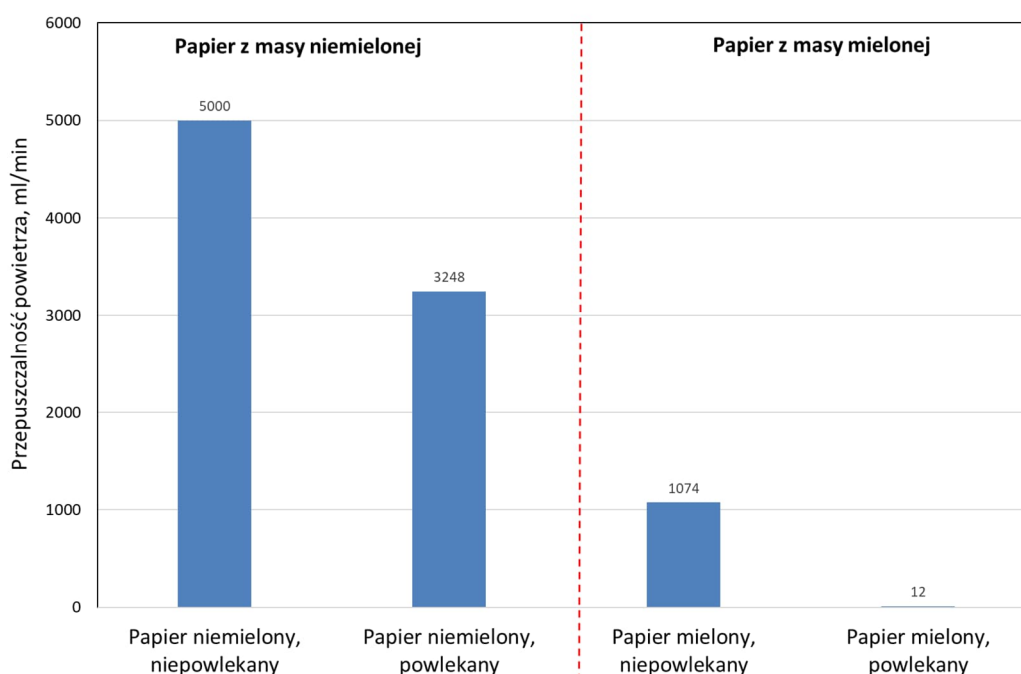
Rys. 112. Zależność wartości gęstości pozornej próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

Jak można zauważyć z otrzymanych wyników papier mielony charakteryzuje się większą gęstością pozorną charakteryzującą zwartość struktury papieru. Efekt ten jest wynikiem większej zawartości frakcji drobnej powstaje na skutek procesu mielenia. Zgodnie z oczekiwaniami gęstość pozorna zarówno papierów z masy niemielonej jak i mielonej z naniesioną powłoką celulozową była wyższa niż dla papierów nie powlekanych.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 69. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	5000	-
Papier niemielony, powlekany	3248	7,71
Papier mielony, niepowlekany	1074	6,92
Papier mielony, powlekany	12	7,19



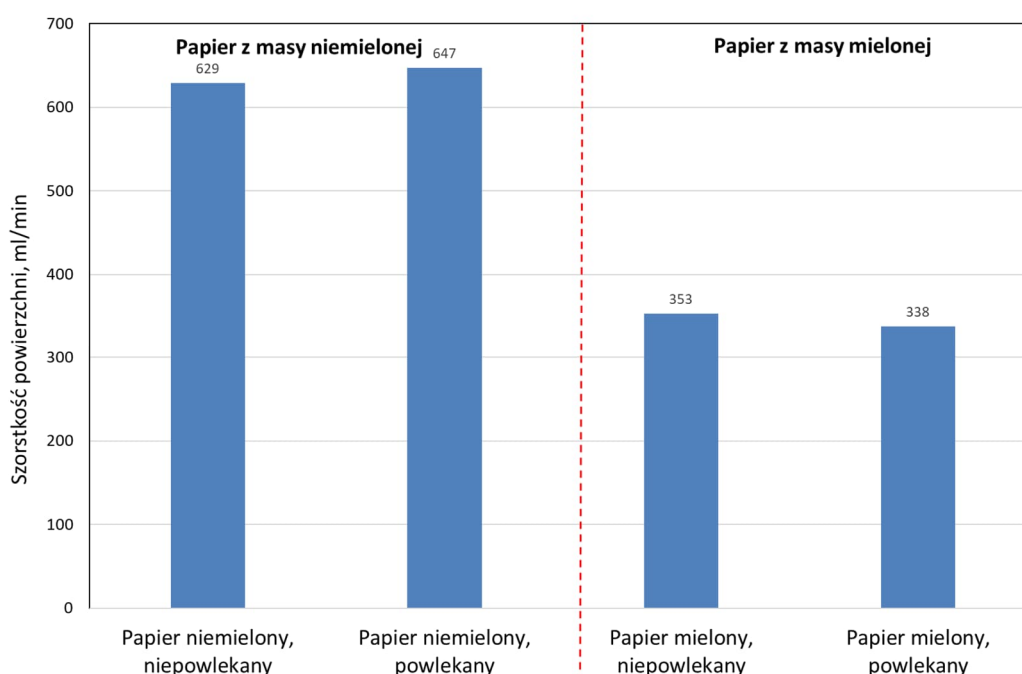
Rys. 113. Zależność wartości przepuszczalności powietrza próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy.

Analizując wyniki przepuszczalności powietrza (Rys. 113 i Tabela 63) można zaobserwować, że zarówno dla papierów niemielonych jak i mielonych naniesienie powłoki na papier powoduje spadek wartości tego parametru. Dla papierów mielonych z naniesioną powłoką z regenerowanej celulozy wartość ta spadła niemal do zera, co może świadczyć o wypełnieniu przez roztwór pozostającej w strukturze papieru przestrzeni między włóknami, a frakcją drobną dając strukturę powierzchni prawie że jednolitą.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 70. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Szorstkość powierzchni, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	629	8,09
Papier niemielony, powlekany	647	8,53
Papier mielony, niepowlekany	353	7,99
Papier mielony, powlekany	338	8,29



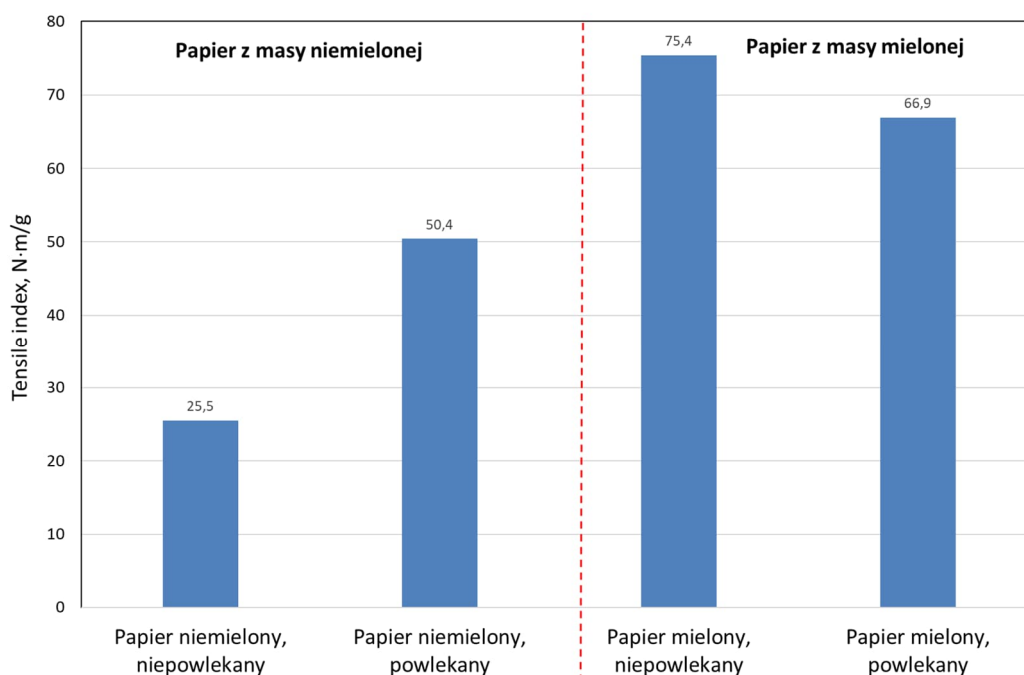
Rys. 114. Zależność wartości szorstkości powierzchni próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

W przypadku szorstkości powierzchni (Rys. 114) nie zaobserwowano znaczących zmian po naniesieniu powłoki na papier. Dla papierów niepowlekanych wartość tego parametru wręcz uległa zwiększeniu co może świadczyć o dużo większej penetracji roztworu w głąb papieru niż dla papierów mielonych, gdzie wartość tego parametru spadła. Podobnie jak dla przepuszczalności powietrza naniesienie powłoki na papiery wytworzone z masy mielonej mogło spowodować wypełnienie się wolnych przestrzeni pomiędzy frakcją drobną a włóknami w wyniku czego otrzymano bardziej równomierną strukturę powierzchni kompozytu.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ODPORNOŚCI NA ZERWANIE (TENSILE INDEX)

Tabela 71. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Tensile index, N·m/g	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	25,5	4,41
Papier niemielony, powlekany	50,5	3,59
Papier mielony, niepowlekany	75,4	3,28
Papier mielony, powlekany	66,9	4,19



Rys. 115. Zależność wartości wskaźnika zerwania papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

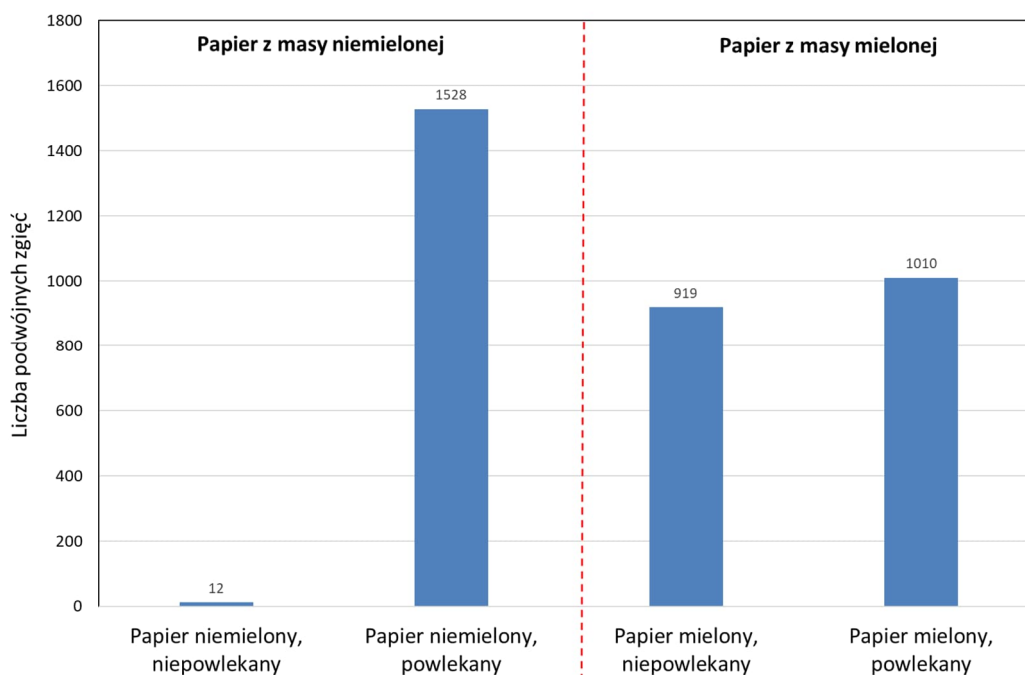
Proces mielenie w znacznym stopniu wpływa na zdolność papierotwórczą, a tym samym ma ogromny wpływ na właściwości wytrzymałościowe papieru. Na powyższym wykresie możemy zaobserwować, że w wyniku mielenia odporność papieru na zerwanie wzrosła trzykrotnie. Naniesienie roztworu powlekającego na papier z masy niemielonej spowodowało przyrost tego parametru dwukrotnie co świadczy o tym, że roztwór wnikaący w strukturę papieru wiąże ze sobą elementarne włókna. W przypadku papierów wykonanych z masy mielonej obserwuje się spadek odporności na zerwanie co z kolei świadczy o wpływie zawartego w roztworze powlekającym rozpuszczalnika NMMO, który w tym przypadku mógł

rozpuścić zawartą w papierze frakcję drobną, a tym samym wpłynąć negatywnie na zwartość struktury papieru.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 72. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	12	12,88
Papier niemielony, powlekany	1528	13,19
Papier mielony, niepowlekany	919	12,23
Papier mielony, powlekany	1010	13,65



Rys. 116. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

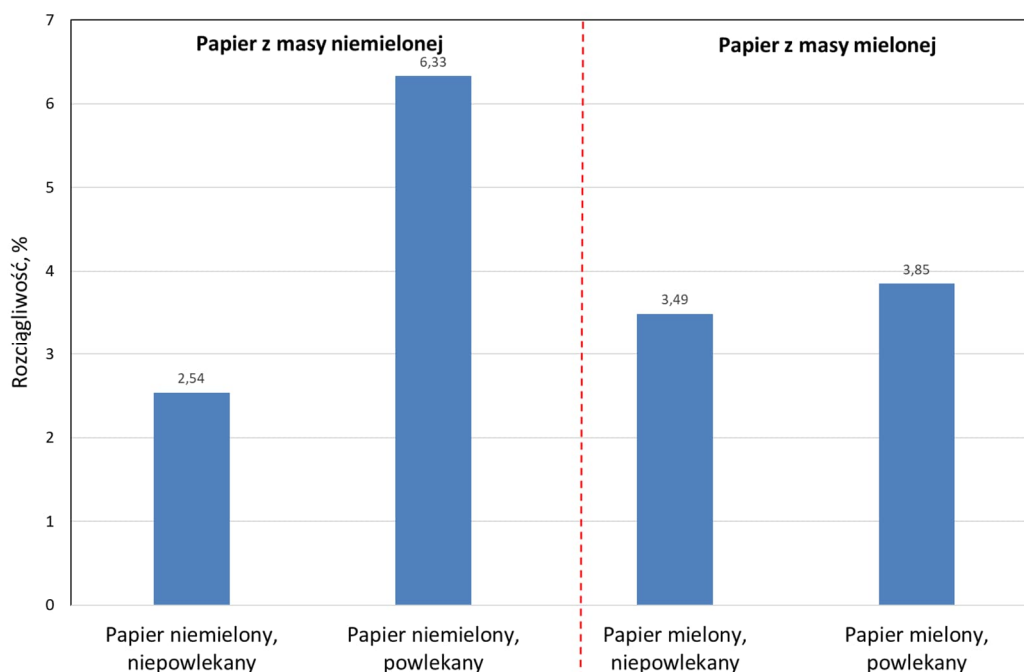
Podobnie jak w przypadku odporności na zerwanie również na wartość liczby podwójnych zgięć ma wpływ stopień wzajemnego związania włókien, w strukturze papieru. Dlatego też papier wykonany z masy niemielonej i niepowlekanego szybko pękał a liczba podwójnych zgięć w tym przypadku wyniosła zaledwie 12. Naniesienie na jego powierzchnię powłoki celulozowej spowodowało zwiększenie wartości tego parametru do 1528. Proces powlekania papieru

wykonanego z masy mielonej również choć w znacznie mniejszym stopniu wpłynął na zwiększenie liczby podwójnych zgięć. Wskazuje to na zdolności wiążące regenerowanej celulozy wprowadzonej do struktury papieru zarówno dla pierwszego jak i drugiego przypadku.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 73. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	2,54	8,04
Papier niemielony, powlekany	6,33	6,77
Papier mielony, niepowlekany	3,49	8,34
Papier mielony, powlekany	3,85	8,46



Rys. 117. Zależność wartości rozciągliwości papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

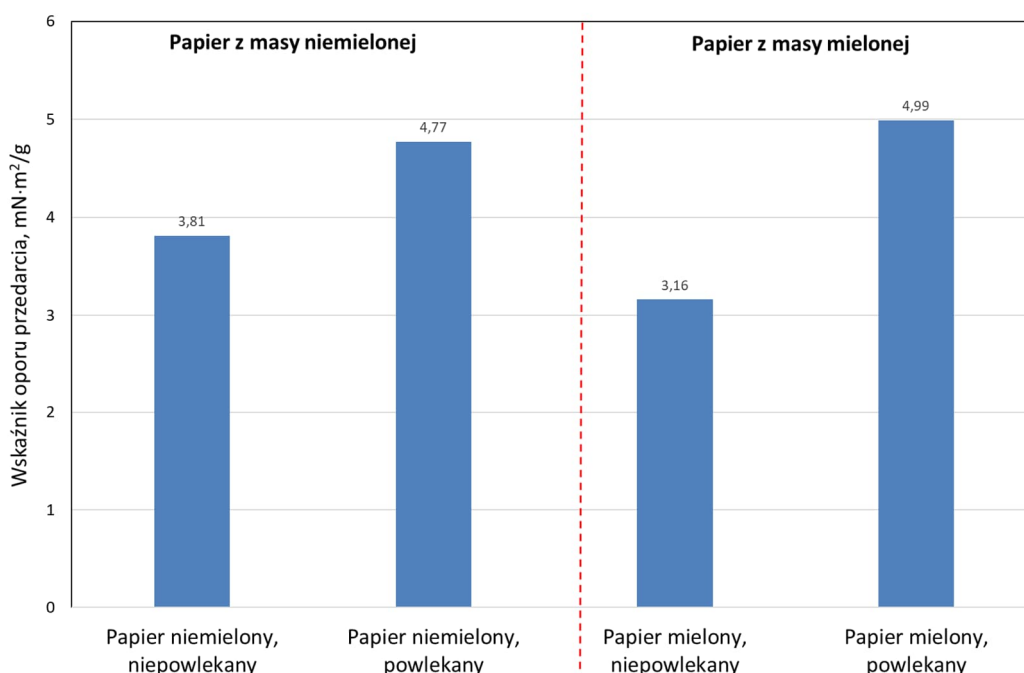
Otrzymane wyniki pokazują, że początkowa rozciągliwość papieru niepowlekanego wykonanego z masy niemielonej wynosiła zaledwie 2,54%, natomiast naniesienie powłoki celulozowej spowodowało przyrost tego parametru do 6,3%. Naniesienie powłoki na papier wykonany z masy mielonej spowodowało również wzrost rozciągliwości w stosunku do papieru

niepowlekanego, jednak wartość ta była znacznie mniejsza niż dla papierów niemielonych. Prawdopodobnie było to spowodowane tym, iż masa mielona ma bardziej zwartą strukturę i roztwór celulozy nie był w stanie wnikać odpowiednio głęboko i utworzyć powłokę otaczającą włókna wewnątrz struktury papieru.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 74. Zestawienie wyników pomiarów odporności na przedarcia dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	3,81	6,12
Papier niemielony, powlekany	4,77	6,76
Papier mielony, niepowlekany	3,16	5,49
Papier mielony, powlekany	4,99	6,06



Rys. 118. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

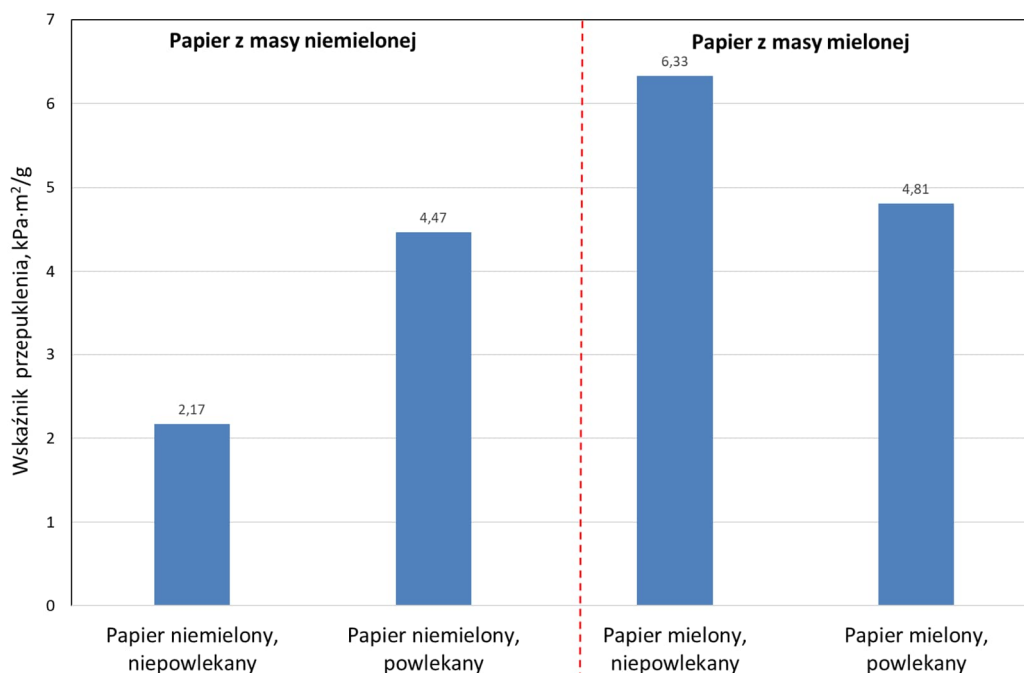
Klasyczna metoda poprawy zdolności papierotwórczej stosowana w skali przemysłowej, czyli proces mielenia powoduje wzrost odporności na rozciągania przy jednoczesnym spadku odporności na przedarcie. Jak widać na powyższym wykresie proces mielenia obniżył wartość oporu przedarcia, jednak naniesienie powłoki powodowało wzrost tego parametru z 3,16

do 4,99 mN·m²/g. Również w przypadku papieru niepowlekanego nastąpił przyrost tego parametru do wartości 4,77 mN·m²/g. Analizując zarówno wyniki otrzymane dla wskaźnika odporności na zerwanie oraz odporności na przedarcie można ogólnie stwierdzić że naniesienie powłoki celulozowej przyczyniło się w znacznym stopniu do poprawy zdolności papierotwórczej.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 75. Zestawienie wyników pomiarów odporności na przepuklenie dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego

Rodzaj papieru	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Papier niemielony, niepowlekany	2,17	10,19
Papier niemielony, powlekany	4,47	11,83
Papier mielony, niepowlekany	6,33	11,27
Papier mielony, powlekany	4,81	10,98



Rys. 119. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy

Podobnie jak w przypadku odporności na zerwanie proces mielenia powoduje przyrost wartości również dla wskaźnika przepuklenia. Naniesienie powłoki celulozowej na papier

wykonany z masy niemielonej spowodowało dwukrotny wzrost tego parametru, co świadczy o jego wnikaniu w głąb struktury papieru. Natomiast naniesienie powłoki na papier wykonany z masy mielonej spowodowało spadek odporności na przepuklenie, co może świadczyć o wpływie obecnego w powłoce rozpuszczalnika na degradację frakcji drobnej czy włókien.

Podsumowując niniejszy rozdział można stwierdzić, że zastosowanie powłoki celulozowej w znacznym stopniu poprawia właściwości wytrzymałościowe zwłaszcza w przypadku papierów nie poddawanych procesowi mielenia co wskazuje na znaczne zdolności wiążące regenerowanej celulozy.

5.6. Kompozyty włókniste z dodatkiem odpadowych włókien naturalnych, sztucznych i syntetycznych

Odpady z przemysłu włókienniczego stanowią w dzisiejszych czasach poważny problem. Dlatego też ważne jest znalezienie skutecznego i efektywnego sposobu zagospodarowania takich odpadów. W drugiej części niniejszej pracy podjęto próbę wykorzystania takich odpadów w celu wytworzenia z nich kompozytów na bazie naturalnych włókien celulozowych. Tak powstałe kompozyty następnie były dodatkowo powlekane roztworem z regenerowanej celulozy.

Pierwszy etap obejmował wykonanie kompozytów zawierających w różnym stopniu włókna Lyocell oraz odpadowe. użytymi do tego celu włóknami były:

- naturalne: kokos, bawełna
- syntetyczne: poliestrowe

Dla włókien naturalnych oraz syntetycznych wykonano kompozyty o zawartości tych włókien: 5, 10, 30 oraz 50%. Dla wszystkich mieszanek zawierających włókna kokosowe, bawełniane i poliestrowe zostały wykonane arkusiki o gramaturze 70 g/m² które w następnym etapie zostały powleczone roztworem celulozy oraz zastosowano dwa warianty utrwalania powłoki: bez wygrzewania i z wygrzewaniem. Zarówno dla kompozytów powlekanych jak i niepowlekanych przebadano właściwości strukturalne oraz wytrzymałościowe. Wyniki dla poszczególnych włókien zostały przedstawione w oddzielnych podrozdziałach.

Celowo na wykresach pominięto wyniki uzyskane dla papieru bez dodatku włókien odpadowych ze względu na fakt, iż utrudniałoby to ich interpretację.

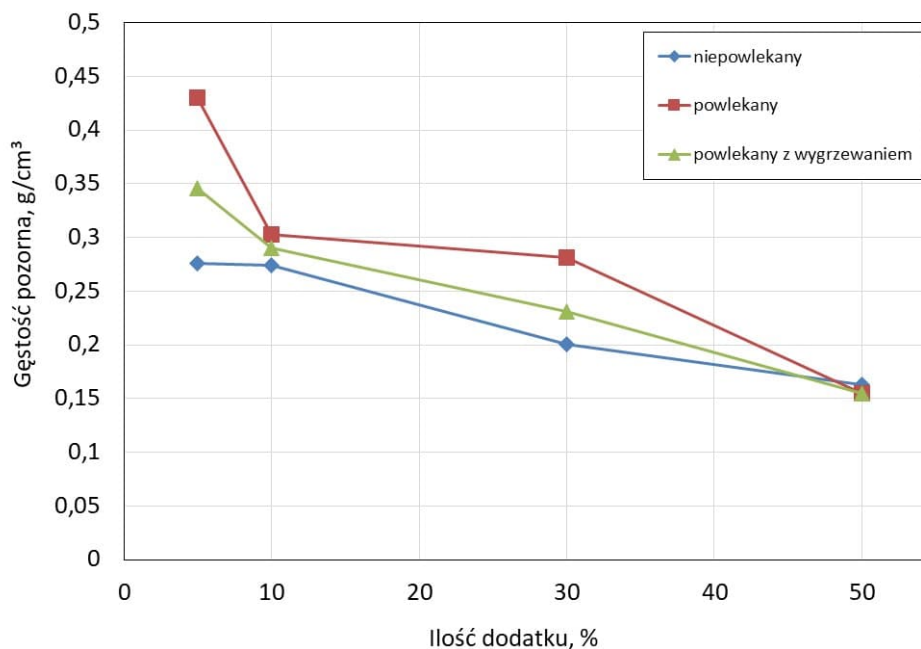
5.6.1. Włókna kokosowe

Jako pierwsze zostały przebadane kompozyty zawierające włókna kokosowe. Obecnie włókna kokosowe są wykorzystywane do produkcji lin, pędzli, szczotek, mat oraz do uszczelniania łodzi. Ponadto są wykorzystywane w ogrodnictwie do produkcji podłoży jako substytut torfu. Dokładne parametry wykorzystanych włókien zostały opisane w rozdziale 2.3.1. Podobnie jak w przypadku poprzednich badań zostały przebadane właściwości strukturalne i wytrzymałościowe.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Tabela 76. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Gęstość pozorna, g/cm ³					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	0,276	7,94	0,430	9,33	0,346	10,43
10	0,274	7,01	0,303	9,68	0,290	10,96
30	0,201	8,79	0,281	10,04	0,231	11,12
50	0,163	9,62	0,155	11,21	0,155	11,47



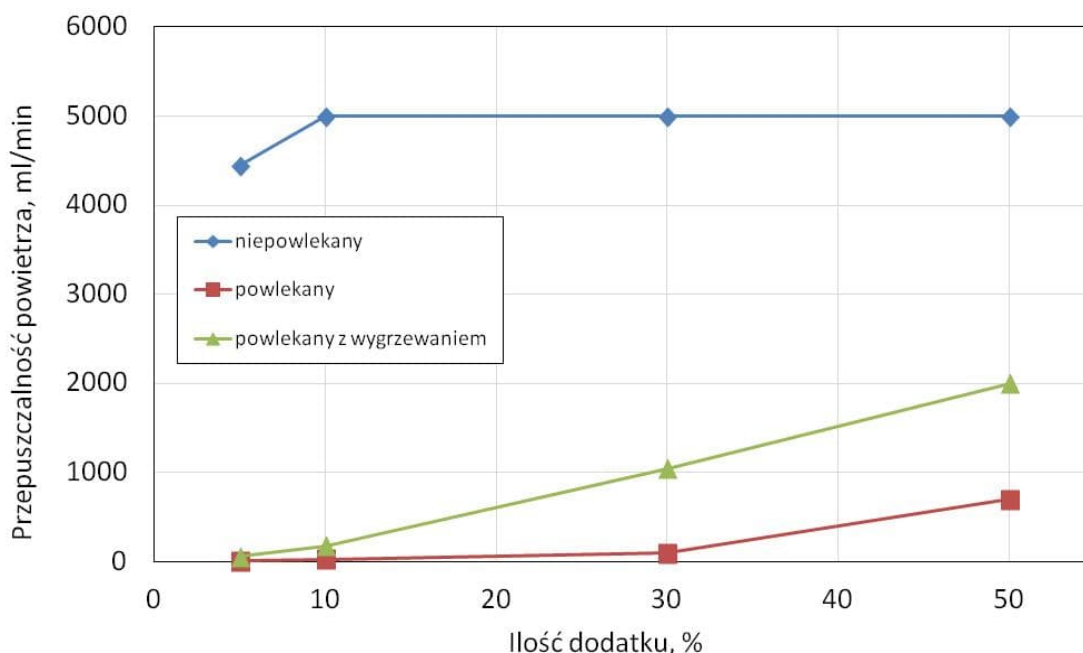
Rys. 120. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Z otrzymanych wyników można zaobserwować, że wraz ze zwiększeniem ilości dodatku włókien kokosowych gęstość pozorna zaczęła spadać. Na tej podstawie można domniemywać, że wraz z zwiększającą się ilością włókien kokosowych w kompozycie zmniejsza się zwartość struktury papieru co wskazuje na małą plastyczności włókien odpadowych. Również niewielka zawartość frakcji drobnej wypełniającej przestrzenie między włóknami wpływa na zmniejszenie zdolności papierotwórczej. Naniesienie roztworu powlekającego spowodowało wzrost gęstości pozornej co świadczy o wypełnianiu przestrzeni między włóknami, jednak już proces wygrzewania naniesionej powłoki spowodował spadek tego parametru do wartości zbliżonej dla kompozytów niepowlekanych.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 77. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Przepuszczalność powietrza, ml/min					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	4446	12,79	8	10,38	58	11,31
10	5000	-	26	10,56	180	11,78
30	5000	-	95	10,73	1046	10,81
50	5000	-	703	11,08	1999	11,55



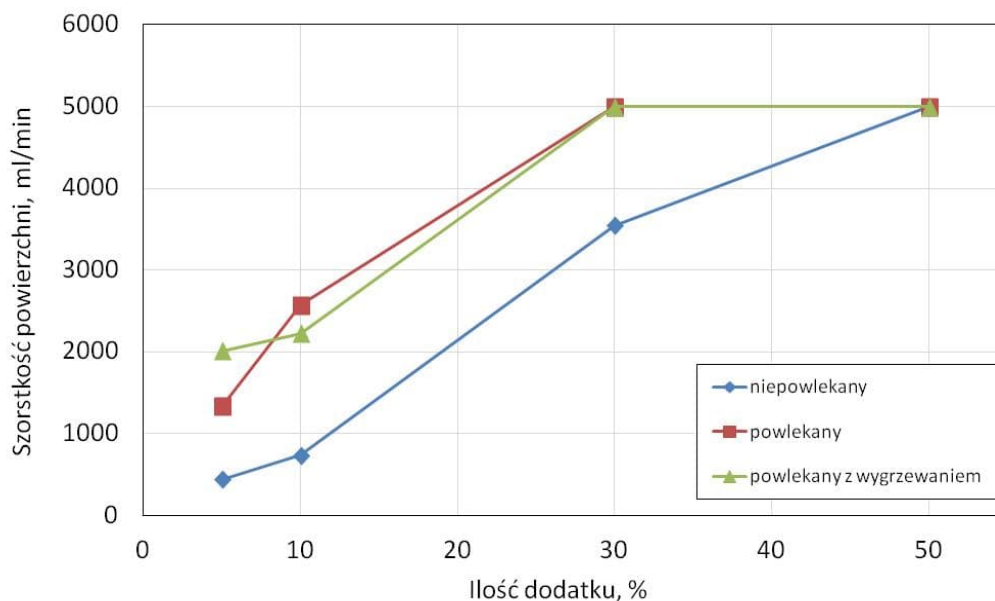
Rys. 121. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

O wnikaniu roztworu w głąb struktury oraz wypełnianiu przestrzeni pomiędzy włóknami kompozytów zawierających włókna kokosowe świadczą wyniki otrzymane dla przepuszczalności powietrza – Tabela 77 wraz z Rys. 121. Dla kompozytów niepowlekanych zawierających tylko 5% włókien odpadowych wartość przepuszczalności powietrza wynosiła 4446 ml/min i rosła osiągając wartość 5000 ml/min dla pozostałych kompozytów zawierających 10, 30 i 50% włókien kokosowych. Naniesienie powłoki na kompozyty w znacznym stopniu obniżyło wartość przepuszczalności powietrza do wartości 8 ml/min dla zawartości włókien kokosowych równej 5%, po czym nastąpił wzrost do 703 ml/min dla zawartości włókien równej 50%. Potwierdzając tym samym fakt, iż roztwór wypełniał przestrzenie między włóknami. Głębsza penetracja powłoki w głąb struktury będąca wynikiem wygrzewania powłoki spowodowała nieznaczny wzrost wartości przepuszczalności powietrza, osiągając maksymalną wartość równą 1999 ml/min dla kompozytów zawierających 50% włókien kokosowych. Potwierdzając tym samym fakt, iż proces wygrzewania naniesionej powłoki sprzyja lepszemu przyleganiu jej do powierzchni włókien tworząc na nich otoczkę, co z kolei przyczyniło się do powstawania przestrzeni między nimi.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 78. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Szorstkość powierzchni, ml/min					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	442	9,44	1332	10,73	2013	11,24
10	735	8,98	2575	10,61	2224	11,48
30	3545	10,32	5000	-	5000	-
50	5000	-	5000	-	5000	-



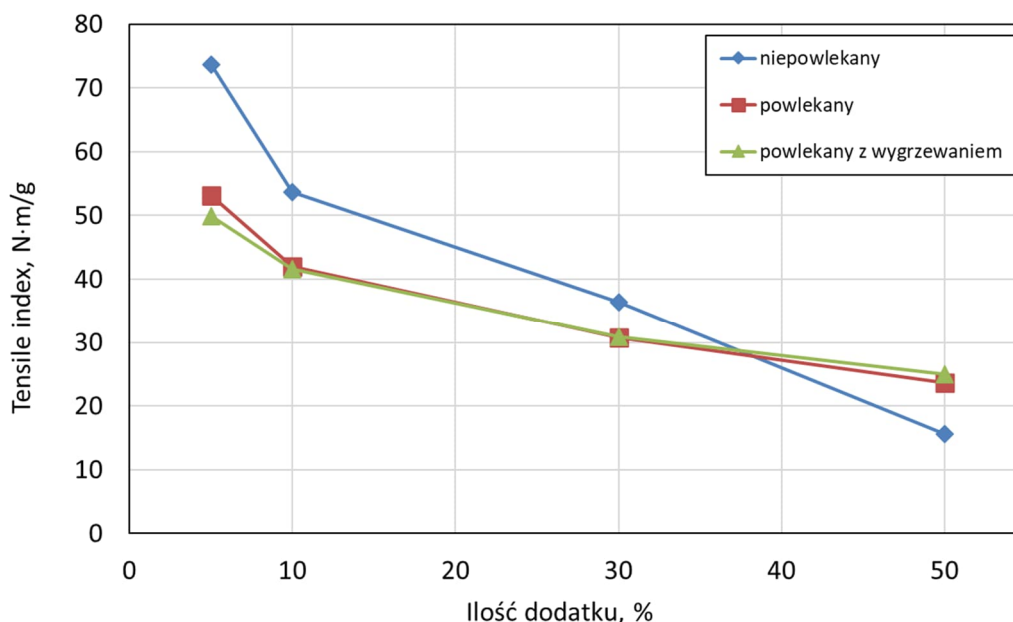
Rys. 122. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Jak można zauważyć z otrzymanych wyników - Tabela 78 oraz Rys. 122 - wraz z wzrostem ilości włókien kokosowych wzrasta również szorstkość powierzchni otrzymanych kompozytów, osiągając wartość 5000 ml/min już przy 30% dodatku włókien kokosowych. Można domniemywać, że na wartość szorstkości powierzchni mają wpływ zawarte w kompozytach sztywne i grubsze od włókien celulozowych sosnowych włókna kokosowe oraz ich nierozwłóknione pęczki. Naniesienie na te kompozyty roztworu powlekającego spowodowało zwiększenie wartości szorstkości powierzchni. Zarówno dla kompozytów, na których powierzchni powłoka była utrwalana poprzez dodatkowe wygrzewanie jak i bez wygrzewania, wartości szorstkości powierzchni były zbliżone do siebie zarówno dla kompozytów, które zawierały 10% włókien kokosowych jak i przy zawartości 30% oraz 50% i wynosiła powyżej 5000 ml/min.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ZERWANIA (TENSILE INDEX)

Tabela 79. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Tensile index, N·m/g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	73,67	5,01	53,10	8,28	49,90	8,89
10	53,70	6,28	42,00	7,76	41,60	9,06
30	36,38	7,36	30,70	8,51	30,90	9,09
50	15,62	6,44	23,70	8,67	25,00	8,93



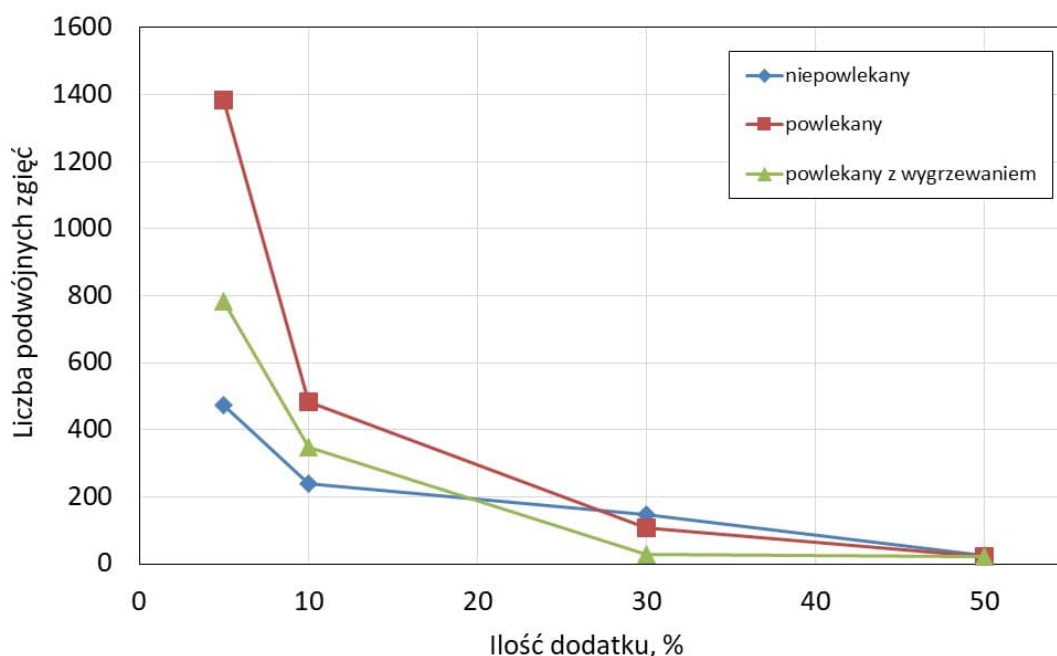
Rys. 123. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Z otrzymanych wyników - Tabela 79 i Rys. 123 widać, iż wartość wskaźnika zerwania malała wraz ze wzrostem dodatku włókien kokosowych w kompozytach. Na tej podstawie można domniemywać, że zwiększająca się ilość sztywnych włókien kokosowych negatywnie wpłynęła na zwartość struktury kompozytu a tym samym przyczyniła się do obniżenia jego właściwości wytrzymałościowych. Wartości odporności na zerwanie dla kompozytów z powłoką celulozową były zbliżone dla obydwóch metod utrwalania powłoki i były niższe w porównaniu do kompozytów niepowlekanych zawierających 5, 10 oraz 30% włókien kokosowych. Wzrost odporności na zerwanie dla kompozytów z powłoką w porównaniu do kompozytów niepowlekanych zaobserwowano jedynie przy pięćdziesięciu procentowym dodatku włókien, gdzie wynosiła około 25 N·m/g.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 80. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Liczba podwójnych zgięć					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	475	11,28	1385	9,64	785	9,13
10	238	10,42	484	8,57	347	8,88
30	148	10,16	108	8,08	27	9,61
50	24	10,73	22	9,12	23	10,39



Rys. 124. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

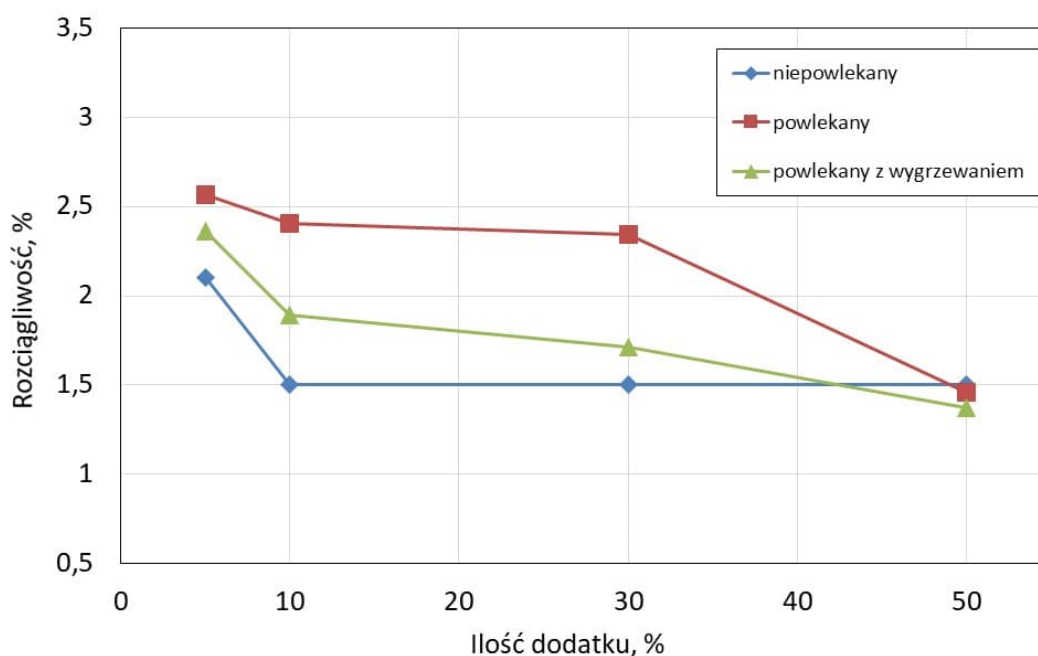
Z otrzymanych wyników można zaobserwować, że wraz z rosnącą zawartością włókien kokosowych w kompozytach wartość liczby podwójnych zgięć maleje, zarówno w kompozytach, na których powierzchnię została naniesiona powłoka jak i bez niej. Naniesienie powłoki na kompozyty zawierające 5% włókien odpadowych spowodowało prawie trzykrotny wzrost tego parametru z wartości 475 do 1385, co potwierdza fakt, iż powłoka dodatkowo wzmocniła strukturę kompozytu poprzez lepsze związanie ze sobą zarówno włókien celulozowych sosnowych jak i kokosowych. Podobny efekt zaobserwowano przy 10% dodatku włókien, z tym, że wartość liczby podwójnych zgięć wzrosła jedynie dwukrotnie. W przypadku kompozytów zawierających 5 i 10% dodatek włókien odpadowych wygrzewanie powłoki

spowodowało spadek tego parametru. Jednak przy większym dodatku włókien odpadowych naniesienie powłoki spowodowało, że wartość liczby podwójnych zgięć była niższa w stosunku do kompozytów niepowlekanych. Z otrzymanych wyników można domniemywać, że tylko przy niewielkim dodatku włókien odpadowych powłoka powoduje wzrost wartość liczby podwójnych zgięć.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 81. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości zgięć dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Rozciągliwość, %					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	2,10	4,54	2,57	6,32	2,36	6,76
10	1,50	5,38	2,40	6,07	1,89	6,82
30	1,50	5,21	2,34	5,93	1,71	6,97
50	1,50	4,84	1,46	5,89	1,37	5,98



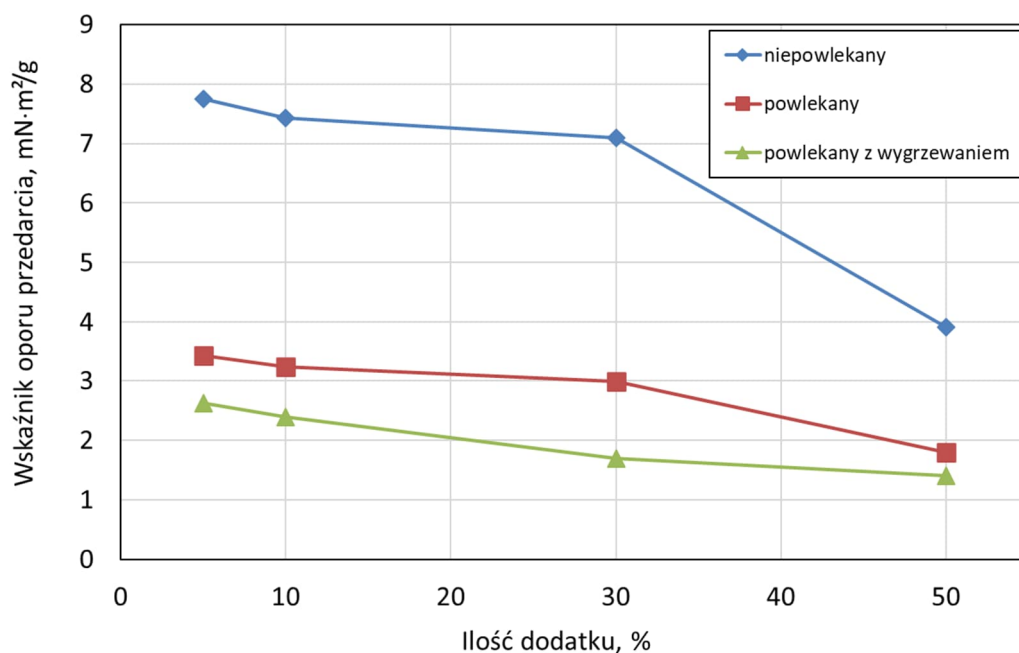
Rys. 125. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku liczby podwójnych zgięć najwyższą wartość rozciągliwości osiągnięto dla kompozytów zawierających 5% włókien kokosowych na które dodatkowo naniesiono powłokę celulozową niepoddawaną procesowi wygrzewania. Podobnie było również w przypadku dodatku 10% i 30%. Dla kompozytów niepowlekanych najwyższą wartość rozciągliwości osiągnięto dla kompozytów zawierających zaledwie 5% wynoszącą 2,10% dla pozostałych wariantów wartość ta wyniosła 1,50%. Wartość rozciągliwości dla kompozytów zawierających od 5 do 30% włókien odpadowych na których powierzchnię została naniesiona powłoka poddawana dodatkowemu wygrzewaniu była również wyższa w stosunku do niepowlekanych. Jedynie przy dodatku 50% włókien odpadowych wartości rozciągliwości dla kompozytów niepowlekanych była wyższa.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 82. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Wskaźnik oporu przedarcia, mN.m ² /g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	7,75	8,76	3,42	8,61	2,63	9,12
10	7,43	7,74	3,24	9,42	2,39	9,63
30	7,10	7,31	2,98	8,87	1,70	8,93
50	3,91	7,44	1,79	9,06	1,41	8,78



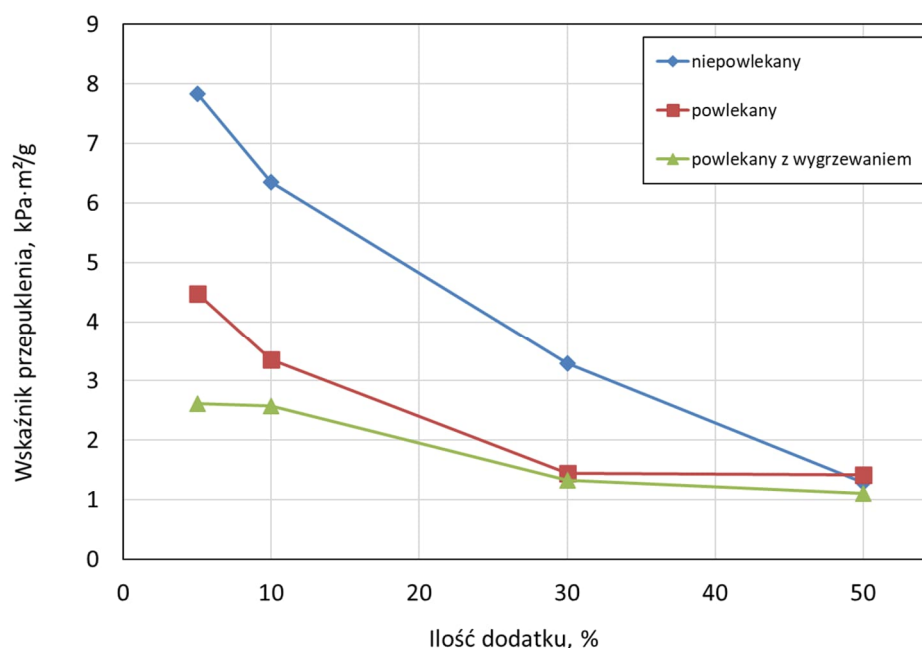
Rys. 126. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Z otrzymanych wyników (Tabela 82 i Rys. 126) można zaobserwować, że najwyższe wartości oporu przedarcia zostały osiągnięte dla kompozytów bez dodatkowej powłoki celulozowej. Maksymalną wartość otrzymano dla kompozytu zawierającego 5% włókien kokosowych, jednak jak widać zwiększenie dodatku tych włókien powoduje obniżenie wartości oporu przedarcia do 3,91 mN·m²/g przy 50% dodatku. Dwukrotnie niższe wartości oporu przedarcia otrzymano dla kompozytów na które naniesiono powłokę celulozową. Najniższe wartości oporu przedarcia otrzymano dla kompozytów, w których powłoka była dodatkowo wygrzewana. Na tej podstawie można domniemywać, że wydłużony kontakt NMMO zawartego w powłoce wpływa negatywnie na obecne w kompozycji włókna celulozowe sosnowe.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 83. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna kokosowe

Ilość dodatku, %	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	7,83	11,12	4,48	12,03	2,62	11,63
10	6,35	11,74	3,35	11,75	2,57	11,59
30	3,29	10,86	1,44	12,14	1,33	12,27
50	1,29	11,65	1,42	12,26	1,10	12,61



Rys. 127. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku odporności na przedarcie zwiększający się dodatek włókien kokosowych powoduje obniżenie wartości odporności na przepuklenie. Najwyższą wartość odporności na przepuklenie otrzymano dla kompozytów zawierających jedynie 5% włókien kokosowych. Naniesienie na powierzchnię kompozytu powłoki celulozowej i poddanie jej dodatkowemu procesowi wygrzewania spowodowało obniżenie odporności na przepuklenie co również może potwierdzać przypuszczenie o negatywnym wpływie rozpuszczalnika na włókna celulozowe sosnowe.

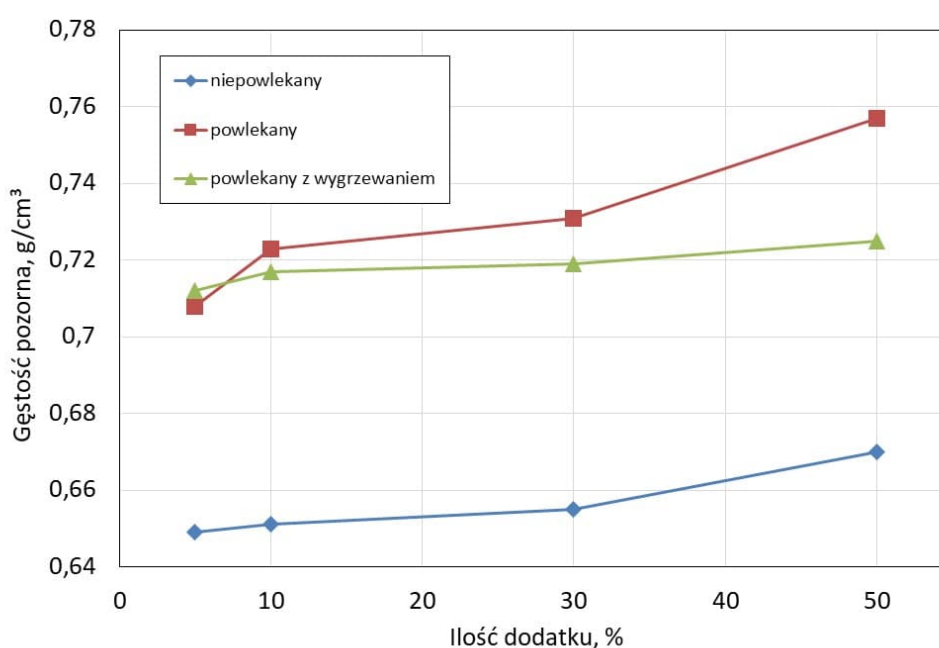
5.6.2. Włókna bawełniane

Włókna bawełniane należą do najbardziej popularnych włókien wśród włókien pochodzenia roślinnego. Bawełna jest surowcem naturalnym zawierającym najwięcej celulozy i to zarówno w postaci włókien długich (tzw. bawełna właściwa), jak i lintrów, czyli bawełnianych włókien krótkich. Sucha bawełna zawiera ok. 91% celulozy, 0,6% tłuszczów i wosków, 1,5% białka, 5,3% składników rozpuszczalnych w wodzie i 1,5% popiołu. Bawełna ma bardzo szerokie zastosowanie i jest przerabiana na przędze o różnej grubości, która może mieć różne zastosowania. Wyrabia się z niej między innymi odzież, tkaniny filtracyjne i artykuły higieniczne.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE -GĘSTOŚĆ POZORNA

Tabela 84. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Gęstość pozorna, g/cm ³					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	0,649	7,57	0,708	8,06	0,712	8,33
10	0,651	6,48	0,723	7,94	0,717	8,14
30	0,655	7,26	0,731	8,21	0,719	8,61
50	0,670	7,72	0,757	8,27	0,725	7,88



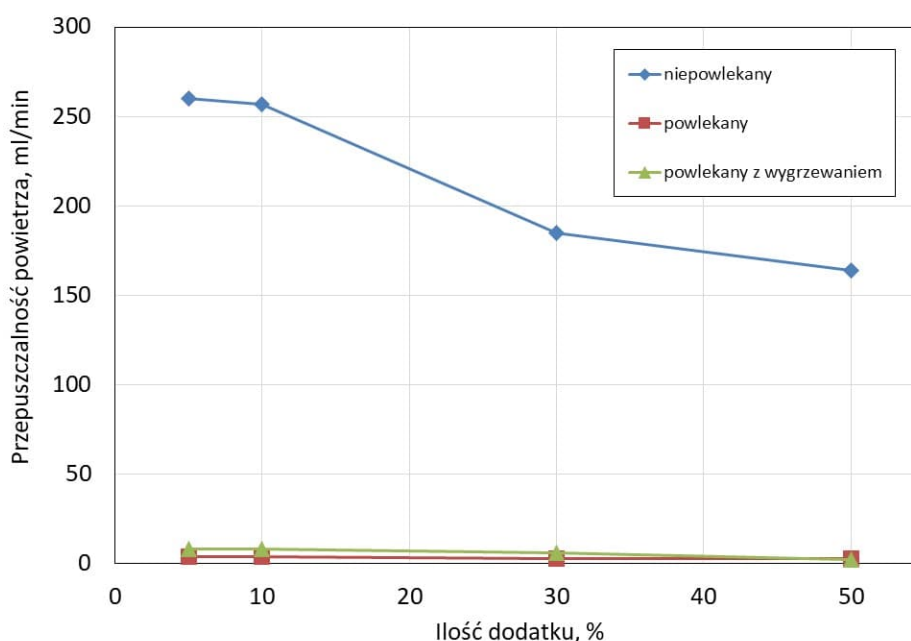
Rys. 128. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

W porównaniu z wynikami otrzymanymi dla kompozytów zawierających włókna kokosowe, wartość gęstości pozornej wrażliwa w miarę dodawania włókien bawełnianych, osiągając maksimum równe 0,670 g/cm³ przy dodatku 50%. Może to świadczyć o tym, że włókna bawełniane są krótsze i dużo bardziej, plastyczne dzięki czemu tworzą bardziej zwartą strukturę z włóknami celulozowymi sosnowymi niż włókna kokosowe. Podobnie jak w przypadku kompozytów które nie zawierały włókien odpadowych naniesienie powłoki celulozowej spowodowało wzrost wartości tego parametru. Dla kompozytów powlekanych w których powłoka była dodatkowo wygrzewana najwyższą wartość gęstości pozornej osiągnięto dla dodatku 50%. Fakt ten potwierdza wcześniej poczynione obserwacje, że powłoka wnika w głąb struktury kompozytu i wypełnia przestrzeń między włóknami.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 85. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Przepuszczalność powietrza, ml/min					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	260	7,73	4	9,45	7	10,06
10	267	8,68	4	9,68	8	10,12
30	185	7,61	2	8,99	6	9,94
50	164	7,86	3	9,21	2	10,20



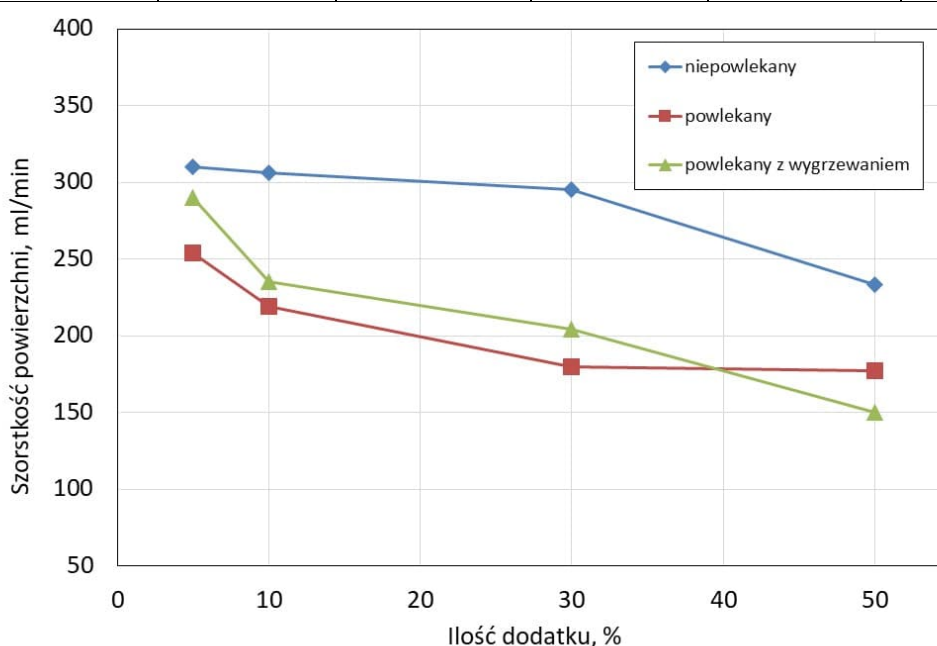
Rys. 129. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów (powlekanych i niepowlekanych)

Potwierdzeniem faktu, że włókna bawełniane wraz z celulozowymi sosnowymi tworzą bardziej zwartą strukturę są wyniki jakie otrzymano dla przepuszczalności powietrza. W miarę wzrostu dodatku włókien odpadowych jakimi były włókna bawełniane wartość przepuszczalności powietrza maleje. Jak widać na Rys. 129 najwyższe wartości otrzymano dla kompozytów bez powłoki celulozowej. Zarówno dla kompotów z powłoką, która była wygrzewana jak i nie, niezależnie od ilości dodatku włókien bawełnianych wartości przepuszczalności powietrza były zbliżone do siebie i nie osiągnęły większej wartości niż 7 ml/min. Na podstawie tego można stwierdzić, iż roztwór powlekający w większości wypełnił przestrzeń między włóknami.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 86. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Szorstkość powierzchni, ml/min					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	310	8,22	254	9,31	290	10,05
10	306	7,78	219	8,73	235	9,59
30	295	8,36	180	9,49	204	10,17
50	233	8,68	177	9,82	150	10,10



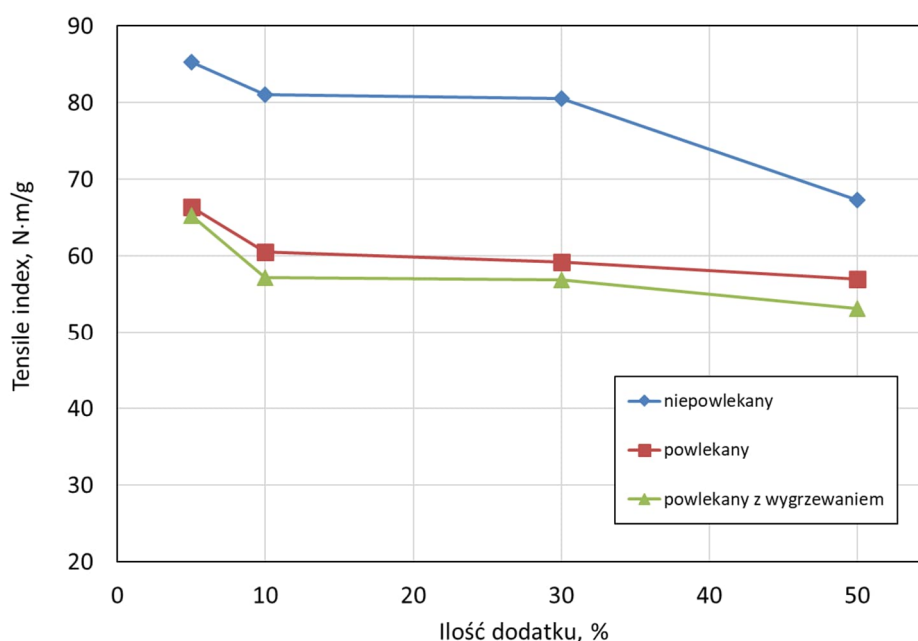
Rys. 130. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku przepuszczalności powietrza wartość szorstkości powierzchni malała wraz ze zwiększającym się dodatkiem włókien odpadowych i osiągnęła najmniejszą wartość równą 233 ml/min dla dodatku 50%. Ponadto naniesienie na powierzchnię tych kompozytów powłoki celulozowej dodatkowo obniżyło wartość tego parametru. Co potwierdza fakt, że dzięki naniesieniu powłoki struktura kompozytu staje się bardziej równomierna i jednolita. Wartości szorstkości powierzchni dla kompozytów z powłoką celulozową dla różnych wariantów utrwalania jej na powierzchni były zbliżone do siebie. Najniższą wartość osiągnięto dla kompozytów, w których dodatek włókien bawełnianych wyniósł 50% a naniesiona powłoka była dodatkowo wygrzewana.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ZERWANIA (TENSILE INDEX)

Tabela 87. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Tensile index, m·N/g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	85,26	5,03	66,40	6,69	65,30	7,41
10	81,02	6,12	60,50	7,07	57,20	7,72
30	80,56	5,74	59,20	7,01	56,90	6,81
50	67,32	5,87	57,00	6,83	53,20	7,66



Rys. 131. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

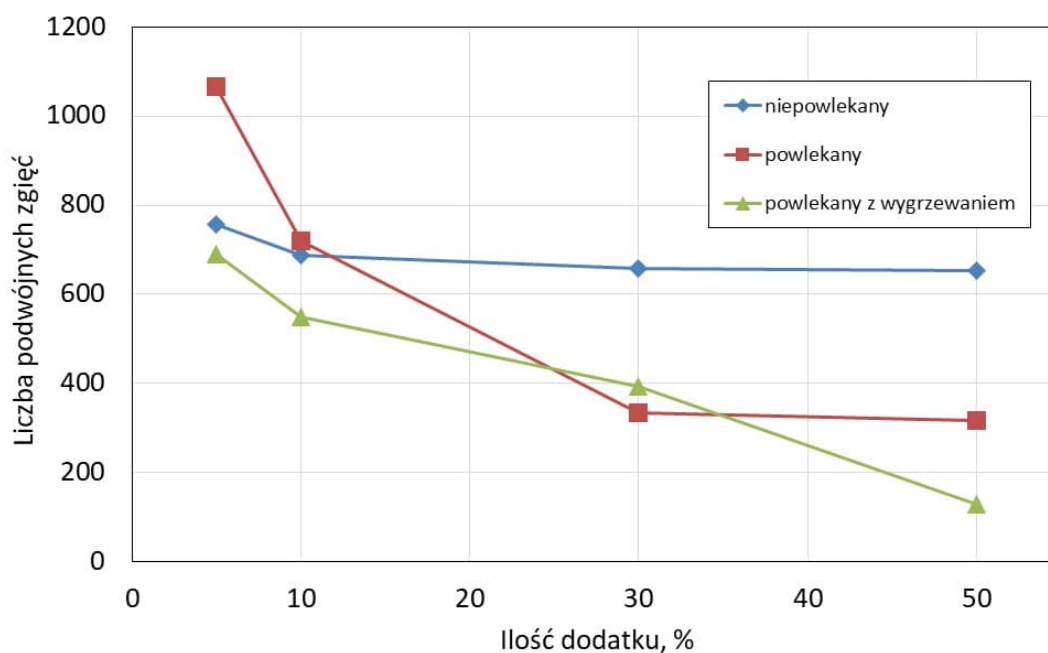
Jak widać z otrzymanych wyników - Tabela 87, Rys. 131 - dodatek włókien bawełnianych obniża odporność na zerwanie. Najwyższą wartość osiągnięto dla kompozytów, w których dodatek włókien bawełnianych wynosił zaledwie 5%. Natomiast najniższą wartością cechowały się kompozyty zawierające 50% tych włókien, wynik ten jest zbliżony do najwyższego wyniku jaki osiągnięto dla kompozytów z powłoką celulozową przy 5% dodatku. Naniesienie powłoki celulozowej na powierzchnię kompozytu spowodowało spadek wartości wskaźnika zerwania. Przy czym najniższe wartości otrzymano dla kompozytów, w których powłoka celulozowa była dodatkowo wygrzewana. Można domniemywać, że zawarty w roztworze powlekającym NMMO nie tylko ma wpływ na włókna celulozowe sosnowe, ale

również na włókna bawełniane których struktura mogła pod jego wpływem ulec uszkodzeniu o czym świadczą wyniki otrzymane dla kompozytów wygrzewanych, w których czas kontaktu z rozpuszczalnikiem był najdłuższy.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 88. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Liczba podwójnych zgięć					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	756	11,32	1067	12,12	690	10,60
10	688	10,74	720	11,79	550	11,51
30	658	10,48	335	11,82	394	10,78
50	652	9,98	317	11,67	129	11,37



Rys. 132. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

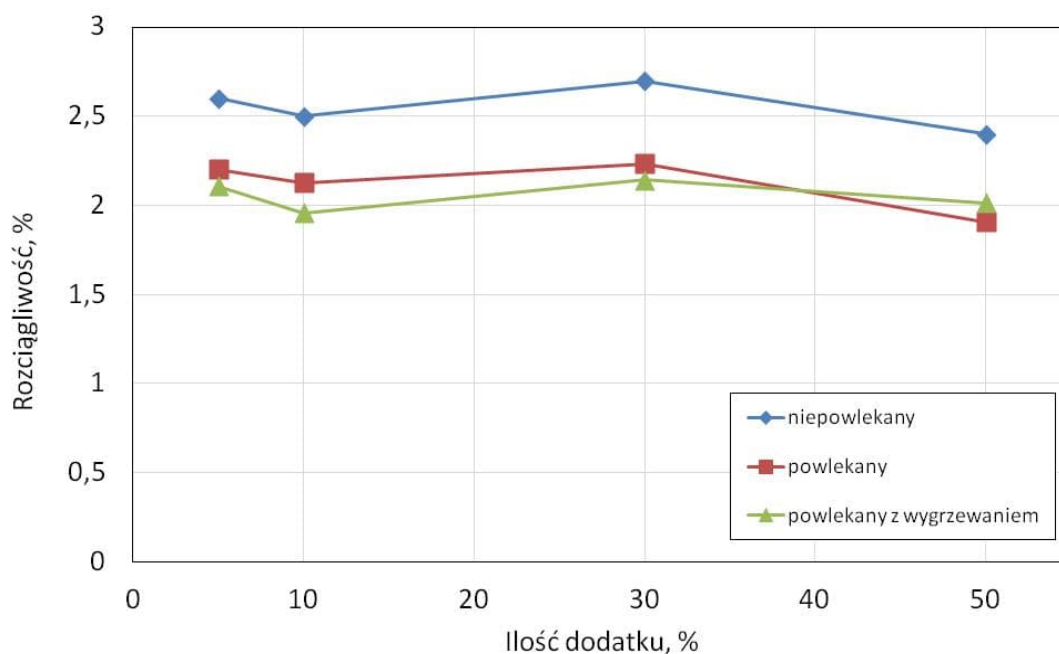
Podobnie jak w przypadku wskaźnika zerwania wzrost dodatku włókien bawełnianych spowodował spadek wartości rozciągliwości. Najmniejsze wartości tego parametru osiągnięto dla kompozytów zawierających 30 i 50% włókien bawełnianych i wynosił on około 650. Najwyższą wartość liczby podwójnych zgięć równą 1067 otrzymano dla kompozytów zawierających 5% włókien bawełnianych na których powierzchnię naniesiono powłokę celulozową. Dodatkowy proces wygrzewania powłoki spowodował znaczne obniżenie wartości

liczby podwójnych zgięć co również może świadczyć o negatywnym wpływie obecnego w powłoce NMMO na włókna celulozowe sosnowe.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 89. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Rozciągliwość, %					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	2,60	4,32	2,20	6,63	2,11	6,28
10	2,50	5,01	2,13	5,75	1,96	6,69
30	2,70	4,87	2,23	5,33	2,14	5,98
50	2,40	4,81	1,91	6,07	2,02	6,23



Rys. 133. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

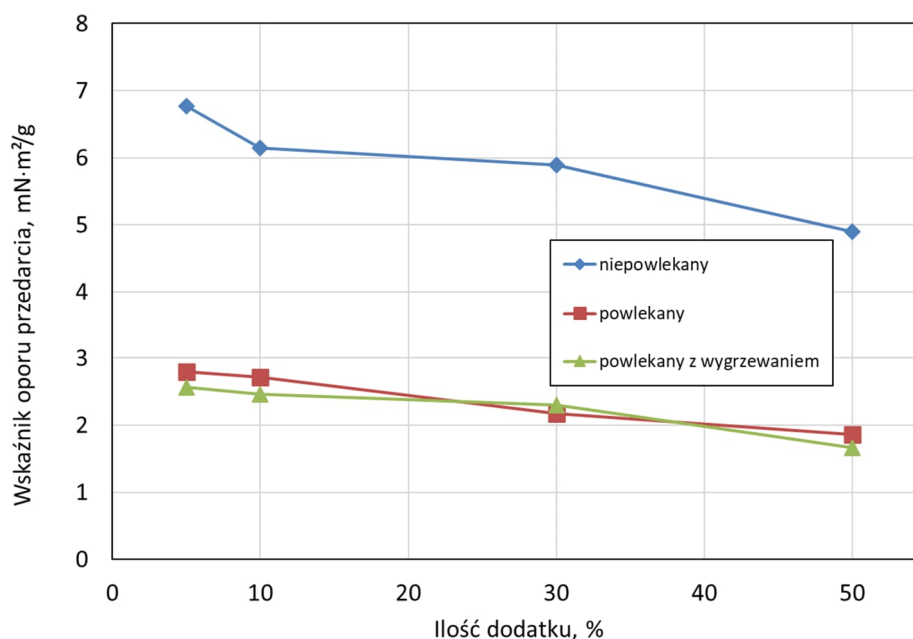
Dodatek włókien bawełnianych znacznie zwiększył wartość rozciągliwości w stosunku do kompozytu na bazie wyłącznie włókien celulozowych sosnowych (1,86%). Dla pozostałych kompozytów zawierających włókna bawełniane bez powłoki wartość tego parametru była podobna i wynosiła około 2,5%. Fakt ten może wynikać z właściwości samych włókien bawełny których wydłużenie podczas zrywu wynosi około 6%. W przypadku kompozytów z naniesioną powłoką celulozową, zarówno dla tych, w których powłoka była poddawana wygrzewaniu jak i bez niego wartości są niższe od wartości uzyskanych dla kompozytów niepowlekanych. Fakt

ten stanowi kolejne potwierdzenie, że zawarty w roztworze rozpuszczalnik może wpływać nie tylko na włókna celulozowe sosnowe, ale również bawełniane osłabiając ich strukturę.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 90. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	6,77	8,72	2,80	9,83	2,57	10,37
10	6,14	8,63	2,71	10,18	2,46	10,61
30	5,89	9,46	2,17	10,20	2,30	9,78
50	4,90	9,61	1,86	9,83	1,66	9,91



Rys. 134. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

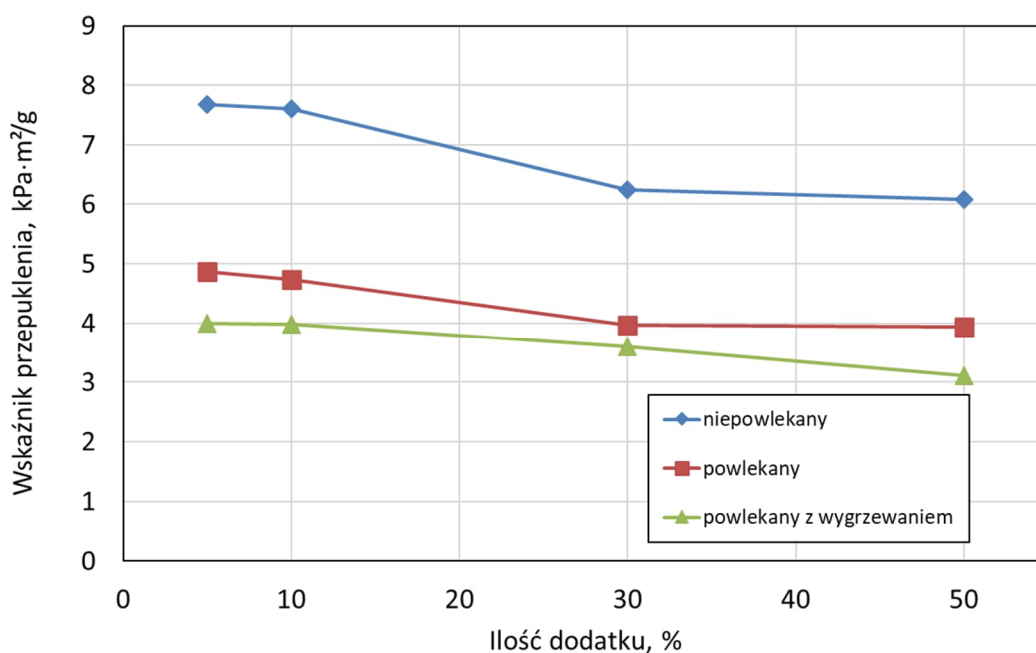
Potwierdzeniem powyższego wniosku dotyczącego wpływu powłoki celulozowej na włókna zawarte w kompozytach są również wyniki wskaźnika oporu przedarcia. Otrzymane wartości tego wskaźnika były dwukrotnie niższe w stosunku do kompozytów niepowlekanych, zarówno dla tych z wygrzewaną powłoką celulozową jak i tych, w których nie zastosowano dodatkowego procesu wygrzewania. Ponadto można zaobserwować, że dodatek włókien również obniża w mniejszym stopniu odporność na przedarcie. Kompozyty zawierające

jedynie 5% włókien bawełnianych cechowały się najwyższą odporności na przedarcie osiągając wartość równą 6,77 mN·m²/g.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 91. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna bawełny

Ilość dodatku, %	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	7,68	11,21	4,87	12,16	3,99	12,68
10	7,61	11,43	4,73	11,66	3,98	11,79
30	6,25	10,72	3,97	11,37	3,60	12,12
50	6,08	11,44	3,94	12,20	3,11	12,36



Rys. 135. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów

Potwierdzeniem wniosków dotyczących właściwości wytrzymałościowych kompozytów zawierających włókna bawełniane są wyniki odporności na przepuklenie. Gdzie zwiększający się dodatek włókien odpadowych i naniesienie na powierzchnię kompozytów powłoki celulozowej wpłynęły negatywnie na ich odporność na przepuklenie. Potwierdzają ten fakt chociażby wyniki otrzymane dla kompozytów zawierających 5% włókien bawełnianych, gdzie dla kompozytów niepowlekanych wyniósł on 7,61 kPa·m²/g a dla kompozytów z powłoką, która była dodatkowo wygrzewana wynosił zaledwie 3,99 kPa·m²/g.

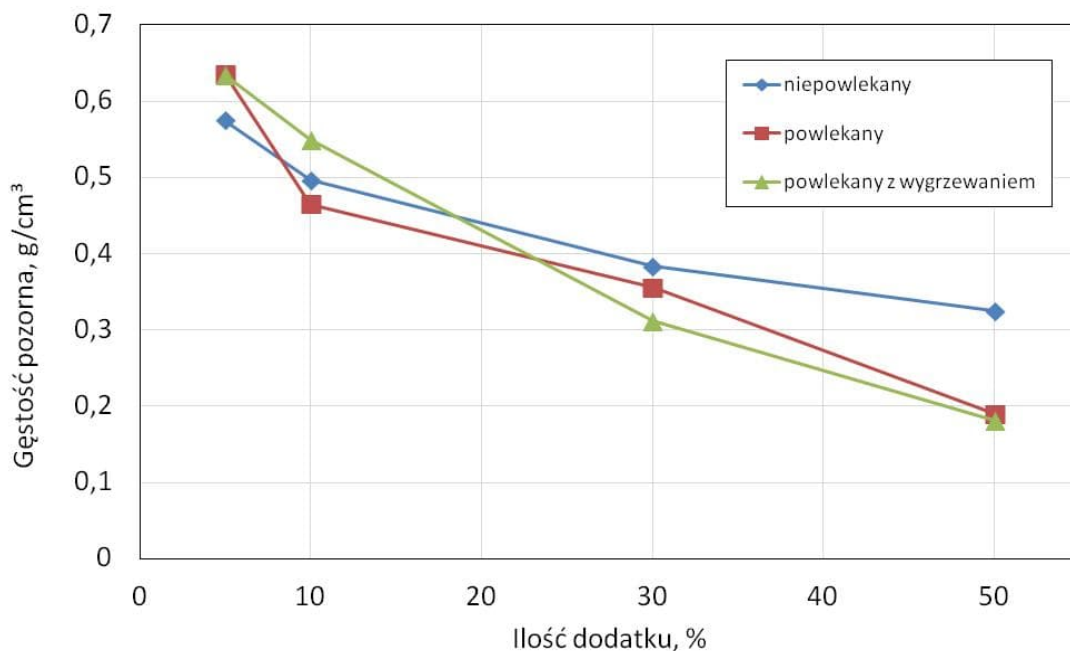
5.6.3. Włókna poliestrowe

Włókna poliestrowe stanowią 70% produkcji światowej włókien chemicznych. Dzięki licznym zaletom włókien poliestrowych znalazły one w dzisiejszych czasach szereg zastosowań. Do głównych zalet należą: duża stabilność wymiarowa, zbliżona wytrzymałość na sucho i mokro, duża odporność na czynniki atmosferyczne jak np. światło oraz na działanie makro- i mikroorganizmów np. bakterii czy owadów. Dzięki dużej wytrzymałości na rozerwanie, dużemu modułowi elastyczności, niskiej podatności na gnecenie, w szczególności włókna poliestrowe są używane do produkcji odzieży zarówno wierzchniej jak i sportowej a ze względu na brak gniotliwości są dodawane do tekstyliów wytwarzanych z włókien bawełnianych czy wiskozowych. Ponadto dzięki ich odporności na większość kwasów i zasad są stosowane do produkcji odzieży ochronnej. Znalazły one również zastosowanie w medycynie gdzie wykorzystuje się je między innymi do produkcji nici chirurgicznych oraz do wyrobu protez naczyniowych. Włókna poliestrowe są również wykorzystywane w produkcji kordów do opon, wzmocnień do pasów napędowych i transporterów, wyrobu lin i sieci rybackich, żagli, materiałów filtracyjnych, płócien namiotowych i plandek oraz wielu innych produktów.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Tabela 92. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Gęstość pozorna, g/cm ³					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	0,575	4,74	0,636	7,44	0,634	8,03
10	0,496	5,06	0,465	6,82	0,549	7,79
30	0,383	4,71	0,356	7,49	0,312	8,11
50	0,325	4,66	0,198	7,62	0,181	7,96



Rys. 136. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

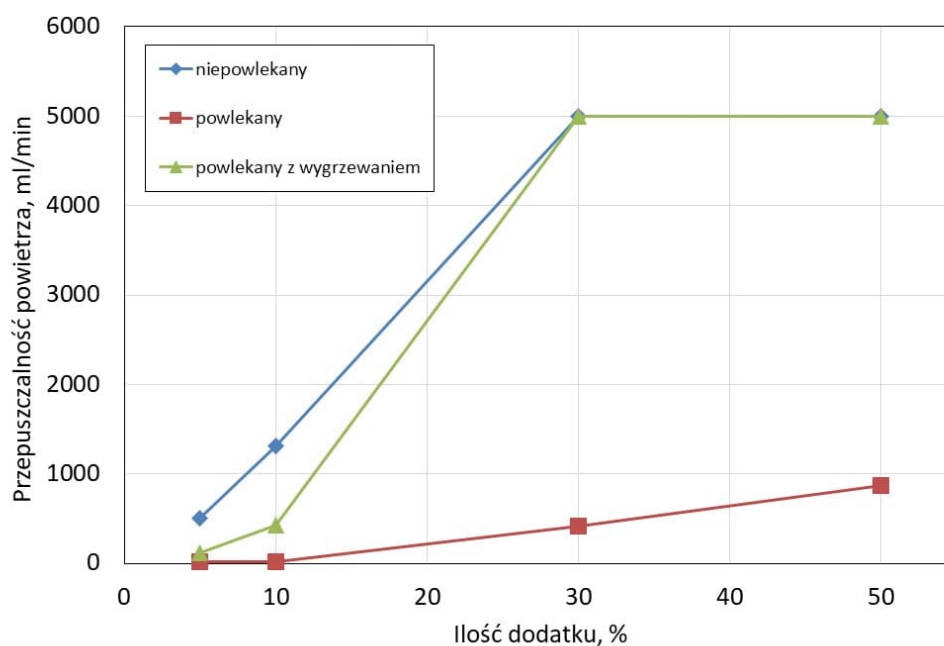
Z otrzymanych wyników zaobserwowano, że wraz ze wzrostem dodatku włókien poliestrowych wartość gęstości pozornej zaczęła maleć z wartości 0,575 g/cm³ dla dodatku 5% do 0,325 g/cm³ dla dodatku 50%. Może to świadczyć o tym, że włókna poliestrowe ze względu na swoją budowę chemiczną oraz kształt i gładką powierzchnię nie mają zdolności do tworzenia wiązań z włóknami celulozowymi a wzrastająca ich ilość powoduje osłabienie struktury kompozytu i tym samym zmniejszenie powierzchni związania włókien. Z otrzymanych wyników- Tabela 92 i 136 widzimy, że naniesienie powłoki na kompozyty zawierające zaledwie 5% włókien odpadowych spowodowało niewielki wzrost gęstości pozornej do wartości 0,636 g/cm³ co świadczy o oddziaływaniu roztworu powlekającego głównie na włókna celulozowe zawarte w kompozycie powodując ich pęcznienie. Trzykrotny spadek wartości gęstości pozornej dla kompozytów w powłoką celulozową zawierających 50% włókien potwierdza poprzednie przypuszczenia i świadczy o odporności włókien poliestrowych na zawarty w powłoce rozpuszczalnik.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 93. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

	Przepuszczalność powietrza, ml/min

Ilość dodatku, %	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	506	8,81	14	9,34	115	13,09
10	1311	9,65	20	9,45	427	13,18
30	5000	-	413	10,27	5000	-
50	5000	-	873	9,87	5000	-



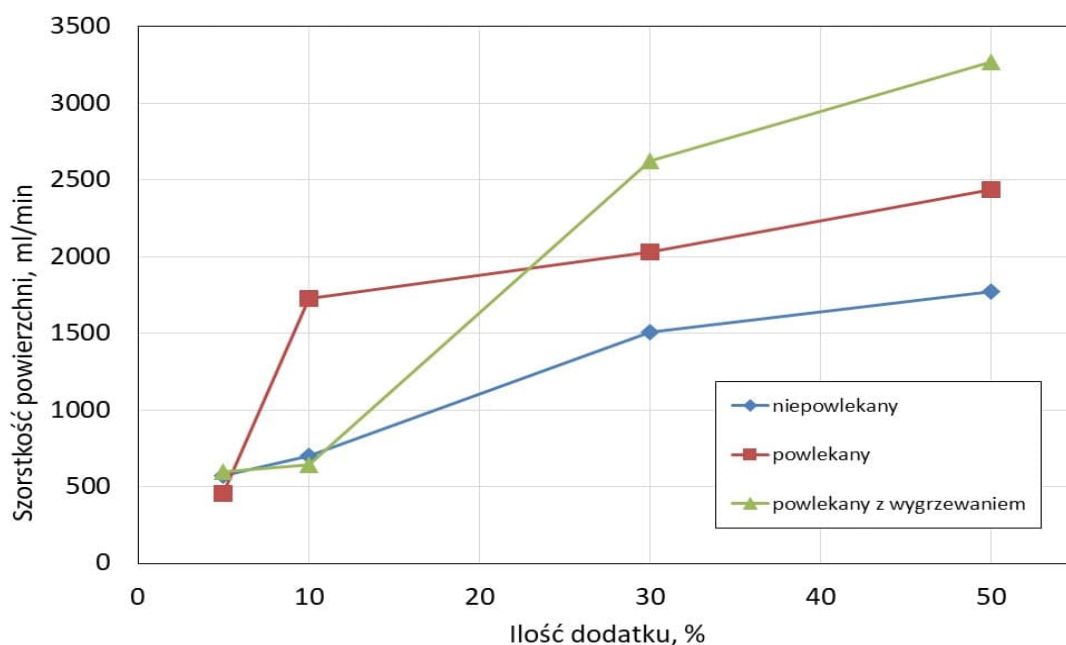
Rys. 137. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Z otrzymanych wyników możemy zaobserwować, że 5% dodatek włókien poliestrowych spowodował spadek przepuszczalności powietrza do wartości 506 ml/min. Jednak zwiększająca się ilość włókien odpadowych spowodowała wzrost tego parametru do wartości 5000 ml/min dla kompozytów zawierających 30 i 50% włókien. Podobną tendencję można było zaobserwować dla kompozytów, na których powierzchnię naniesiono powłokę celulozową która dodatkowo była wygrzewania. Jedynie naniesienie powłoki bez procesu wygrzewania spowodowało znaczny spadek tego parametru. Co świadczy o tym, że powłoka wnikała w strukturę kompozytu wypełniając przestrzeń między włóknami i tworząc jednolitą strukturę na powierzchni kompozytu.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 94. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Szorstkość powierzchni, ml/min					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	572	9,33	459	10,14	596	9,77
10	703	8,68	1725	9,93	645	9,62
30	1508	8,48	2029	10,41	2622	10,18
50	1771	9,07	2436	10,52	3267	10,26



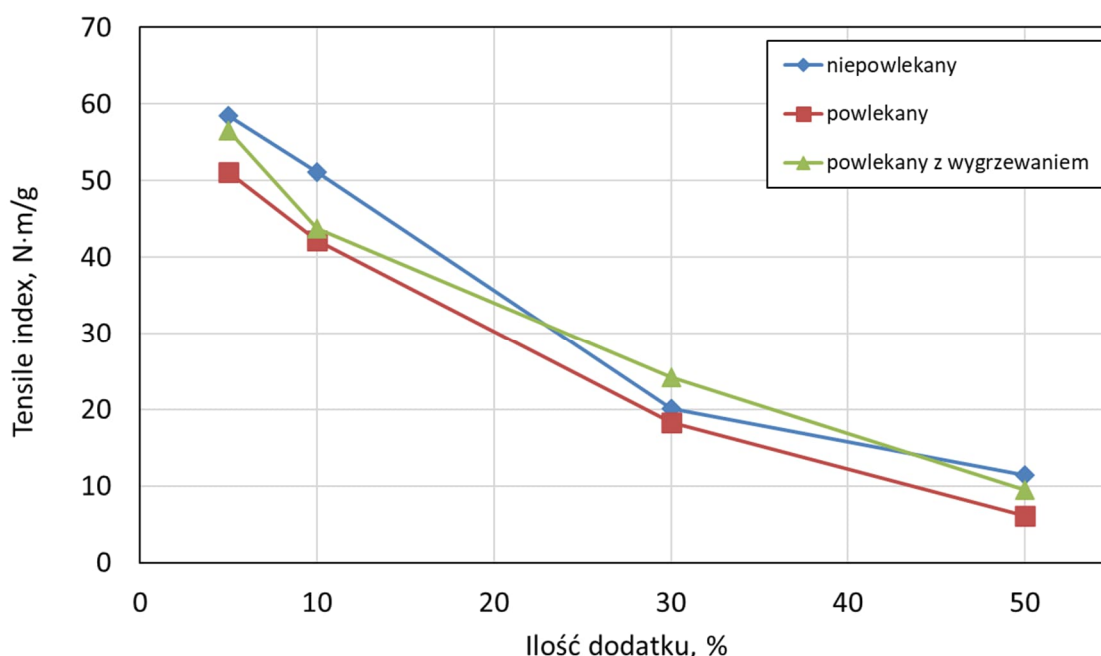
Rys. 138. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Badając ostatnią z właściwości strukturalnych wytworzonych kompozytów- szorstkość powierzchni, można zaobserwować, że dodatek włókien poliestrowych spowodował wzrost tego parametru. Na tej podstawie można domniemywać, że wzrost ten jest spowodowany małą giętkością włókien odpadkowych co skutkuje mniejszym związaniem się struktury takiego kompozytu. Naniesienie powłoki celulozowej dodatkowo zwiększyło wartość szorstkości powierzchni. Proces wygrzewania powłoki, który jak wiadomo sprzyja wnikaniu w głąb struktury kompozytu przyczynił się do dodatkowego zwiększenia tego parametru do wartości 3267 ml/min dla kompozytów zawierających 50% włókien poliestrowych.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ZERWANIA (TENSILE INDEX)

Tabela 95. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Tensile index, m·N/g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	58,45	4,53	51,10	7,47	56,50	8,32
10	51,08	4,93	42,20	6,86	43,80	8,41
30	20,09	5,31	18,30	6,24	24,20	7,77
50	11,43	4,96	6,10	7,11	9,50	8,64



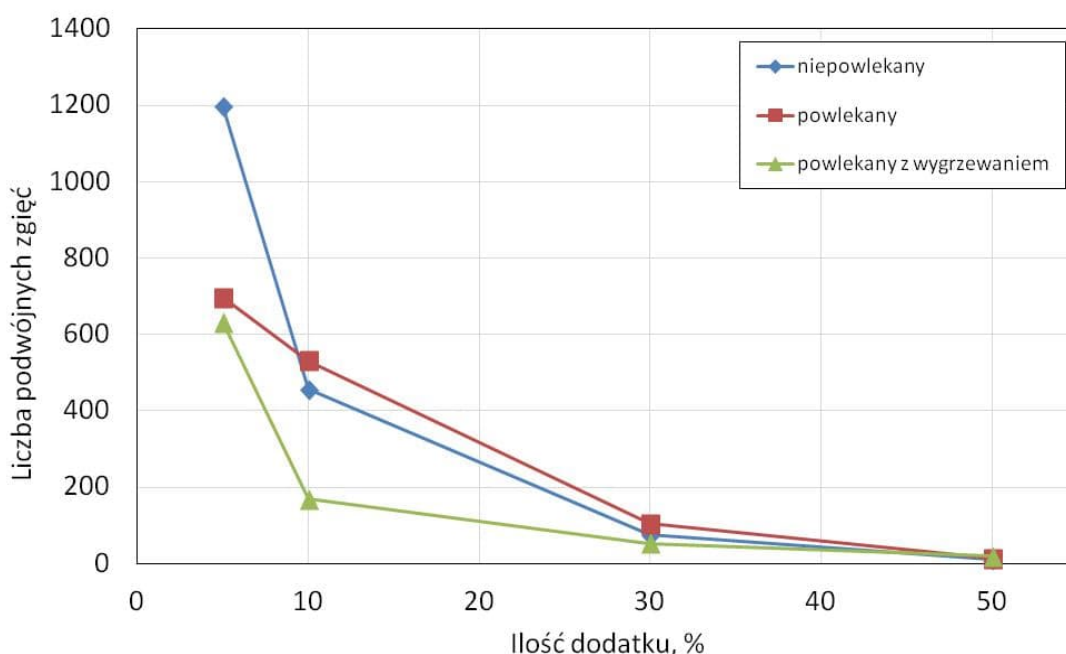
Rys. 139. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Potwierdzeniem faktu, iż włókna poliestrowe nie tworzą wiązań między sobą a tym bardziej z włóknami celulozowymi mogą być wyniki jakie otrzymano dla wskaźnika zerwania zawarte w Tabeli 95 oraz na Rys. 139. Zwiększająca się zawartość włókien odpadowych w kompozycie powoduje znaczny spadek wartości odporności na rozciąganie z 58,45 N·m/g dla kompozytów zawierających jedynie 5% tych włókien do wartości 11,43 N·m/g dla 50%. Również wyniki otrzymane dla kompozytów z powłoką celulozową potwierdzają fakt, iż nie jest ona zdolna do związania włókien poliestrowych, a tym samym nie wchodzi w interakcje z nim jak ma to miejsce w przypadku włókien celulozowych.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 96. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Liczba podwójnych zgięć					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	1198	12,23	697	12,31	633	11,41
10	456	11,74	531	11,04	169	10,77
30	76	11,67	105	11,71	53	11,38
50	11	12,08	14	10,78	20	12,06



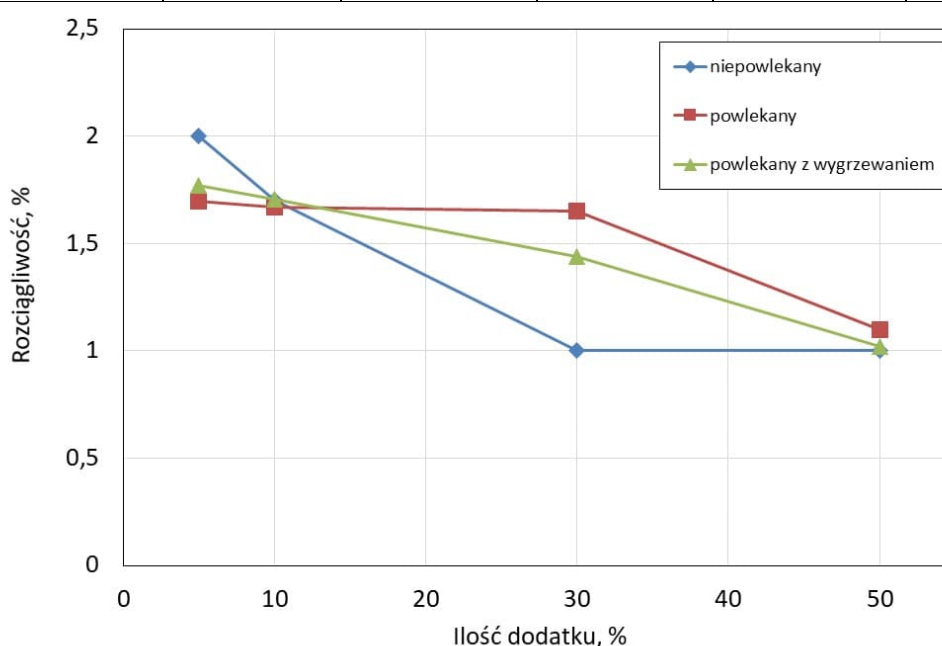
Rys. 140. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku wskaźnika zerwania, zwiększający się dodatek włókien poliestrowych w kompozycie spowodował znaczny spadek wartości liczby podwójnych zgięć z wartości 1198 dla kompozytów zawierających jedynie 5% włókien poliestrowych do wartości 11 dla kompozytów zawierających 50%. Potwierdza to fakt, iż dodatek włókien poliestrowych osłabia wiązania pomiędzy włóknami celulozowymi w strukturze tego kompozytu. Naniesienie powłoki celulozowej spowodowało niewielki wzrost liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających 30 i 50% włókien poliestrowych.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 97. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Rozciągliwość, %					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	2,00	4,51	1,70	6,32	1,77	7,03
10	1,70	4,76	1,67	6,71	1,71	6,86
30	1,00	5,11	1,65	6,28	1,44	7,58
50	1,00	5,06	1,10	5,95	1,02	7,52



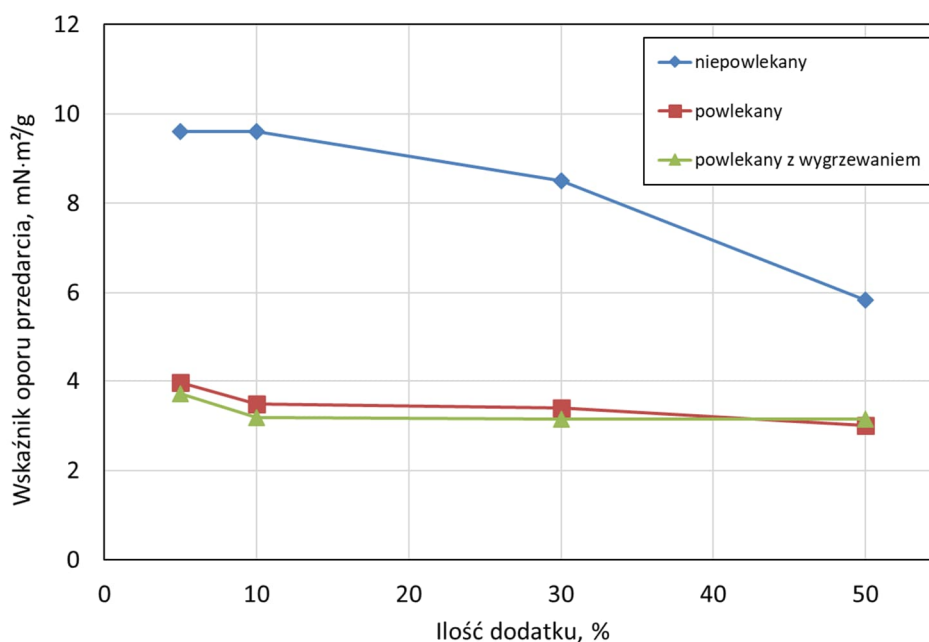
Rys. 141. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Również w przypadku rozciągliwości zwiększający się dodatek włókien poliestrowych spowodował spadek tego parametru z wartości 2% dla zawartości 5% do wartości 1% dla zawartości 50% włókien. Wartość rozciągliwości dla kompozytów zawierających 10% włókien poliestrowych była podobna dla wszystkich trzech wariantów otrzymanych kompozytów. Naniesienie powłoki celulozowej spowodowało nieznaczny wzrost rozciągliwości dla kompozytów zawierających dodatek 30 i 50% włókien odpadowych. Można na tej podstawie domniemywać, że siła jaka była wykorzystywana podczas zerwania oddziaływała głównie na powstałą na powierzchni kompozytu powłokę.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 98. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Wskaźnik oporu przedarcia, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	9,60	9,78	3,96	10,22	3,71	10,91
10	9,60	8,26	3,49	10,41	3,19	11,21
30	8,50	9,31	3,40	10,48	3,15	10,78
50	5,84	9,17	3,01	10,16	3,14	11,67



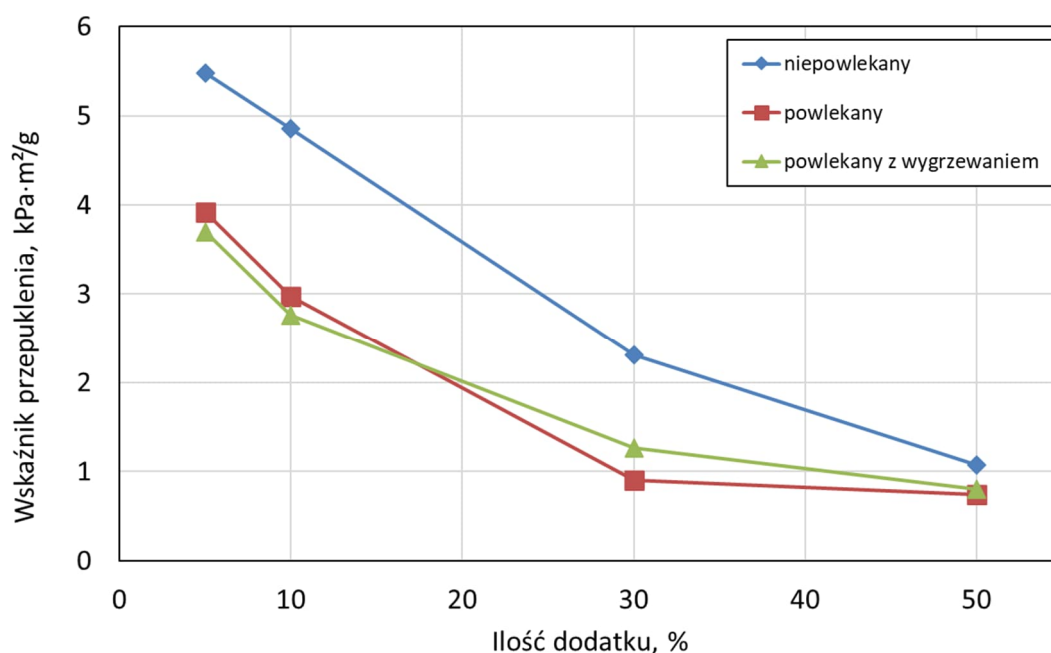
Rys. 142. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Z otrzymanych wyników Tabela 98 i Rys. 142 widać, że podobnie jak w przypadku rozciągliwości dodatek większy niż 5% włókien poliestrowych wpływa na obniżenie odporności na przedarcie kompozytów. Naniesienie natomiast roztworu powlekającego na powierzchnię tych kompozytów spowodowało dwukrotny spadek wartości oporu przedarcia w stosunku do kompotów niepowlekanych. Może to świadczyć o tym, iż pozostający w roztworze NMMO oddziaływał na włókna celulozowe w kompozycie i w konsekwencji dodatkowo osłabił jego strukturę.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 99. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe

Ilość dodatku, %	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g					
	Papier niepowlekany	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany bez wygrzewania	Współczynnik zmienności, %	Papier powlekany z wygrzewaniem	Współczynnik zmienności, %
5	5,48	10,32	3,92	11,07	3,70	11,44
10	4,85	9,88	2,97	10,74	2,76	11,46
30	2,31	10,11	0,90	10,87	1,27	10,81
50	1,07	9,84	0,74	11,17	0,80	11,63



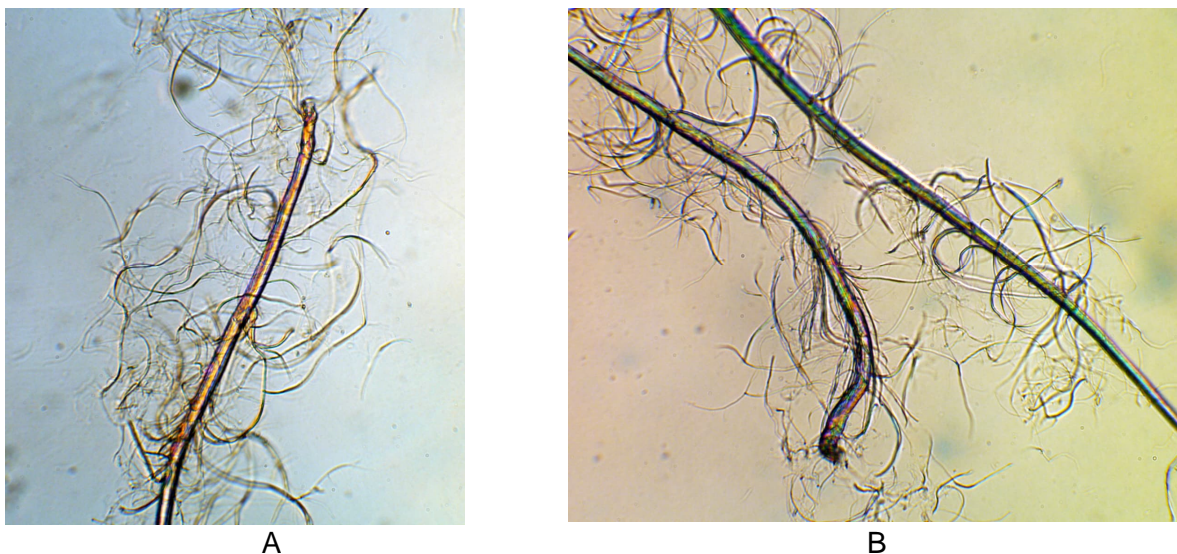
Rys. 143. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku odporności na zerwanie czy liczby podwójnych zgięć zwiększający się dodatek włókien poliestrowych spowodował również spadek odporności na przepuklenie. Fakt ten potwierdza, że kompozyty zawierające włókna inne niż celulozowe, w tym przypadku poliestrowe, mają bardzo słabą zdolność do wiązania się między sobą. Natomiast naniesienie powłoki celulozowej spowodowało dodatkowe obniżenie wartości odporności na przepuklenie. Co z kolei potwierdza wcześniejsze przypuszczenia, że pozostający w powłoce rozpuszczalnik osłabiał strukturę obecnych w kompozycie włókien celulozowych.

5.6.4. Włókna typu Lyocell

Ze względu na szczególny charakter oraz podobieństwo chemiczne włókien Lyocell (wytwarzanych z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO) do stosowanej w badaniach powłoki z regenerowanej celulozy, doświadczenia z nimi związane zostały opisane oddzielnie.

Włókna Lyocell są szczególnym typem włókien sztucznych celulozowych III generacji. Ze względu na niską szkodliwość dla środowiska i stosunkowo prosty sposób ich otrzymywania mogłyby z powodzeniem zastąpić włókna viskozowe, których proces wytwarzania jest bardziej uciążliwy dla otoczenia, wydzielają się też w trakcie jego prowadzenia toksyczne produkty uboczne. Włókna Lyocell, ze względu na ich wysoką wytrzymałość oraz podobieństwo do włókien bawełnianych, obecnie wykorzystuje się do produkcji różnego typu biomateriałów czy włóknin. Ich wielką zaletą jest fakt, iż są one w pełni biodegradowalne. W niniejszych badaniach zastosowano jeden rodzaj włókien Lyocell o parametrach (długość, grubość) nieznacznie przekraczających wymiary naturalnych włókien celulozowych pochodzących z surowców długowłóknistych. Decyzja ta była spowodowana znanym zjawiskiem, które polega na tym, że zbyt długie włókna celulozowe skutkują powstaniem nierównomiernej struktury papieru co w konsekwencji pogarsza jej właściwości mechaniczne. Z drugiej strony stwierdzono, że dodawanie włókien zbyt krótkich (poniżej 1 mm) jest niecelowe, ponieważ włókna o takiej długości również nie wpływają pozytywnie na właściwości mechaniczne papieru. Dlatego też zastosowano włókna o długości 4 mm co jest wartością nieco wyższą w porównaniu do średniej długości niemielonych włókien sosnowych (ok. 3 mm) uznawanych już jako surowiec długowłóknisty. Pierwsze próby modyfikacji włókien Lyocell drogą mielenia (podobnie jak jest to stosowane w przypadku naturalnych włókien celulozowych) wykazały, że dla włókien Lyocell zachodzi proces fibrylacji (oddzielania wąskich pasm - fibryl - od głównej struktury włókna), podobnie jak w przypadku naturalnych (roślinnych) włókien celulozowych. Zjawisko to (rys. 144 A i B), z punktu widzenia tworzenia wytrzymałych struktur włóknistych jest bardzo pożądane, ponieważ w formowanym materiale włóknistym powoduje wzrost powierzchni związanej, co w konsekwencji przekłada się na wyższe właściwości wytrzymałościowe.



Rys. 144. Przykłady fibrylacji zewnętrznej podczas procesu mielenia włókien Lyocell w środowisku wodnym (powiększenie 225x)

Wstępne badania wykazały, że już niewielki (10%) dodatek niemielonych włókien Lyocell do masy włóknistej znacznie obniżał właściwości wytrzymałościowe uzyskanego kompozytu włóknistego. Dlatego też w dalszej części badań zdecydowano o stosowaniu wyłącznie włókien Lyocell mielonych wspólnie z naturalnymi włóknami celulozowymi w celu ich sfibrylowania (zarówno włókien naturalnych jak i sztucznych).

Dla kompozytów zawierających włókna typu Lyocell zastosowano następujące proporcje 10, 20, 40 i 50% w stosunku do b.s. masy celulozowej SaBl. Następnie mieszanki te były wspólnie mielone przez okres 6 minut. Czas ten odpowiadał wyznaczonemu wcześniej czasowi mielenia samej masy włóknistej SaBl sosnowej, dla którego uzyskiwano najwyższe właściwości wytrzymałościowe papieru. Smarność mielonych mieszanin masy włóknistej sosnowej oraz włókien Lyocell wynosiła odpowiednio:

- dla mieszanki, która zawierała 10% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl: 44 °SR,
- dla mieszanki, która zawierała 20% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl: 46 °SR,
- dla mieszanki, która zawierała 40% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl: 53 °SR,
- dla mieszanki, która zawierała 50% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy SaBl: 38°SR.

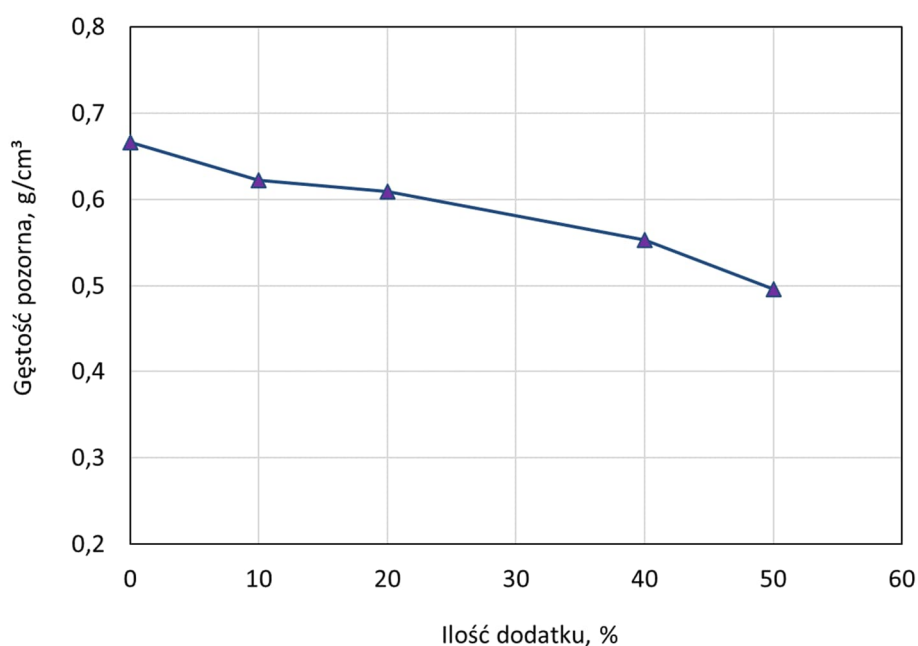
Wyniki podano z uwzględnieniem właściwości masy celulozowej mielonej bez dodatku włókien Lyocell. Warto podkreślić, że w przypadku stosowania procesu mielenia, porównanie

właściwości mielonych mieszanin oraz samej masy celulozowej na bazie włókien naturalnych jest ograniczone ze względu na fakt, iż proces mielenia mieszaniny włóknistej przebiega inaczej niż czystej masy włóknistej.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE - GĘSTOŚĆ POZORNA

Tabela 100. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Gęstość pozorna, g/cm ³	Współczynnik zmienności, %
0	0,666	2,9
10	0,622	3,1
20	0,609	2,9
40	0,553	2,7
50	0,496	2,6



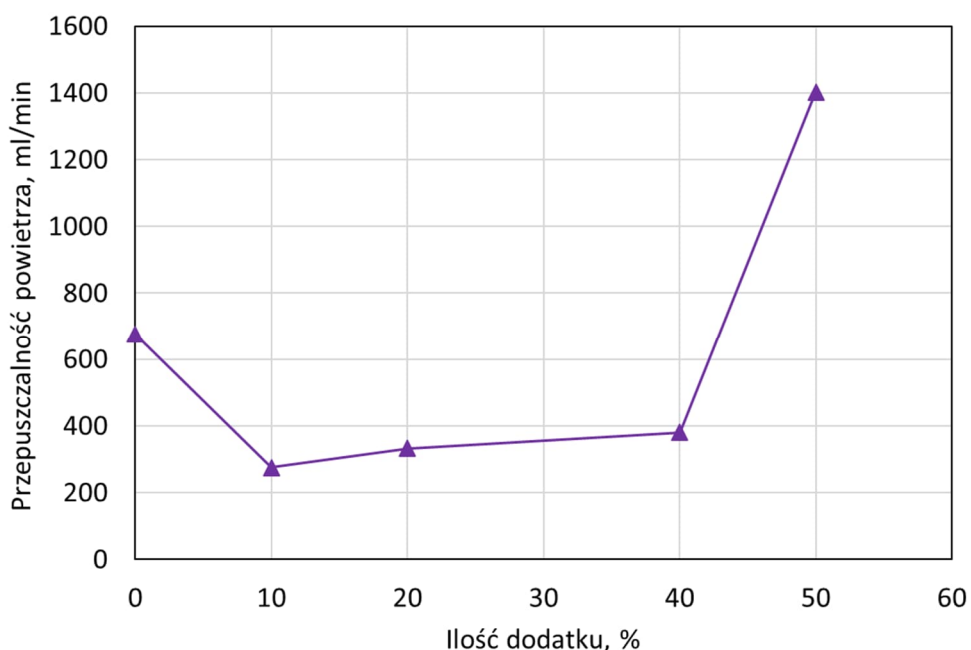
Rys. 145. Zależność wartości gęstości pozornej wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Analizując otrzymane wyniki -Tabela 100 i Rys. 145 można zauważyć, że zwiększający się dodatek włókien typu Lyocell spowodował spadek wartości gęstości pozornej co oznaczało, że powstały kompozyt stawał się coraz bardziej pulchny. Wyniki te wskazują, że mimo zastosowanego procesu mielenia, włókna Lyocell są mimo wszystko wciąż bardziej sztywne od włókien celulozowych sosnowych w wyniku czego powodują wzrost pulchności struktury kompozytu. Można też domniemywać, że mają przez to niższą zdolność papierotwórczą.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 101. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
0	675	1,2
10	271	6,4
20	332	7,6
40	381	7,2
50	1403	8,1



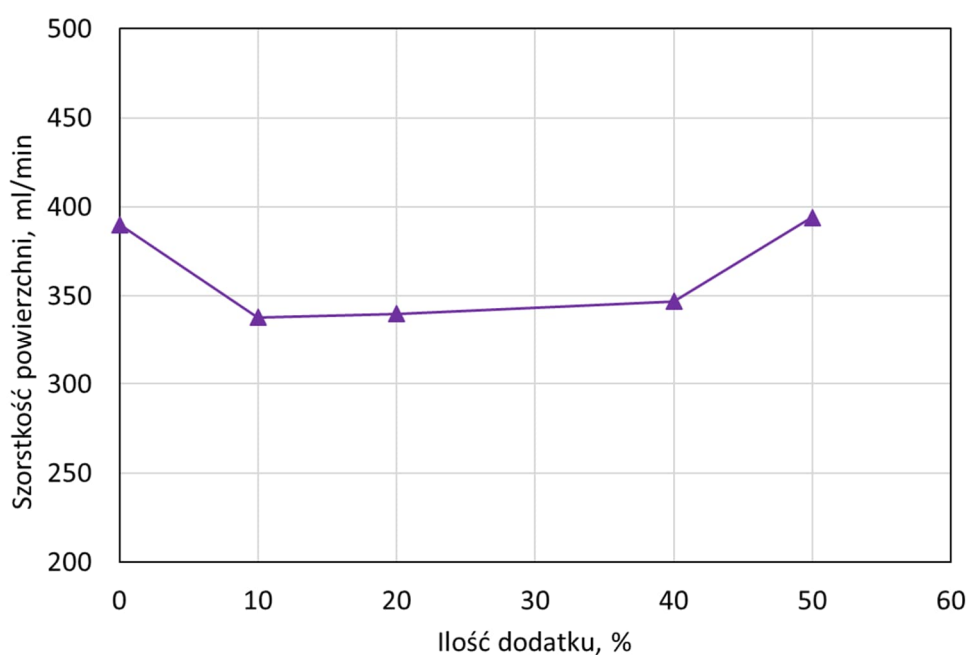
Rys. 146. Zależność wartości przepuszczalności powietrza wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Otrzymane wyniki przepuszczalności powietrza również świadczą o małej zdolności do wiązania się włókien typu Lyocell. Najniższą wartość otrzymano dla kompozytów które zawierały jedynie 10% dodatku włókien. Natomiast wraz ze wzrostem ilości tych włókien zdolność do przepuszczania powietrza wzrastała osiągając maksimum dla kompozytów zawierających 50%. Prawdopodobnie wynika to z faktu, iż w trakcie procesu mielenia włókna Lyocell są cięte. Ponieważ zdolność włókien Lyocell do wiązania się z włóknami pochodzenia naturalnego jest ograniczona, zatem wzrost liczby włókien sztucznych powoduje wzrost porowatości struktury badanego kompozytu.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 102. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Szorstkość, ml/min	Współczynnik zmienności, %
0	390	8,1
10	338	6,9
20	340	6,3
40	347	8,1
50	394	7,4



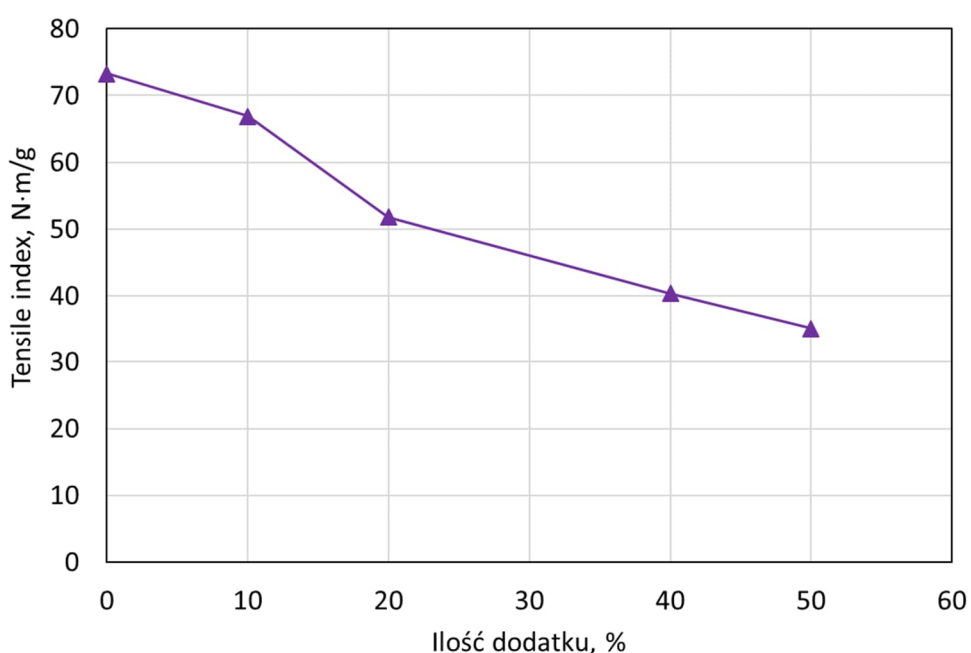
Rys. 147. Zależność wartości szorstkości powierzchni wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Wyniki szorstkości powierzchni przedstawione na Rys. 147 oraz w Tabeli 102 pokazują, że ilość zawartych w kompozycie włókien Lyocell nie ma znaczącego wpływu na szorstkość powierzchni tego kompozytu. Jedynie niewielki wzrost tego parametru obserwuje się przy dodatku 50%, co może potwierdzać fakt, iż włókna Lyocell są mniej plastyczne od naturalnych włókien celulozowych. Jednakże uwzględniając błąd doświadczalny można uznać, że efekt ten jest niewielki.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ZERWANIA (TENSILE INDEX)

Tabela 103. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Tensile index, N·m/g	Współczynnik zmienności, %
0	73,30	6,7
10	66,90	4,8
20	51,80	5,7
40	40,40	5,9
50	35,10	4,6



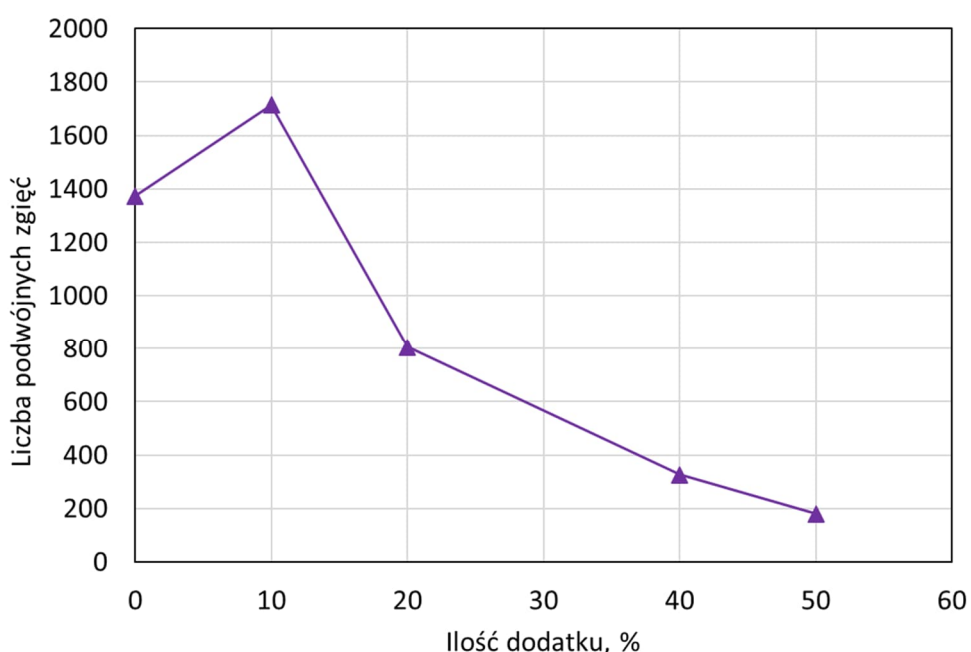
Rys. 148. Zależność wartości wskaźnika zerwania wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Potwierdzeniem zaobserwowanych wniosków w części dotyczącej właściwości strukturalnych kompozytów zawierających włókna typu Lyocell są wyniki odporności na zerwanie. Zwiększająca się ilość tych włókien a także słabsze ich związanie w strukturze kompozytu spowodowało spadek odporności na zerwanie tego kompozytu. Warto zaznaczyć, że stosunkowo nieduży spadek wskaźnika zerwania odnotowano dla kompozytu zawierającego 10% włókien Lyocell. Może to świadczyć o tym, że niewielki dodatek włókien Lyocell do włóknistej masy celulozowej jest akceptowalny, z punktu widzenia właściwości mechanicznych takiego kompozytu.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 104. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
0	1374	12,4
10	1715	9,2
20	805	9,8
40	327	7,3
50	181	8,6



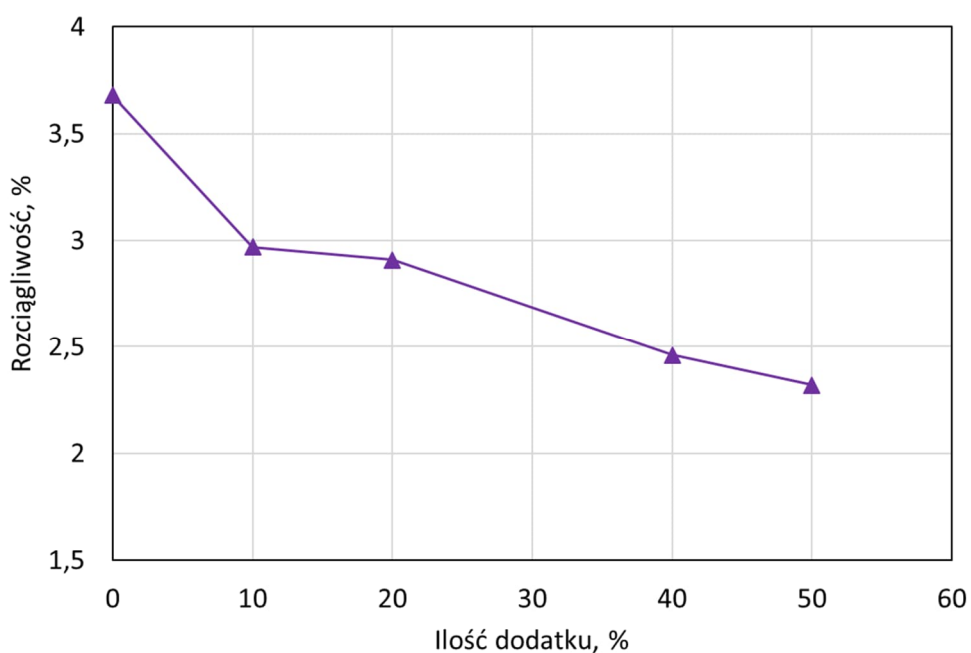
Rys. 149. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Otrzymane wyniki liczby podwójnych zgięć przedstawione na Rys. 149 i w Tabeli 104 pokazują, że podobnie jak w przypadku odporności na zerwanie, wzrost dodatku włókien Lyocell spowodował znaczny spadek wartości tego parametru. Najwyższą wartość otrzymano dla kompozytów zawierających jedynie 10%, natomiast najniższą dla 50% dodatku. Potwierdzać to może fakt, że proces mielenia który w przypadku włókien naturalnych celulozowych ma znaczący wpływ na ich giętkość i moc związania, nie wpływa w takim samym stopniu na włókna celulozowe sztuczne.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 105. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
0	3,68	6,3
10	2,97	3,3
20	2,91	3,6
40	2,46	2,9
50	2,32	3,1



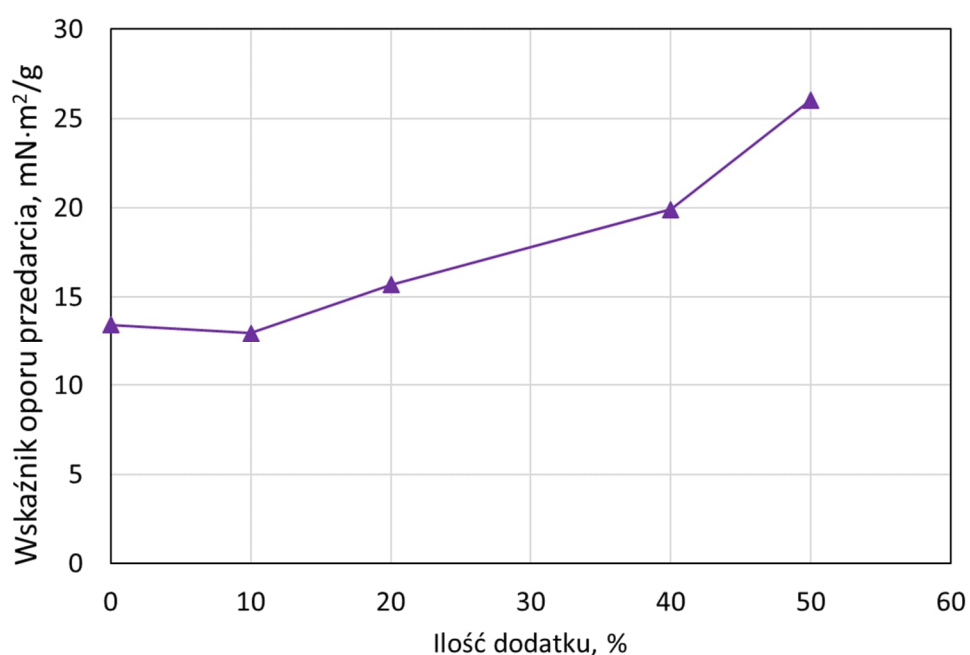
Rys. 150. Zależność wartości rozciągliwości wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Podobnie jak w przypadku poprzednich dwóch właściwości wytrzymałościowych również wartość rozciągliwości pogarszała się wraz z dodatkiem włókien typu Lyocell. Jednak różnica w tym przypadku nie jest aż tak duża jak w przypadku odporności na zerwanie. Wyniki były zbliżone do siebie i oscylowały w zakresie od 2,32% dla kompozytów zawierających 50% włókien Lyocell do 2,97% dla mieszanek 10 procentowych.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 106. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Wskaźnik oporu przedarcia, $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$	Współczynnik zmienności, %
0	13,45	9,7
10	12,97	7,3
20	15,69	7,1
40	19,91	8,6
50	26,04	9,8



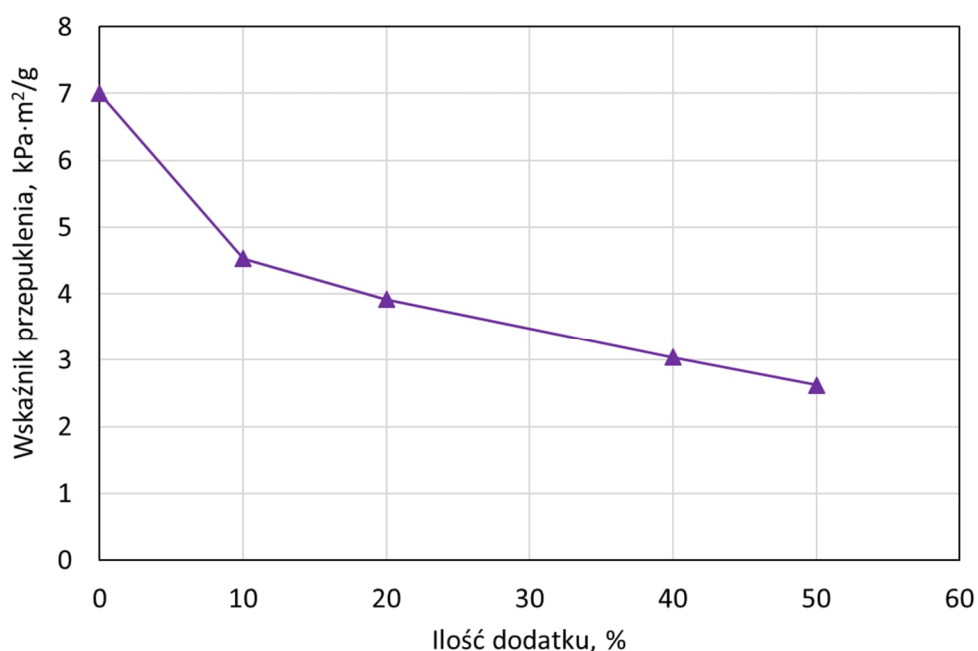
Rys. 151. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell

Z otrzymanych wyników odporności na przedarcie - Tabela 106 oraz Rys. 151 - można zauważyć, że wartość tego parametru wzrastała wraz z zwiększającą się ilością włókien Lyocell w kompozycie. Wskazuje to na pozytywny wpływ długich włókien Lyocell w strukturze badanego kompozytu. Można też domniemywać, że w wyniku zastosowanego procesu mielenia włókna Lyocell nie uległy znacznemu skróceniu. Dlatego też maksymalną wartość osiągnięto dla kompozytów zawierających 50% tych włókien.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 107. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell

Ilość dodatku włókien Lyocell, %	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
0	7,00	11,6
10	4,53	9,8
20	3,92	10,1
40	3,04	10,7
50	2,62	9,9



Rys. 152. Zależność wartości wskaźnika odporności na przepuklenie wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell dla różnych wariantów kompozytów

Podobnie jak w przypadku odporności na zerwanie również odporność na przepuklenie maleje wraz z dodatkiem włókien Lyocell. Najwyższą wartość tego parametru otrzymano dla kompozytów zawierających jedynie 10% włókien odpadowych, natomiast najniższą dla kompozytów zawierających 50%. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze przypuszczenia, iż proces mielenia nie wpływa na poprawę zdolności papierotwórczej włókien Lyocell w takim stopniu, w jakim wpływa na naturalne włókna celulozowe. Trzeba jednak zauważyć, że w ramach niniejszych prac badawczych stosowano tylko jedno, stałe warunki mielenia. Jest zatem możliwe, że zdolność papierotwórcza włókien Lyocell mogłaby być zwiększona poprzez odpowiednie dobranie warunków mielenia. Jest to jeden z interesujących, nowych kierunków badań, który wyniknął z realizacji prezentowanych badań.

Podsumowując przedstawione w rozdziale 5.6.4 wyniki można stwierdzić, że sam dodatek włókien Lyocell do naturalnej, celulozowej masy włóknistej, nawet poddanych fibrylacji, nie przynosi oczekiwanej poprawy właściwości wytrzymałościowych wytworzonego kompozytu włóknistego. Wyjątek stanowi opór przedarcia, ale nie jest to właściwość, której poprawa może uzasadnić zastosowanie tak kosztownego dodatku do struktury papieru. Z racji dużych możliwości funkcjonalizacji włókien Lyocell (dzięki czemu taki kompozyt uzyskalby zupełnie nowe właściwości i stał się atrakcyjnym produktem), zdecydowano się na zweryfikowanie tezy, czy naniesienie powłoki celulozowej na jego powierzchnię może przynieść poprawę jego właściwości mechanicznych. Materiałem bazowym była struktura zawierająca 50% włókien Lyocell, a więc taka, dla której uzyskiwano w większości przypadków najniższe właściwości wytrzymałościowe.

W celu zbadania wpływu nanoszenia powłoki z regenerowanej celulozy na kompozyty zawierające włókna typu Lyocell wytworzono następujące kompozyty:

- powłoka została naniesiona na arkusz wytworzony z masy, która zawierała 50% włókien Lyocell w stosunku do b.s. masy celulozowej poddanej wspólnemu mieleniu

- powłoka została naniesiona na kompozyt, który został wytworzony z masy, która była mieszanką: 50% mielonych włókien celulozowych mielonych oraz 50% włókien Lyocell niemielonych.

W celu porównania otrzymanych wyników zostały przywołane w niniejszym rozdziale również wyniki otrzymane dla arkuszy wytworzonych z masy celulozowej niemielonej jak i również mielonej.

W poniższych wynikach zastosowano następujące skróty:

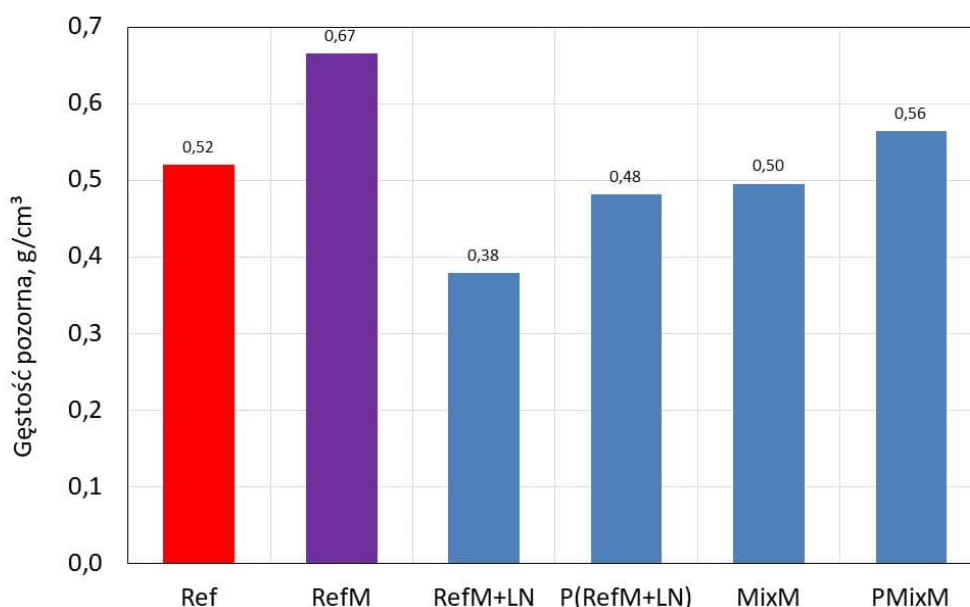
- „**Ref**” - Materiał referencyjny na bazie celulozowych włókien naturalnych, sosnowych (bez powłoki, niemodyfikowany i bez włókien Lyocell),
- „**RefM**” - Materiał na bazie celulozowych włókien naturalnych, sosnowych, mielonych (bez powłoki i bez włókien Lyocell),
- „**RefM+LN**” - Kompozyt na bazie celulozowych włókien naturalnych, mielonych z dodatkiem 50% włókien Lyocell (niemodyfikowanych tj. nie poddanych fibrylacji),
- „**MixM**” - Kompozyt na bazie mieszanki wspólnie zmielonych celulozowych włókien naturalnych i włókien Lyocell w stosunku 50/50,
- „**P(RefM+LN)**” - Kompozyt na bazie celulozowych włókien naturalnych, mielonych z dodatkiem niemielonych włókien Lyocell z naniesioną powłoką celulozową,

- „PMixM” - Kompozyt na bazie mieszanki (50/50) wspólnie zmielonych celulozowych włókien naturalnych i włókien Lyocell z powłoką celulozową.

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE -GĘSTOŚĆ POZORNA

Tabela 108. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Gęstość pozorna, g/m ³	Współczynnik zmienności, %
Ref	0,521	3,4
RefM	0,666	2,9
RefM+LM	0,379	4,7
P(RefM+LM)	0,482	5,2
MixM	0,496	4,9
PMixM	0,564	5,1



Rys. 153. Zależność wartości gęstości pozornej od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielenych i mielonych.

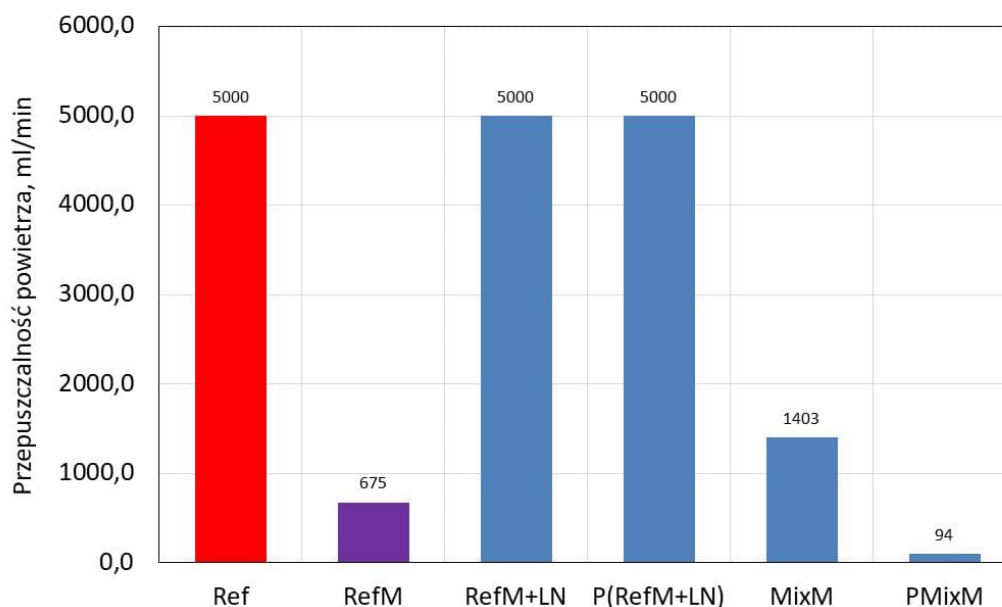
Zgodnie z przewidywaniami i ogólną wiedzą największą wartość gęstości pozornej wynoszącą 0,67 g/cm³ otrzymano dla próbek zawierających naturalne włókna celulozowe poddawane procesowi mielenia. Dodanie do takiej masy niepoddanych żadnej obróbce mechanicznej włókien sztucznych Lyocell spowodowało znaczny spadek wartości gęstości pozornej do 0,38 g/cm³. Potwierdza to wcześniejsze spostrzeżenia świadczące o dużo mniejszej giętkości (wyższej sztywności) włókien Lyocell w porównaniu do włókien

naturalnych. Jednak wspólne mielenie już spowodowało wzrost gęstości pozornej do wartości 0,50 g/m³. Naniesienie na kompozyty dodatkowo roztworu powlekającego w znacznym stopniu spowodowało zwiększenie się wartości gęstości pozornej zarówno w przypadku mieszanki wspólnie mielonej jak i w przypadku, kiedy włókna Lyocell nie były poddawane mieleniu. Wartość gęstości pozornej dla kompozytów, w których obydwa rodzaje włókien były poddawane procesowi mielenia, a na ich powierzchnię naniesiono powłokę celulozową była porównywalna do wartości otrzymanej dla papieru niemielonego.

PRZEPUSZCZALNOŚĆ POWIETRZA

Tabela 109. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Przepuszczalność powietrza, ml/min	Współczynnik zmienności, %
Ref	5000	1,1
RefM	675	1,2
RefM+LM	5000	1,1
P(RefM+LM)	5000	1,0
MixM	1403	6,8
PMixM	94	7,9



Rys. 154. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych.

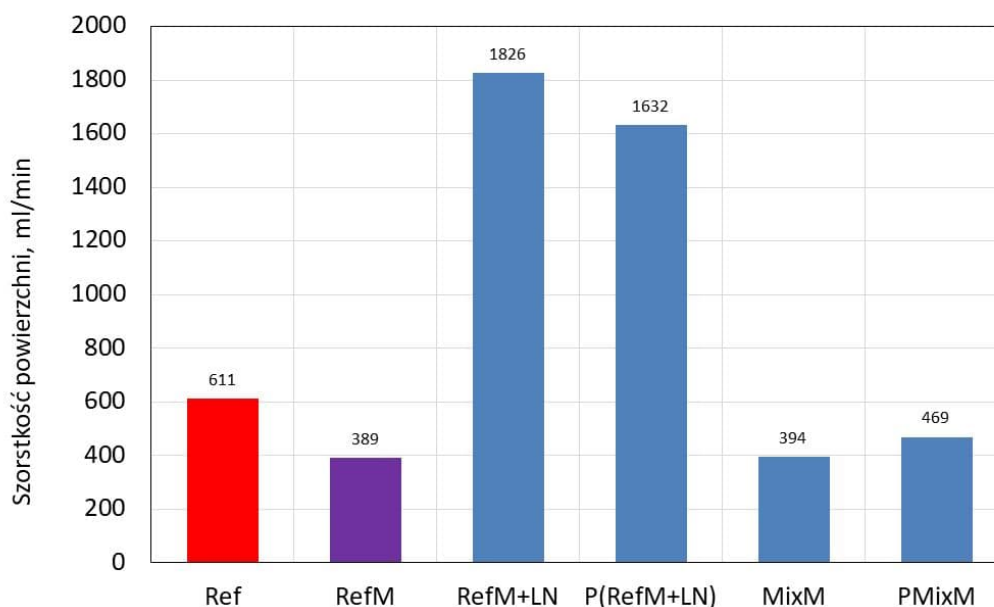
W przypadku przepuszczalności powietrza można zauważyć, że naniesienie powłoki, na kompozyty, które były mieszaniną mielonych włókien naturalnych z niemielonymi włóknami

Lyocell nie przyniosło żadnej zmiany co również świadczy o małej elastyczności włókien oraz niewielkiej zawartości w takim kompozycie frakcji drobnej wpływającej w znacznym stopniu na zwartość struktury takiego kompozytu. Jednak wspólne zmielenie tych włókien już spowodowało, że również włókna Lyocell stały się bardziej giętkie dzięki czemu były w stanie dużo bardziej się wpasować w strukturę kompozytu a tym samym dać bardziej zwartą strukturę. Dodatkowo naniesiony roztwór powlekający wypełnił przestrzenie między włóknami dzięki czemu przepuszczalność powietrza dla tych kompozytów zmalała do 94 ml/min i była około sześciokrotnie niższa niż dla papieru mielonego.

SZORSTKOŚĆ POWIERZCHNI

Tabela 110. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Szorstkość powierzchni [ml/min]	Współczynnik zmienności [%]
Ref	611	6,7
RefM	390	8,1
RefM+LM	1827	7,9
P(RefM+LM)	1623	9,4
MixM	394	9,6
PMixM	469	8,9



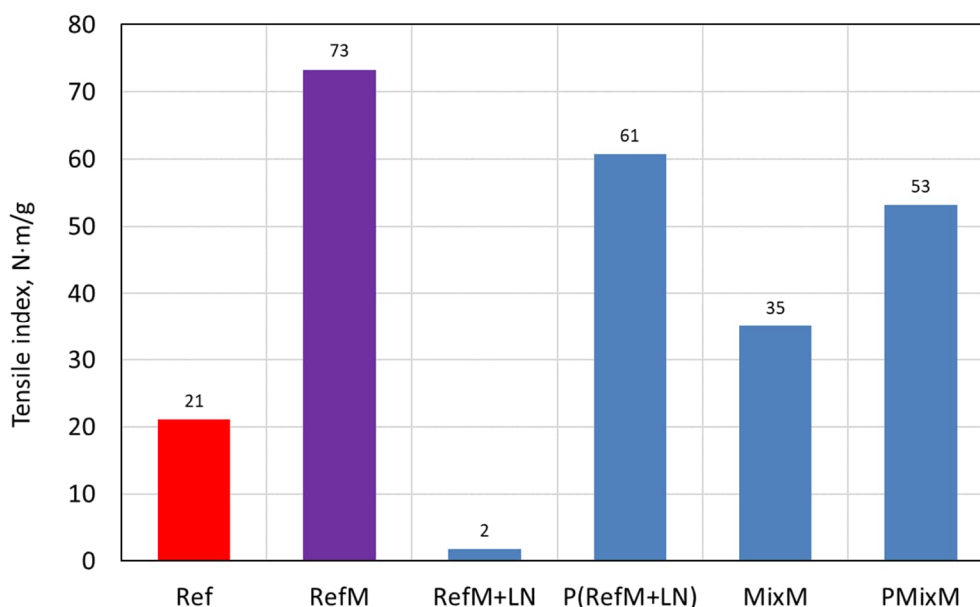
Rys. 155. Zależność wartości szorstkości powierzchni od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

Podobnie jak w przypadku przepuszczalności powietrza najwyższą wartością szorstkości powierzchni otrzymano dla kompozytów zawierających niemielone włókna Lyocell. Naniesienie na tego typu kompozyty powłoki celulozowej spowodowało niewielki spadek tego parametru z 1826 ml/min do 1632 ml/min. Z otrzymanych wyników również można zaobserwować, że szorstkość dla kompozytów, w których obydwa rodzaje włókien były mielone jest nieznacznie większa w porównaniu do papieru mielonego i wyniosła 394 ml/min. Naniesienie powłoki na te kompozyty spowodowało wzrost szorstkości powierzchni, ale nadal wynik ten był niższy niż ten otrzymany dla papierów niemielonych.

WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE - WSKAŹNIK ZERWANIA (TENSILE INDEX)

Tabela 111. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Tensile index, N·m/g	Współczynnik zmienności, %
Ref	21,10	7,2
RefM	73,30	6,7
RefM+LM	1,80	9,1
P(RefM+LM)	60,70	9,7
MixM	35,10	8,8
PMixM	53,20	9,1



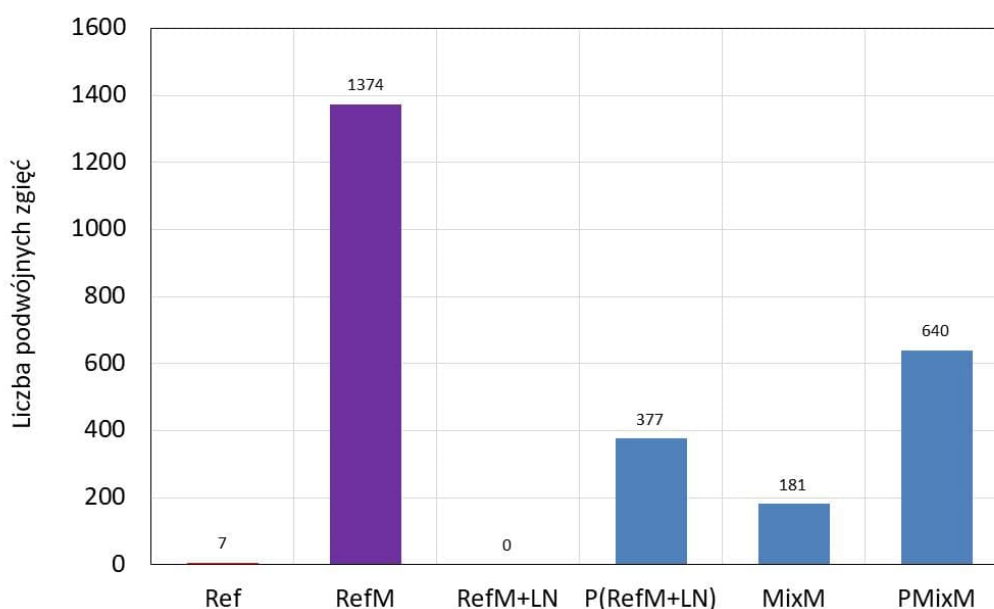
Rys. 156. Zależność wartości wskaźnika zerwania od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

Analizując otrzymane wyniki odporności na zerwanie widać, iż największą wartość otrzymano dla papierów powlekanych i wynosiła ona 73 N·m/g. Niewiele niższą wartość równą 61 N·m/g otrzymano dla kompozytów, w których włókna Lyocell nie były poddane procesowi mielenia a na jego powierzchnię naniesiono powłokę celulozową. Można domniemywać, że dodatkowy kontakt włókien Lyocell z NMMO mógł spowodować częściowe rozpuszczenie tych włókien i wytworzenie siatki spajającej również włókna celulozowe naturalne. Dzięki czemu można było zaobserwować znaczny wzrost odporności na zerwanie z 2 N·m/g do 61 N·m/g. W przypadku kompozytów, w których włókna były wspólnie mielone również naniesienie powłoki celulozowej spowodowało wzrost odporności na zerwanie.

LICZBA PODWÓJNYCH ZGIĘĆ

Tabela 112. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Liczba podwójnych zgięć	Współczynnik zmienności, %
Ref	7	10,1
RefM	1374	12,4
RefM+LM	0	10,9
P(RefM+LM)	377	11,2
MixM	181	9,8
PMixM	640	10,4



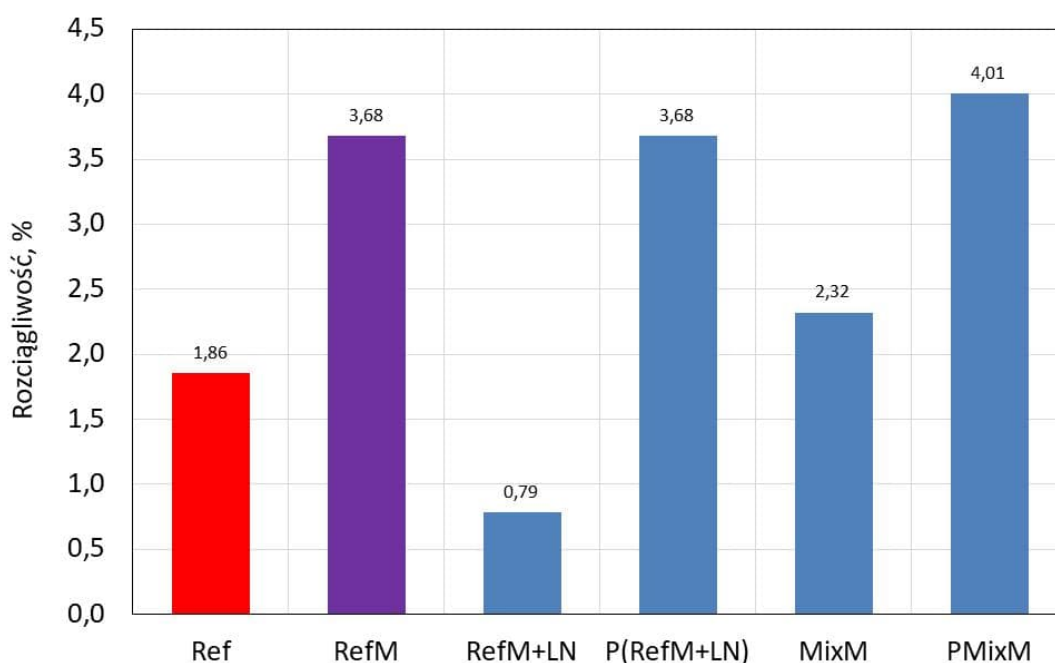
Rys. 157. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

Potwierdzeniem, iż naniesienie powłoki celulozowej na kompozyty zawierające włókna Lyocell zarówno mielone jak i nie poprawia właściwości wytrzymałościowe są wyniki otrzymane dla liczby podwójnych zgięć. Można zauważyć, że dla kompozytów zawierających niemielone włókna celulozowe naniesienie powłoki spowodowało wzrost liczby podwójnych zgięć do wartości 377. Natomiast dla kompozytów, w których włókna były wspólnie mielone z 181 do 640.

ROZCIĄGLIWOŚĆ

Tabela 113. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Rozciągliwość, %	Współczynnik zmienności, %
Ref	1,86	4,2
RefM	3,68	6,3
RefM+LM	0,79	8,4
P(RefM+LM)	3,68	7,9
MixM	2,32	8,6
PMixM	4,01	9,3



Rys. 158. Zależność wartości rozciągliwości od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

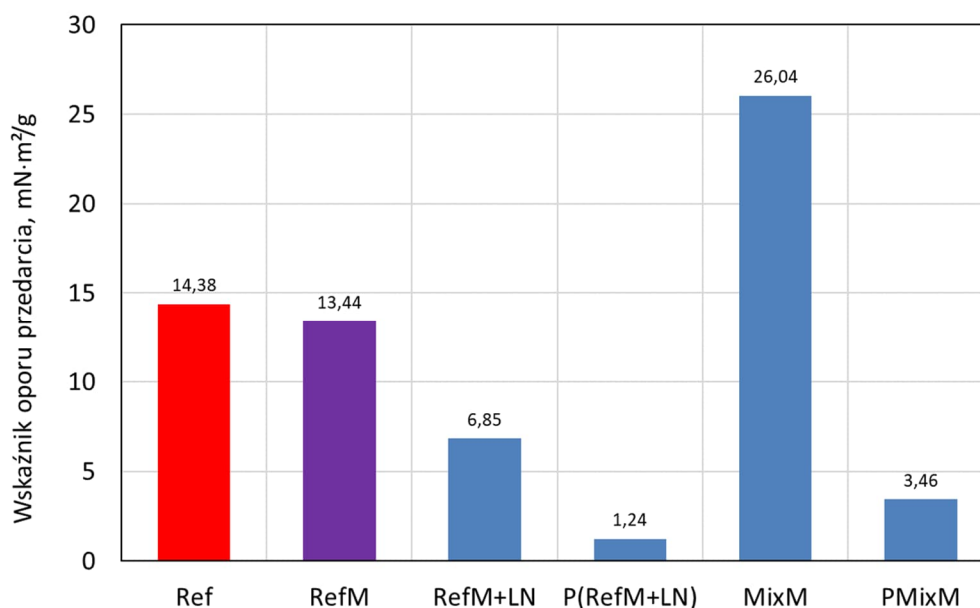
Naniesienie powłoki celulozowej również w znacznym stopniu wpłynęło na wartości rozciągliwości kompozytów zawierających włókna Lyocell. Analizując otrzymane wyniki można

zaobserwować, że w przypadku kompozytów które zawierały niemielone włókna Lyocell wartość rozciągliwości wzrosła z 0,79% do 3,68%, a w przypadku kompozytów z włóknami wspólnie mielonymi z 2,32% do 4,01%. Fakt ten może potwierdzać twierdzenie, że obecność w roztworze powlekającym NMMO przyczyniło się do utworzenia na powierzchni tych kompozytów powłoki, która wiązała ze sobą zarówno włókna Lyocell jak i włókna celulozowe.

WSKAŹNIK OPORU PRZEDARCIA

Tabela 114. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Wskaźnik oporu przedarcia, mN·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Ref	14,38	8,1
RefM	13,45	9,7
RefM+LM	6,85	10,2
P(RefM+LM)	1,24	10,1
MixM	26,04	9,8
PMixM	3,46	9,5



Rys. 159. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

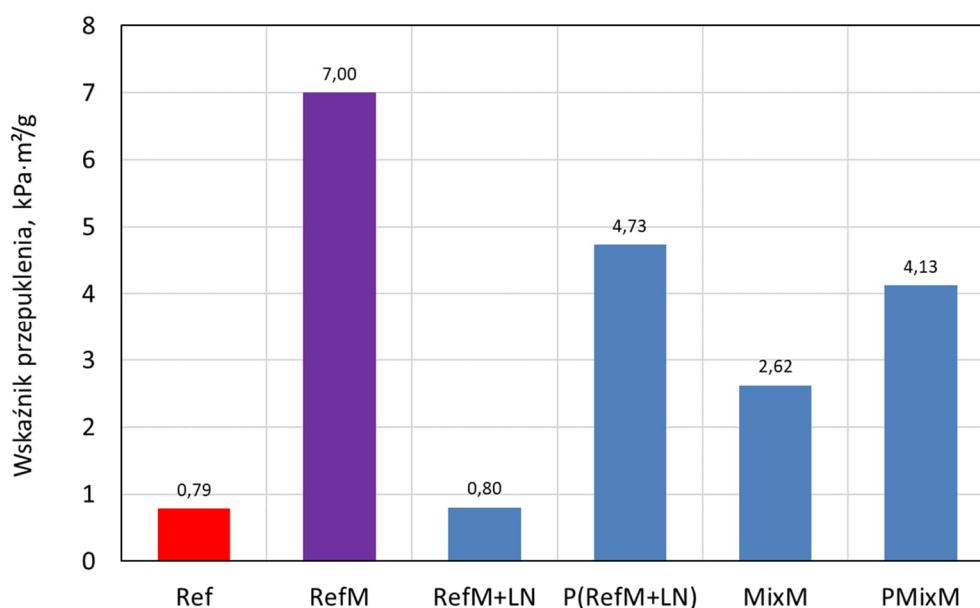
Zgodnie z ogólnie przyjętą wiedzą proces mielenia w znacznym stopniu obniża odporność na przedarcie papieru co jest wynikiem efektu skracania włókien podczas procesu mielenia. Jak można zaobserwować na Rys. 159 najwyższą odpornością na przedarcie wynoszącą 26,04 mN·m²/g cechowały się kompozyty w których włókna były wspólnie mielone. Może

to świadczyć o tym, iż podczas procesu mielenia jedynie włókna celulozowe naturalne uległy skróceniu. Naniesienie powłoki celulozowej na kompozyty zawierające zarówno mielone jak i niemielone włókna Lyocell spowodowało znaczny spadek odporności na przedarcie co z kolei może świadczyć o negatywnym wpływie znajdującego się w roztworze rozpuszczalnika NMMO na włókna naturalne celulozowe.

WSKAŹNIK PRZEPUKLENIA

Tabela 115. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell

Rodzaj próbki	Wskaźnik przepuklenia, kPa·m ² /g	Współczynnik zmienności, %
Ref	0,79	10,1
RefM	7,00	11,6
RefM+LM	0,80	11,1
P(RefM+LM)	4,73	12,7
MixM	2,62	11,4
PMixM	4,13	12,2



Rys. 160. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych

W przypadku odporności na przepuklenie naniesienie powłoki celulozowej na kompozyty zawierające włókna Lyocell spowodowało przyrost tego parametru. Dla kompozytów zawierających niemielone włókna Lyocell wzrost z 0,80 kPa·m²/g do 4,73 kPa·m²/g. Natomiast

dla kompozytów wspólnie mielonych z 2,62 kPa·m²/g do 4,13 kPa·m²/g. Potwierdza to wcześniejsze założenia, że naniesienie powłoki na kompozyty zawierające włókna Lyocell powoduje powstanie zwartej struktury spajającej ze sobą włókna celulozowe zarówno naturalne jak i sztuczne.

6. Analiza procesu nanoszenia powłoki

Biorąc pod uwagę fakt, iż w literaturze nie odnaleziono żadnych informacji i doniesień na temat zastosowania roztworów celulozy w N-tlenku N-metylomorfoliny (NMMO) jako roztworu powlekającego stosowanego do uszlachetniania papierów, podjęto w pierwszej części niniejszej pracy dyskusje nad doбором odpowiednich parametrów procesu nanoszenia oraz utrwalania powłoki na powierzchni papieru. W tym celu przebadano właściwości strukturalne oraz wytrzymałościowe tak otrzymanych kompozytów.

W wyniku przeprowadzonych badań spośród dostępnych roztworów powlekających z różnego typu mas celulozowych stwierdzono, że najlepsze wyniki zarówno dla właściwości strukturalnych jak i wytrzymałościowych uzyskano dla kompozytów, na których powierzchnie został naniesiony 3% roztwór celulozy bukowej w NMMO. Badania wykazały, że temperatura roztworu celulozy w NMMO w czasie powlekania nie powinna być niższa niż 67°C. Poniżej tej temperatury lepkość roztworu gwałtownie rośnie co uniemożliwia proces powlekania. Wynika to z faktu, że roztwory te zachowują płynną postać jedynie w podwyższonej temperaturze.

Równie ważna jest temperatura oraz objętość kąpielii płuczającej zapewniającej całkowite usunięcie NMMO z kompozytu. Biorąc pod uwagę, iż rozpuszczalność NMMO rośnie wraz z temperaturą, stwierdzono że najbardziej optymalną temperaturą kąpielii płuczającej jest $40\pm 2^\circ\text{C}$. Objętość wody destylowanej wykorzystywanej w kąpielii zapewniająca całkowite wypłukanie NMMO powinna wynosić 5 dm^3 , co daje rozcieńczenie w stosunku 1:21600. Jednak najważniejszym czynnikiem, który miał największy wpływ na właściwości strukturalne i wytrzymałościowe był czas płukania. W celu określenia optymalnego czasu płukania, który zapewni zarówno dokładne pozbycie się NMMO jak i nadanie odpowiednich właściwości otrzymanych kompozytów wybrano cztery czasy: 5, 15, 45 i 120 s. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zbyt krótki czas płukania negatywnie wpływa na właściwości strukturalne oraz na większość właściwości wytrzymałościowych. Jednak zbyt długi czas płukania powyżej 2 min powoduje powolny uszkodzenie struktury kompozytu i oddzielanie się pojedynczych włókien. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najlepszy czas wymywania to 120 s. Kompozyty które były płukane w tym czasie osiągnęły najwyższe wartości odporności na zerwanie, liczbę podwójnych zgięć oraz miały najwyższe wartości odporności na przedarcie i przepuklenie.

W trakcie badań również zaobserwowano, że sposób utrwalania powłoki na papierze ma ogromny wpływ na właściwości wytrzymałościowe i strukturalne. W tym celu postanowiono wprowadzić dodatkowy element jakim było wygrzewanie powłoki w temperaturze $80\pm 2^\circ\text{C}$ przed procesem wymywania NMMO. W celu przebadania wpływu procesu wygrzewania na

właściwości powstałego kompozytu wytypowano pięć czasów wygrzewania: 5, 10, 20, 40 i 60 min. Dla tego punktu dokonano również oceny mikrostruktury kompozytu za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Zdjęcia te potwierdziły przypuszczenie, że proces wygrzewania ma ogromny wpływ na strukturę powstałego kompozytu jak i jego właściwości. Natychmiastowe usunięcie rozpuszczalnika poprzez wypłukiwanie daje ciągłą i jednolitą powłokę, natomiast wydłużenie czasu przebywania ciekłego roztworu powlekającego na powierzchni papieru spowodowało jego głębszą penetrację w strukturę. Roztwór otaczał włókna tworząc na ich powierzchni dodatkową warstwę spajającą je ze sobą, dając tym samym nieciągłą strukturę powłoki. Potwierdzeniem zmiany w strukturze kompozytu były również wyniki otrzymane dla gęstości pozornej czy szorstkości powierzchni, które rosły wraz z wydłużaniem się czasu wygrzewania. Proces wygrzewania również miał znaczący wpływ na właściwości wytrzymałościowe. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że najlepsze właściwości wytrzymałościowe osiągnięto w czasach 5 i 10 min. Potwierdzeniem tego są wyniki otrzymane dla wskaźnika odporności na zerwanie jak i wartość przepuklenia. Jednak obniżająca się wartość wskaźnika odporności na przedarcie spowodowała, że w dalszych badaniach podjęto decyzję o zastosowaniu czasu 10 min.

Postanowiono w dalszej części sprawdzić czy naniesienie większej ilości powłok będzie w stanie poprawić właściwości strukturalne i wytrzymałościowe kompozytów. W tym celu naniesiono na papier dwu i trzykrotnie roztwór powlekający z celulozy w NMMO jak i również zastosowano powlekanie dwustronne. Analiza zdjęć uzyskanych za pomocą mikroskopii elektronowej wykazała, że naniesienie większej liczby powłok powoduje coraz gorsze jej wnikanie w głąb struktury papieru, a powierzchnia kompozytu stawała się coraz bardziej nierównomierna. Wyniki badań potwierdziły, że nanoszenie większej ilości powłok, jak i powlekanie dwustronne miało wpływ na właściwości zarówno strukturalne jak i wytrzymałościowe. Niektóre z tych właściwości jak wskaźnik odporności na przedarcie, liczba podwójnych zgięć oraz wskaźnik przepuklenia malały wraz z rosnącą liczbą powłok. Natomiast w przypadku gęstości pozornej oraz odporności na rozciąganie zaobserwowano wzrost tych parametrów wraz z rosnącą liczbą powłok. Również wyniki otrzymane dla kompozytów powlekanych dwustronnie potwierdziły, że najwyższe wartości otrzymano głównie dla kompozytów, które miały naniesioną powłokę tylko raz i tylko z jednej strony.

Ostatnim z przebadanych parametrów, istotnych dla procesu nanoszenia powłoki z regenerowanej celulozy była jej grubość. Różną grubość nanoszonej powłoki uzyskano poprzez zastosowanie trzech różnych prętów Mayera, które nanosiły powłoki o grubości: 7,6 μm , 12,7 μm i 15,2 μm . Analiza zdjęć wykonanych za pomocą mikroskopu elektronowego pokazała, że podczas procesu powlekania papieru bez dodatkowego wygrzewania jedynie

pręt nanoszący warstwę powłoki o grubości 7,6 μm pozwalał na uzyskanie ciągłej i jednolitej powłoki. Natomiast zastosowanie prętów o grubszym nawoju powodowało powstanie grubszej powłoki, jednakże struktura jej nie była jednolita i ciągła. Dlatego też pomimo uzyskiwania wyższych wartości dla większości właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych kompozytów posiadających grubszą warstwę powłoki postanowiono w dalszych badaniach zastosować pręt Mayera nr 3 dający grubość warstwy powłoki równą 7,6 μm .

7. Podsumowanie wyników

W ramach pierwszej części niniejszej pracy doktorskiej przeanalizowano proces nanoszenia i utrwalania powłoki. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, iż najlepszymi warunkami umożliwiającymi otrzymanie kompozytów o najlepszych właściwościach strukturalnych i wytrzymałościowych są:

- rodzaj roztworu powlekającego: 3% roztwór celulozy bukowej w NMMO;
- temperatura roztworu podczas nanoszenia: 70 - 80°C (poniżej 67°C);
- temperatura kąpieli płuczającej: 40°C;
- czas wmywania NMMO: 120 s;
- czas wygrzewania powłoki: 10 min;
- liczba naniesionych powłok: 1;
- grubość warstwy naniesionej powłoki: 7,6 μm .

Po uzyskaniu powyższych wyników i zoptymalizowaniu procesu nanoszenia powłoki celulozy w NMMO postanowiono wykorzystać tę wiedzę w celu dalszego poznawania możliwości poprawy właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych papierów referencyjnych, które zostały wykonane z masy poddanej dodatkowemu procesowi modyfikacji takiemu jak powszechnie wykorzystywany w przemyśle papierniczym proces mielenia. W tym celu do badań wytypowano sześć mas o różnym stopniu zmielenia: 13, 15, 22, 36, 45, 55 °SR. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy spowodowało zwiększenie gęstości pozornej oraz spadek przepuszczalności powietrza powleczanego papieru co było efektami porównywalnymi do tych, uzyskiwanych w procesie mielenia. Ponadto naniesienie powłoki spowodowało poprawę rozciągliwości papieru, odporności na przepuklenie i liczbę podwójnych zgięć. Zaobserwowano również poprawę odporności na zerwanie, ale jedynie dla papierów niemielonych bądź słabo zmielonych do 22°SR. Jednak w przypadku odporności na przedarcie naniesienie powłoki spowodowało większy spadek tego parametru w porównaniu do obniżenia wartości oporu przedarcia jakie jest obserwowane na skutek zastosowania procesu mielenia.

Podjęto również próbę wytworzenia kompozytów, w których papier referencyjny z masy sosnowej typu kraft został zastąpiony przez wtórne włókna uzyskane z masy makulaturowej (OCC – Old Corrugated Containers). W tym celu zbadano właściwości strukturalne i wytrzymałościowe papierów wykonanych z tych mas włóknistych jak również wytworzonych na ich bazie kompozytów z powłoką z regenerowanej celulozy. Analiza wyników wykazała, że naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy spowodowało w większości przypadków poprawę właściwości wytrzymałościowych takich jak odporność na zerwanie, liczba

podwójnych zgięć, rozciągliwość czy wskaźnik oporu przedarcia, przy czym efekt ten (tj. przyrost wytrzymałości) był najwyższy dla mas niemielonych. Jednakże również w przypadku masy mielonej naniesienie powłoki w znacznym stopniu poprawiło większość parametrów wytrzymałościowych takich jak wskaźnik oporu przedarcia, rozciągliwość czy liczba podwójnych zgięć, choć efekt ten był znacznie mniejszy.

Druga część niniejszej pracy doktorskiej obejmowała badania nad kompozytami zawierającymi w swej strukturze włókna odpadowe z przemysłu włókienniczego takie jak: kokosowe, bawełniane, poliestrowe oraz - w celach porównawczych - włókna Lyocell wytworzone laboratoryjnie. Dla włókien kokosowych, bawełnianych i poliestrowych wykonano kompozyty o zawartości włókien odpadowych: 5, 10, 30 i 50%. Oznaczono właściwości mechaniczne tych kompozytów. Następnie na tak otrzymane kompozyty została naniesiona powłoka z regenerowanej celulozy, która była utrwalana na ich powierzchni w dwóch wcześniej opisanych wariantach - z wygrzewaniem i bez wygrzewania. Na podstawie badań stwierdzono, że wzrost zawartości włókien odpadowych kokosowych w wytworzonych kompozytach powoduje spadek większości właściwości wytrzymałościowych oraz gęstości pozornej, natomiast zwiększa się przepuszczalność powietrza i szorstkość powierzchni. Naniesienie dodatkowej powłoki z regenerowanej celulozy spowodowało wzrost niektórych parametrów takich jak gęstość pozorna, liczba podwójnych zgięć czy rozciągliwość ale dla pozostałych właściwości wytrzymałościowych odnotowano ich jeszcze większe obniżenie (w odniesieniu do właściwości kompozytów niepowlekanych). W przypadku dodatku włókien bawełnianych zaobserwowano, że wraz ze zwiększającym się ich dodatkiem w kompozycie następował niewielki spadek wartości takich parametrów jak wskaźnik zerwania, liczba podwójnych zgięć czy rozciągliwość. Proces nanoszenia powłoki spowodował - podobnie jak w przypadku włókien kokosowych - dodatkowe obniżenie wartości większości parametrów. Również zwiększający się dodatek włókien poliestrowych w kompozytach powodował pogorszenie się właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych. Natomiast naniesienie powłoki na taki kompozyt wpłynęło jedynie na obniżenie się wartości przepuszczalności powietrza. Badania te potwierdziły, że włókna odpadowe z przemysłu włókienniczego ze względu na swoją budowę chemiczną, odmienną strukturę (w porównaniu do naturalnych włókien celulozowych) oraz małą plastyczność i znacznie większą od naturalnych włókien celulozowych długość, nie są zdolne do tworzenia w sposób naturalny (tj. bez udziału dodatkowych środków wiążących) wiązań między sobą oraz z papierniczymi włóknami celulozowymi. Tym samym można stwierdzić, że bez odpowiedniej obróbki nie posiadają właściwości papierotwórczych. Zaobserwowano również, że naniesiona powłoka z regenerowanej celulozy jedynie wiąże się z naturalnymi włóknami celulozowymi w papierze,

natomiast nie wiąże się z włóknami odpadowymi niezależnie od sposobu utrwalania powłoki na powierzchni kompozytu.

Ze względu na szczególny charakter i powinowactwo do stosowanego w badaniach roztworu powlekającego, badania nad kompozytami zawierającymi włókna Lyocell zostały rozszerzone o warianty, w których został zastosowany dodatkowy wspólny proces mielenia. W ramach badań wykonano kompozyty zawierające 10, 20, 40 i 50% włókien Lyocell, mieszanki te zostały poddane wspólnemu procesowi mielenia. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że sam dodatek włókien Lyocell (nawet poddanych procesowi mielenia) do naturalnej celulozowej masy włóknistej, nie przynosi poprawy właściwości wytrzymałościowych wytworzonego kompozytu włóknistego. Mimo, że właściwości mechaniczne są w tym wypadku wyższe w porównaniu do identycznie wytworzonego kompozytu, w którym zamiast mielonych, zastosowano niemielone włókna Lyocell. W ramach tego podrozdziału wykonano również badania, które miały dać odpowiedź, czy naniesienie powłoki celulozowej na kompozyt na bazie naturalnych włókien celulozowych i włókien Lyocell może przynieść poprawę jego właściwości mechanicznych. Materiałem bazowym była struktura zawierająca 50% włókien Lyocell, a więc taka dla której uzyskiwano w większości przypadków najniższe właściwości wytrzymałościowe. Zgodnie z oczekiwaniami naniesienie dodatkowej powłoki z regenerowanej celulozy spowodowało w większości przypadków poprawę właściwości wytrzymałościowych kompozytów z dodatkiem włókien typu Lyocell. Najwyższe przyrosty uzyskano dla takich parametrów jak: wskaźnik zerwania, liczba podwójnych zgięć, rozciągliwość czy odporność na przepuklenie.

8. Wnioski

1. Stwierdzono, iż istnieje możliwość zastosowania celulozy regenerowanej z roztworu NMMO jako środka powlekającego do materiałów papierowych oraz płaskich kompozytów włóknistych zawierających naturalne włókna celulozowe. Na bazie uzyskanych wyników stwierdzono, że naniesienie takiej powłoki pozwala zmodyfikować właściwości strukturalne i barierowe materiału, a także może ona mieć pozytywny wpływ na jego właściwości wytrzymałościowe. W toku prowadzonych badań wykazano także, że wydłużenie czasu kontaktu roztworu celulozy w NMMO z powierzchnią papieru pozwoliło na uzyskanie zróżnicowanej struktury tej powłoki, co wpłynęło na jej właściwości fizyczne, a w konsekwencji także na strukturę oraz właściwości fizyczne powlekanego materiału.
2. Stwierdzono, że naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy w połączeniu z natychmiastowym usunięciem rozpuszczalnika powodowało wzrost gęstości pozornej oraz poprawę większości właściwości wytrzymałościowych takich jak: odporność na zerwanie, liczba podwójnych zgięć, rozciągliwość, odporność na przedarcie czy przepuklenie. Jednocześnie zauważono, że natychmiastowe usunięcie rozpuszczalnika spowodowało spadek przepuszczalności powietrza i szorstkości badanego materiału.
3. Stwierdzono również, że wydłużenie czasu przebywania naniesionej powłoki na papierze, w temperaturze zapewniającej jej płynność, przed usunięciem z niej rozpuszczalnika, do ok. 5-10 minut powodowało dalszy wzrost większości właściwości wytrzymałościowych materiału, w szczególności takich, jak: wskaźnik zerwania, rozciągliwość, liczba podwójnych zgięć czy odporność na przepuklenie. Dla czasów przebywania powyżej 10 minut obserwowano jednak coraz większy spadek odporności na przedarcie. Wykazano na tej podstawie, że optymalnym czasem przebywania naniesionej powłoki na powierzchni papieru był czas 10 min.
4. Przeprowadzone badania wykazały także, że wraz z rosnącą grubością powłoki wzrastała większość właściwości wytrzymałościowych. Jednak zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego pozwoliły również stwierdzić, że nanoszenie powłoki przy pomocy prętów Mayera o wyższej numeracji (w celu uzyskania grubszej powłoki) powodowało, iż na powierzchni powlekanego materiału pozostawały obszary niepowleczone przez co uzyskana powłoka charakteryzowała się większą nierównomiernością.
5. Stwierdzono również, że nanoszenie większej liczby warstw powłoki powodowało jedynie wzrost wskaźnika odporności na zerwanie, a w przypadku pozostałych właściwości wytrzymałościowych odnotowywano ich obniżenie wraz z rosnącą ilość warstw.
6. Wyniki uzyskane dla kompozytów z powłoką celulozową, w których uprzednio masa papiernicza została poddana procesowi mielenia pokazały, że efekt poprawy właściwości

wytrzymałościowych papieru był najwyższy dla próbek wytworzonych z mas niemielonych bądź słabo zmielonych. W takim przypadku naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy powodowało zwiększenie gęstości pozornej oraz spadek przepuszczalności powietrza, znaczący przyrost rozciągliwości papieru, odporności na przepuklenie i liczbę podwójnych zgięć. Zaobserwowano również poprawę odporności na zerwanie. Wraz ze wzrostem stopnia zmielenia masy celulozowej efekt związany ze wzrostem właściwości wytrzymałościowych na skutek naniesienia powłoki z regenerowanej celulozy był coraz mniejszy i zanikał przy smarności masy celulozowej powyżej ok. 30 °SR. Ponadto zaobserwowano, że w przypadku odporności na przedarcie naniesiona powłoka powodowała większy spadek tego parametru niż ten, który obserwuje się w wyniku wyłącznie zwiększenia stopnia zmielenia masy.

7. Stwierdzono również, że naniesienie powłoki celulozowej na próbki papieru wykonane z masy makulaturowej OCC w znacznym stopniu poprawiło ich właściwości wytrzymałościowe, zwłaszcza w przypadku, kiedy masa włóknista nie była poddawana procesowi mielenia.
8. Badania właściwości drukowych powłok z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO wykazały, że wraz ze wzrostem zawartości celulozy w powłoce naniesionej na materiał papierowy można uzyskać poprawę jego właściwości drukowych. Najlepsze efekty zaobserwowano dla powłok zawierających 3 i 4% celulozy regenerowanej.
9. W efekcie badań nad kompozytami wykonanymi z naturalnych włókien celulozowych z dodatkiem odpadowych włókien poliestrowych, bawełnianych i kokosowych pochodzących z przemysłu włókienniczego stwierdzono, że wraz ze zwiększającym się dodatkiem tego rodzaju włókien następowało pogorszenie się właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych takich kompozytów.
10. Naniesienie powłoki z regenerowanej celulozy na kompozyty z włóknami odpadowymi spowodowało poprawę ich właściwości strukturalnych takich jak gęstość pozorna czy przepuszczalność powietrza. W przypadku dodatku włókien kokosowych, przy ich dużej zawartości równej 50% (w stosunku do masy naturalnych włókien celulozowych) naniesienie powłoki poprawiło również niektóre właściwości wytrzymałościowe jak odporność na zerwanie i liczbę podwójnych zgięć. W przypadku dodatku włókien bawełnianych czy poliestrowych przy małej ich zawartości naniesienie powłoki wpłynęło na wzrost rozciągliwości.
11. Stwierdzono, że dodatek niemodyfikowanych mechanicznie włókien Lyocell do papierniczej masy włóknistej powodował spadek wszystkich właściwości mechanicznych takiego kompozytu.

12. Zastosowanie wspólnego mielenia naturalnych włókien celulozowych oraz włókien Lyocell powodowało mniejszy spadek właściwości mechanicznych takiego kompozytu co wskazuje, że mielone włókna Lyocell posiadają pewną zdolność papierotwórczą, dzięki czemu mogą wiązać się w sposób naturalny z roślinnymi włóknami celulozowymi.
13. Dodatkowe naniesienie powłoki regenerowanej celulozy z roztworu NMMO na kompozyty, które zawierały 50% włókien Lyocell w znacznym stopniu poprawiło ich właściwości wytrzymałościowe.

BIBLIOGRAFIA

1. Gallos A., Paës G., Allais F., Beaungrand J., *Lignocellulosic fibers: a critical review of the extrusion process for enhancement of the properties of natural fiber composites*, RSC Adv. 7: 34638–34654 (2017)
2. Chauhan A., Chauhan P., Kaith B., *Natural fiber reinforced composite: a concise review article*, J Chem Eng Process Technol 3:132 (2012). DOI: 10.4172/2157-7048.1000132
3. Tsai S.W., Hahn H.T., *Introduction to composite materials*, Technomic Pub., West Post.(1980)
4. Nicolais L., *Mechanics of composites*, Polym Eng Sci, 15: 137-149 (1975)
5. Nielsen L.E., *Mechanical properties of polymers and composites*, Marcell Dekker INC, New York (1974)
6. Krishnamoorti R., Vaia R., *Polymer Composites: Synthesis characterization and modeling*, American Chemical Society Symposium Series 804, Washington DC (2002)
7. Vaia R.A., Giannelis E.P., *Polymer nanocomposites: status and opportunities*, MRS Bulletin 26: 394-401 (2001).
8. Barton J., Niemczyk A., Czaja K., Korach Ł., Sacher-Majewska B., *Kompozyty, biokompozyty i nanokompozyty polimerowe. Otrzymywanie, skład, właściwości i kierunki zastosowań*, Chemik, 68: 280-287 (2014)
9. Perepelkin K.E., *Polymeric fiber composites, fundamental types, principles of manufacture, and properties, Part 1: Basic components of fiber composites, interaction and reciprocal effect*, Fiber Chemistry, Vol.37, 4:241-260(2005)
10. Perepelkin K.E., *Polymeric fiber composites, fundamental types, principles of manufacture, and properties, Part 1: Fabrication and properties of polymer composite materials*, Fiber Chemistry, Vol.37, 5:381-400(2005)
11. Dicker, M.P.M., Duckworth, P.F., Baker, A.B., Francois, G., Hazzard, M.K., Weaver, P.M., *Green composites: A review of material attributes and complementary applications.*, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf., 56:280-289(2014)
12. Imre B., Pukánszky B., *Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends*, Eur. Polym. J., 49, 1215-1233(2013)
13. Mitra B.C., *Environment friendly composite materials*, Def. Sci. J. , 64: 244-261(2014)
14. Niaounakis M., *Biopolymers: Processing and Products*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, ISBN 9780323279383 (2014)
15. Bleys G., *Technology Watch: Biopolymers*, Essenscia Publishing: Brussels, Belgium, 2015
16. Peças P., Carvalho H., Salman H., Leite M., *Natural fibre composites and their applications: a review*, J. Compos. Sci. 2: 66, doi:10.3390/jcs2040066 (2018)
17. ISO/TC61/SC14 ISO 14852:2021. Available online: www.iso.org/standard/80303.html (dostęp 26 kwietnia 2022).
18. ISO/TC61/SC14 ISO 16620:2015. Available online: www.iso.org/standard/63766.html (accessed on September 2018).

19. ISO/TC61/SC14 ISO 17088:2021. Available online: www.iso.org/standard/74994.html (accessed on 1 September 2018)
20. Dahm R., *Discovering DNA: Friedrich Miescher and the early years of nucleic acid research*, Hum Genet;122(6):565–81(2008) doi: 10.1007/s00439-007-0433-0
21. Mohanty A., Misra M., Drzal L., Selke S., Harte B., Hinrichsen G., *Natural Fibers, Biopolymer and Biocomposites*; Mohanty A., Misra M., Drzal, L., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, ISBN 978-0-8493-1741-5(2005)
22. AL-Oqla F.M., Salit M.S., *Material selection of natural fiber composites*. In *Materials Selection for Natural Fiber Composites*, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-168 (2017)
23. Bar M., Alagirusamy R., Das A., *Advances in natural fibre reinforced thermoplastic composite manufacturing: effect of interface and hybrid yarn structure on composite properties*, In *Advances in Natural Fibre Composites*, Springer International Publishing: Cham, Switzerland, pp. 99-117(2018)
24. Shah D.U., Schubel P.J., Clifford M.J., *Modelling the effect of yarn twist on the tensile strength of unidirectional plant fibre yarn composites*, J. Compos. Mater, 47, 425-436(2013)
25. Erden S., Ho K., *Fiber reinforced composites*, Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, pp. 51-79 (2017)
26. Mallick P., *Fiber-Reinforced Composites*, Dekker Mechanical Engineering; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, Volume 20072757, ISBN 978-0-8493-4205-9(2007)
27. Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M., *A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance*, Compos. Part A Appl. Sci. Manuf, 83, 98-112 (2016)
28. Chermoshentseva A.S., Pokrovskiy A.M., Bokhoeva L.A., *The behavior of delaminations in composite materials-Experimental results*. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., 116, 012005 (2016)
29. Mochane M. J., Mokhena T. C., Mokhothu T. H., Mtibe A., Sadiku E. R., Ray S. S., Ibrahim I. D., Daramola O. O., *Recent progress on natural fiber hybrid composites for advanced applications: A review*, eXPRESS Polymer Letters, vol.13, 2: 159-198 (2019)
30. Azwa Z. N., Yousif B. F., Manalo A. C., Karunasena W., *A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres*, Materials and Design, 47: 424-442 (2013)
31. Gupta M. K., *Effect of frequencies on dynamic mechanical properties of hybrid jute/sisal fibre reinforced epoxy composite*, Advances in Materials and Processing Technologies, 3: 651-664 (2017)
32. Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S. K., *A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives*, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 77: 1-25 (2015)
33. Marques A. R., de Oliveira Patrício P. S., dos Santos F. S., Monteiro M. L., de Carvalho Urashima D., de Souza Rodrigues C., *Effects of the climatic conditions of the southeastern Brazil on degradation the fibers of coirgeotextile: Evaluation of mechanical and structural properties*, Geotextiles and Geomembranes, 42: 76-82 (2014)

34. Neher B., Bhuiyan M. M. R., Kabir H., Gafur M. A., Qadir M. R., Ahmed F.: *Thermal properties of palm fiber and palm fiber-reinforced ABS composite*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 124, 1281-1289 (2016)
35. Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M., *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010*, Progress in Polymer Science, vol. 37, no. 11, pp. 1552-1596 (2012).
36. Mohammed L., Ansari M.N.M., Pua G., Jawaid M., Islam M.S., *A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications*, International Journal of Polymer Science, Volume 2015, Article ID 243947(2015)
37. Shah D.U., Porter D., Vollrath F., *Can silk become an effective reinforcing fibre? A property comparison with flax and glass reinforced composites*, Compos Sci Technol,101:173-83 (2014)
38. Mohit H., Arul Mozhi Selvan V., *A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites*, Composite Interfaces, 25:5-7, 629-667, DOI: 10.1080/09276440.2018.1444832 (2018)
39. Kiruthika A., *A review on physico-mechanical properties of bast fibre reinforced polymer composites*, Journal of Building Engineering, 9, 91-99 (2017)
40. Saba N., Paridah M. T., Abdan K., Ibrahim N. A.: *Dynamic mechanical properties of oil palm nano filler/kenaf/epoxy hybrid nanocomposites*, Construction and Building Materials, 124, 133-138 (2016)
41. Bledzki A.K., Gassan J., *Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres*, Progress in Polymer Science(J Prog Polym Sci),24 221-274 (1999)
42. Jacob M., Thomas S., *Biofibres and Biocomposites*, Carbohydrate Polymers,71:343-364 (2008)
43. Bledzki A.K., Reihmane S., and Gassan J., *Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites*, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 59(8):1329-1336 (1996)
44. Georgopoulos S. T., Tarantili P. A., Avgerinos E., Andreopoulos A. G., Koukios E. G., *Thermoplastic polymers reinforced with fibrous agricultural residues*, Polymer Degradation and Stability, 90(2): 303-312 (2005)
45. Hornsby P. R., Hinrichsen E., and Tarverdi K., *Preparation and properties of polypropylene composites reinforced with wheat and flax straw fibres: part II analysis of composite microstructure and mechanical properties*, Journal of Materials Science, 32(4): 1009-1015 (1997)
46. Oksman K., Wallstrom L., Berglund L. A., and Filho R. D. T., *Morphology and mechanical properties of unidirectional sisal-epoxy composites*, Journal of Applied Polymer Science, 84(13): 2358-2365 (2002)
47. Saheb D.N., Jog J.P., *Natural fiber polymer composites: a review*, Advances in Polymer Technology(Adv Polym. Technol), 18(4): 351-363, (1999)
48. Abe H., Jun Ohtani J., Fukazawa K., *FE-SEM observations on the microfibrillar orientation in the secondary wall of tracheids*, IAWA Bulletin n.s., Vol. 12(4): 431-438(1991)

49. Beck C. B., *An introduction to plant structure and development*, 2nd edn. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 55-69(2010)
50. Clark J. d.A., *Pulp technology and treatment for paper*, 2nd ed., San Francisco, California: Miller Freeman Publications, Inc. 878. (1985)
51. <https://newatlas.com/cellulose-nanocrystals-stronger-carbon-fiber-kevlar/23959/> dostęp 31.03.2022
52. Olejnik K. , Materiały wykładowe do przedmiotu „Technologia papieru” (Politechnika Łódzka, rok akademicki 2020/2021).
53. Biermann C. J., *Handbook of Pulping and Papermaking*, Academic Press, San Diego, California. p. 754. (1996)
54. Mellerowicz E.J., Baucher M., Sundberg B., Boerjan W., *Unraveling cell wall formation in the woody dicot stem*. *Plant Molecular Biology*, 47: 239-274 (2001)
55. Norberg P.H., Meier H., *Physical and chemical properties of gelatinous layer in tension wood fibers of aspen (Populus Tremula L.)*. *Holzforschung* 1966;20: 174-178(1966)
56. Gorshkova T., Brutch N., Chabbert B., Deyholos M., Hayashi T., Lev-Yadun S., Mellerowicz E.J., Morvan C., Neutelings G., Pilate G., *Plant Fiber Formation: State of the Art, Recent and Expected Progress, and Open Questions*. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 31(3): 201-228(2012)
57. Gorshkova T.A., Gurjanov O.P., Mikshina P.V., Ibragimova N.N., Mokshina N.E., Salnikov V.V., Ageeva M.V., Amenitskii S.I., Chernova T.E., Chemikosova S.B. *Specific type of secondary cell wall formed by plant fibers*. *Russian Journal of Plant Physiology*, 57: 328-341(2010)
58. Wyatt S.E., Sederoff R., Flaishman M.A., Lev-Yadun S., *Arabidopsis Thaliana as a model for gelatinous fiber formation*, *Russian Journal of Plant Physiology*, 57(3): 363-367(2010)
59. Mikshina P., Chernova T., Chemikosova S., Ibragimova N., Mokshina N., Gorshkova T., *Cellulosic fibers: role of matrix polysaccharides in structure and function*, *Cellulose - Fundament Aspects*, IntechOpen ISBN: 978-953-51-1183-2 (2013)
60. Kalia S., Dufresne A., Cherian B.M., Kaith B.S., Avérous L., Njuguna J., Nassiopoulous E., *Cellulose-based bio- and nanocomposites: a review*, *International Journal of Polymer Science*, Volume 2011, Article ID 837875, doi:10.1155/2011/837875
61. Crawford R.L., *Lignin Biodegradation and Transformation*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 1981.
62. Chanzy H., *Aspects of cellulose structure*, In *Cellulose Sources and Exploitation: industrial utilisation biotechnology and physico-chemical properties* (J. F. Kennedy, G. O. Phillips and P. A. Williams, eds). Chichester, UK: Ellis Horwood, 3-12(1990)
63. Okamura K., *Structure of cellulose*. In *Wood and Cellulosic Chemistry* (D. N.-S. Hon and N. Shiraishi, eds). New York: Marcel Dekker, 89-11(1991)
64. Preston R. D., *X-ray analysis and the structure of the components of plant cell walls*, *Physics Reports* 21: 183-226(1975)

65. Sarko A., *Cellulose - How much do we know about its structure*, In Wood and Cellulosics: Industrial utilization, biotechnology, structure and properties (J. F. Kennedy, ed.). Chichester, UK: Ellis Horwood, 55-70(1987).[4.13:Sarko]
66. Marchessault R. H., Sundararajan P. R., *In Cellulose, in the Polysaccharides*, New York: Academic Press, 11(1983)
67. Olejnik K., Stanislawski A., Wysocka-Robak A., *Properties of natural cellulose fibers and methods of their modifications for the purpose of paper quality improvement*, Chapter in: Handbook of Sustainable Polymers. Structure and Chemistry by Pan Stanford, ISBN 9789814613552 (2016)
68. Purves C. B., *In Chain structure in cellulose and cellulose derivatives: Part 1* (Ott and Spurlin, eds). New York: Wiley-Interscience, 54. (1954)
69. Ioelovich M., *Nanostructured cellulose: Review*, BioResources 3(4): 1403-1418 (2008)
70. Sjoström E., *In Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, New York: Academic Press, 49(1981).
71. Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications, Edited by: Chaudhery Mustansar Hussain, Copyright © 2018 Elsevier Inc., ISBN 978-0-12-813351-4 DOI: <https://doi.org/10.1016/C2016-0-04427-3>
72. Marchessault R. H., Sarko A., *X-ray structure of polysaccharides*. Advanced Carbohydrate Chemistry, (M. L. Wolfrom, ed.). New York: Academic Press, 22: 421-483(1967)
73. Walton A. G., Blackwell J., *Biopolymers*, New York: Academic Press, Vol.22: 468 (1973).
74. Blackwell J., Marchessault R. H., *Infrared spectroscopy of cellulose*. Cellulose and cellulose derivatives (N. Bikales and L. E. Segal, eds) New York: Wiley-Interscience (1971)
75. Blackwell J., *The macromolecular organization of cellulose and chitin*, Cellulose and other natural polymer systems (R. M. Brown, Jr., ed.). New York: Plenum Press (1982)
76. Sugiyama J., Persson J., Chanzy H., *Combined IR and electron diffraction study of the polymorphism of native cellulose*, Macromolecules, 24: 2461-2466(1991a).
77. VanderHart D. L., Atalla R. H., *Studies of microstructure in native celluloses using solid state C-13 NMR*, Macromolecules, 17:1465-1472(1984)
78. Hayashi J., Sufoka A., Ohkita J., Watanabe S., *The conformation of existence of cellulose II_{II}, II_{III}, IV_I and IV_{II} by X-ray method*, J. Polymer Sci.: Polymer Letters Edition, 13: 23-27(1975).
79. Marrinan M., Mann, J., *Infrared spectra of the cRystalline modifications of cellulose*. J. Polymer Sci., 21:301-311(1956).
80. Gardiner E. S., Sarko A., *Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The cRystal structures of celluloses IV_I and IV_{II}*, Can. J. Chemistry 63: 173-180 (1985).
81. Biermann O., Hadicke E., Koltzenburg S., Muller-Plathe, F., *Hydrophilicity and Lipophilicity of Cellulose CRystal Surfaces*, Angew. Chem Int. Ed., 40(20):3822-3825 (2001)
82. Mazeau K., *On the external morphology of native cellulose microfibrils*, Carbohydrate Polymers, 84:524-532 (2011)

83. Medronho B., Romano, A., Graca Miguel M., Stigsson, L., Lindman, B., *Rationalizing cellulose (in)solubility: reviewing basic physicochemical aspects and role of hydrophobic interactions*, Cellulose, 19: 581-587 DOI 10.1007/s10570-011-9644-6 (2012)
84. Yamane C., Aoyagi T., Ago M., Sato K., Okajima K., Takahashi T., *Two different surface properties of regenerated cellulose due to structural anisotropy*, Polym. J. 38(8):819-826(2006)
85. Bruel C., Tavares J. R., Carreau P. J., Heuzey M. C., *The structural amphiphilicity of cellulose nanocrystals characterized from their cohesion parameters*, Carbohydrate Polymers 205: 184-191, (2019) DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.026>
86. Kosan B., Michels Ch., Meister F., *Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids*, Cellulose 15(1):59-66 (2008)
87. Kalashnikova I., Bizot H., Cathala B., Capron I., *Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface*, Biomacromol 13:267-275 (2012)
88. Lindman B., Karlstrom G., Stigsson L., *On the mechanism of dissolution of cellulose*, J Mol Liq 156:76-81 (2010)
89. Medronho B., Lindman B., *Competing forces during cellulose dissolution: from solvent to mechanisms*, Current Opinion in Colloid and Interface Science(Curr Opin Colloid Interface Sci), 19:32-40, (2014)
90. Alves L., Medronho B., Antunes F.E., Topgaard D., Lindman B., *Dissolution state of cellulose in aqueous systems. 1. Alkaline solvents*, Cellulose 23:247-258 (2016)
91. Heinze T., Liebert T., *Unconventional methods in cellulose functionalization*, Prog Polym Sci, 26:1689-762(2001)
92. Olsson C., Westman G., *Direct dissolution of cellulose: background, means and applications*, Cellulose - Fundamental Aspects, InTech Open: London, UK, pp. 143-178 (2013)
93. Wang S., Lu A., Zhang L.N., *Recent advances in regenerated cellulose materials*, Prog Polym Sci, 53:169-206 (2016).
94. Woodings C., *Regenerated Cellulose Fibres*, CRC Press LLC: Boca Raton U, editor. 2001
95. Boerstoel H., Maatman H., Westerink J.B., Koenders B.M., *Liquid crystalline solutions of cellulose in phosphoric acid*, Polymer 2001;42:7371-7379(2001)
96. Wang S.R., Guo X.J., Liang T., Zhou Y., Luo Z.Y., *Mechanism research on cellulose pyrolysis by py-GC/MS and subsequent density functional theory studies*, Bioresour Technol, 104:722-728 (2012).
97. Arai K., Shikata T., *Hydration/dehydration behavior of cellulose ethers in aqueous solution*, Macromolecules, 50:5920-5928 (2017)
98. Song Y.B., Sun Y.X., Zhang X.Z., Zhou J.P., Zhang L.N., *Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers*, Biomacromolecules,9:2259-64 (2008).
99. Wang H., Gurau G., Rogers R.D., *Ionic liquid processing of cellulose*. Chem Soc Rev, 41:1519-1537 (2012)
100. Eyley S, Thielemans W., *Surface modification of cellulose nanocrystals*, Nanoscale, 6:7764 (2014)

101. Kim G.Y., Lee H.D., Kim Y.H., *Preparation and thermoresponsive properties of 2-hydroxy-3-butoxypropyl hydroxyethyl cellulose and its hydrogel crosslinked with epichlorohydrin*, *Polymer-Korea*, 44:495-504 (2020)
102. Turbak A.F., Hammer R.B., Davies R.E., Hergert H.L., *Cellulose solvents*, *Chemtech*, 10:51-7(1980).
103. Cai J., Kimura S., Wada M., Kuga S., *Nanoporous cellulose as metal nanoparticles support*, *Biomacromolecules*, 10:87-94 (2009)
104. Isogai A., Atalla R.H., *Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions*, *Cellulose*, 5:309-19(1998).
105. Kamide K., Okajima K., Matsui T., Kowsaka K., *Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration I_r and $C-13$ Nmr*, *Polym J*, 16:857-66(1984)
106. Patwardhan P.R., Satrio J.A., Brown R.C., Shanks B.H., *Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose*. *Bioresour Technol*, 101: 4646-55 (2010)
107. Zhou J., Zhang L., *Solubility of cellulose in NaOH/urea aqueous solution*. *Polym J*, 32:866-70 (2000).
108. Isogai A., Ishizu A., Nakano J., *Dissolution mechanism of cellulose in SO_2 -amine-dimethylsulfoxide*, *J Appl Polym Sci* 1987;33:1283
109. Cuculo J.A., Smith C.B., Sangwatanaroj U., Stejskal E.O., Sankar S.S., *A study on the mechanism of dissolution of the cellulose/ NH_3 / NH_4SCN system.1*, *J Polym Sci Pol Chem*, 32:229-39 (1994)
110. Frey M.W., Chan H., Carranco K., *Rheology of cellulose/ $KSCN$ /ethylenediamine solutions and coagulation into filaments and films*, *J Polym Sci Polym Phys* 43:2013-22 (2005)
111. Hattori K., Abe E., Yoshida T., Cuculo J.A., *New solvents for cellulose. II. Ethylenediamine/thiocyanate salt system*, *Polymer Journal*, 36:123-130 (2004)
112. Hattori K., Cuculo J.A., Hudson S.M., *New solvents for cellulose: Hydrazine/thiocyanate salt system*, *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 40:601-611(2000)
113. Pinkert A., Marsh K.N., Pang S.S., Staiger M.P., *Ionic liquids and their interaction with cellulose*, *Chem Rev*, 109:6712-6728(2009)
114. Zhang H., Wu J., Zhang J., He J.S., *1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose*, *Macromolecules*, 38:8272-8277 (2005).
115. Fukaya Y., Hayashi K., Wada M., Ohno H., *Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions*, *Green Chem*, 10:44-6(2008)
116. Fukaya Y., Sugimoto A., Ohno H., *Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar, and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formats*, *Biomacromolecules*;7:3295-7(2006)
117. Sun N., Rahman M., Qin Y., Maxim M.L., Rodriguez H., Rogers R.D., *Complete dissolution and partial delignification of wood in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate*, *Green Chem* ,11:646-55(2009).
118. Klemm D., Heublein B., Fink H.P., Bohn A., *Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material*, *Angew Chem Int Ed Engl*, 44:3358-93 (2005)

119. Phillips D.M., Drummy L.F., Conrady D.G., Fox D.M., Naik R.R., Stone M.O., *Dissolution and regeneration of Bombyx mori Silk fibroin using ionic liquids*, J Am Chem Soc, 126:14350-1 (2004)
120. Krysztof M., Olejnik K., Kulpiński P., Stanisławska A., Khadzhynova S., *Regenerated cellulose from N-methylmorpholine N-oxide solution as a coating agent for paper materials*, Cellulose 25: 3295-3607 (2018)
121. Franks N.E., Varga J.K. US Patent 4, 142,913, assigned to Azkona Inc.
122. Zhang S., Chen C., Duan C., Hu H., Li H., Li J., Liu Y., Ma X., Stavik J., Ni Y., *Regenerated cellulose by the Lyocell process, a brief review of the process and properties*, BioResources 13(2): 4577-4592 (2018)
123. Zimmermann R.L., US Patent 5,216,154, assigned to Texaco Chemical Company
124. Mather R. R., Wardman R. H., *The chemistry of textile fibers*, The Royal Society of Chemistry (2011)
125. Chanzy H., Navrot S., Peguy A., Smith P., Chevailer J., *Phase behavior of the quasiternary system N-methylmorpholine-N-oxide, water, and cellulose*, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 20:1909-24(1982)
126. Chanzy H., Noe P., Paillet M., Smith P., *Swelling and dissolution of cellulose in amine oxide/water system*, J. Appl Polym Sci - Appl Polym Sym 37:239-59(1983)
127. Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J., *Structure formation of regenerated cellulose materials from MNNO- solution*, Prog. Polym. Sci., 26:1473-1524 (2001)
128. Andrew G. W., *The viscose process*, C. Woodings (Ed.), Regenerated cellulose fibres. Cambridge, England: Woodhead Publishing Limited. pp. 37-61 (2001)
129. Batchelor W. J., Martinez D. M., Kerekes R. J., Ouellet D., *Forces on fibres in low consistency refining: shear force*, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 23(1): 40-45 (1997b)
130. Röder T., Moosbauer J., Kliba G., Schlader S., Zuckerstätter G., Sixta H., *Comparative characterisation of man-made regenerated cellulose fibres*, Lenzinger Berichte, 87:98-105, (2009)
131. Lipp-Symonowicz B., *Sztuczne włókna celulozowe nowej generacji: ich struktura i właściwości*, Przegląd włókienniczy + Technik Włókienniczy, 12:3-8, (2002)[825]
132. Lewandowski S., *Wyznaczanie właściwości fizycznych włókien przy użyciu zestawu aparaturowego USTER AFIS*, Przegląd Włókienniczy - Włókno, Odzież, Skóra, 4:21-24(2006)
133. Adusumali R.B., Reifferscheid M., Weber H., Roeder T., Sixta H., Gindl W., *Mechanical properties of regenerated cellulose fibres for composites*, Macromolecular Symposia, 244(1): 119-125 (2006)
134. Esmaeili N., Bakare F.O., Skrifvars M., Afshar S.J., Åkesson D., *Mechanical properties of bio-based thermoset composites made from lactic acid, glycerol and viscose fibers*, Cellulose, 22:603-613 (2015)
135. Ranganathan N., Oksman K., Nayak S.K., Sain M., *Regenerated cellulose fibers as impact modifier in long jute fiber reinforced polypropylene composites: effect on mechanical properties, morphology, and fiber breakage*, Journal of Applied Polymer Science, 132(3), (2015).

136. Xiwen W., Jian H., Jin L., *Preparation ultra-fine fibrillated Lyocell fiber and its application in battery separator*, Int. J. Electrochem. Sci., 6: 4999 - 5004 (2011)
137. Long J., Tang M., Liang Y., Hu J., *Preparation of fibrillated cellulose nanofiber from Lyocell fiber and its application in air filtration*, Materials (Basel), 11(8): 1313(2018).
138. Hirn U., Schennach R., *Comprehensive analysis of individual pulp fiber bonds quantifies the mechanisms of fiber bonding in paper*, Scientific Reports, 5:10503, p. 1-7(2015). DOI: 10.1038/srep10503
139. Schmied F. J., Teichert C., Kappel L., Hirn U., Bauer W., Schennach R., *What holds paper together: Nanometre scale exploration of bonding between paper fibres*, Scientific Reports, 3:2432, p. 1-5. DOI: 10.1038/srep02432 (2013)
140. Hubbe M., *Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents-A review*, BioResources 1: 281-318 (2006)
141. McKenzie A. W., *The structure and properties of paper. Part XXI: The diffusion theory of adhesion applied to interfiber bonding*, Appita, 37(7): 580-583 (1984).
142. Pelton R., *A model of the external surface of wood pulp fibers*, Nordic Pulp and Paper Res. J., 8(1): 113-119 (1993).
143. Olejnik K., *Proces mielenia w mikrofotografii*, Przegląd Papierniczy, 62(9): 530-534 (2006)
144. Erdman A., Kulpiński P., Olejnik K., *Application of nanocomposite cellulose fibers with luminescent properties to paper functionalization*, Cellulose, 23(3): 2087-2097 (2016). DOI: 10.1007/s10570-016-0943-9).
145. Olejnik, K., *Badania efektywności procesu mielenia papierniczych mas włóknistych*. Praca doktorska, Łódź, 2002 r.
146. Erdman A., Grzyb T., Kulpiński P., Lazarek J., Lis S., Olejnik K., Reczulski M., Szczepaniak P.S., Wysocka-Robak A., *Estimation of Fibre Orientation in Paper Products by an Image Analysis On-line System*, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 24, 2(116): 107-112 (2016). DOI: 10.5604/12303666.1191435
147. Olejnik K., Bogucka M., Ossowska A., *Wpływ wybranych czynników technologicznych na miękkość bibułek tissue*, Przegląd Papierniczy, 70(10): 629-633 (2014)
148. Olejnik K., Lipczyk M., Stanisławska A., *Wpływ wybranych czynników technologicznych na statyczny współczynnik tarcia papieru*, Przegląd Papierniczy, 72 (4): 237-242 DOI: 10.15199/54.2016.4.2 (2016)
149. Batchelor W. J., Martinez D. M., Kerekes R. J., Ouellet D., *Forces on fibres in low consistency refining: normal force*, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 23(1): 11-18 (1997a)
150. Ebeling K., Hietanen S., *Fundamental aspects of the refining process*, Paperi ja Puu - Paper and Timber, 72(2): 158-170 (1990).
151. Gallay, W., *Some aspects of the theory of the beating process. "Fundamentals of Papermaking"*, Transactions of the 1st Fundamental Research Symposium, Cambridge (F. Bolam ed.), September, Volume I, p. 229-240 ISBN: 0-9541126 1 X (1957)

152. Page D. H., *Beating of chemical pulps - the action and the effects*, "Fundamentals of Papermaking", Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium, Cambridge, (C.F. Baker and V. W. Punton, eds.). Vol. I, p. 1-16. ISBN: 0-9541126-9-5 (1989)
153. Smook, G. A., *Handbook for Pulp & Paper Technologists, Seconded.* Angus Wilde Publications (1992)
154. Holik, H. ed. (2006). Handbook of Paper and Board (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.)
155. John M.J., Francis B., Varughese K.T., Thomas S., *Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites*, Composites: Part A - Applied Science and Manufacturing, 39: 352-363(2008).
156. Magurno A., *Vegetable fibres in automotive interior components*. Die Angew Makromol Chem, 272: 99-107 (1999)
157. Gianluca C., Cristaldi G., Recca G., Latteri A., *Composites based on natural fibre fabrics*, Woven Fabric Engineering, InTech (2010)
158. Rani S., Jamal Z., *Recycling of textiles waste for environmental protection*, International journal of home science, 4(1):164-168 (2018)
159. Scheirs J., *Polymer recycling, science, technology and applications*. Wiley, New York (1998)
160. Wang Y., *Fiber and textile waste utilization*, Waste Biomass Valor, 1:135-143 (2010)
161. Wang, Y. (ed.): *Recycling in Textiles*. Woodhead Publishing, Cambridge (2006)
162. Peña-Pichardo P., Martínez-Barrera G., Martínez-López M., Ureña-Núñez F., Laredo dos Reis J.M., *Recovery of cotton fibers from waste Blue-Jeans and its use in polyester concrete*, Construction and Building Materials 177: 409-416 (2018)
163. Hong K. H., Gang Sun G.,. *Photohydrolysis of cotton cellulose for producing bioethanol*, Journal of Applied Polymer Science, 129: 3782–3786(2013)
164. Jeihanipour A., Taherzadeh M. J., *Ethanol production from cotton-based waste textiles*, Bioresource Technology, 100: 1007-1010 (2009)
165. Sun X., Lu C., Liu Y., Zhang W., Zhang X., *Melt-processed poly(vinyl alcohol) composites filled with microcrystalline cellulose from waste cotton fabrics*, Carbohydrate Polymers, 101: 642-649 (2014).
166. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/society/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographic>, dostęp 18.04.2022 r.
167. <https://encyklopedia.pwn.pl/haslo/kompozyt;3924636.html>, dostęp 27.04.2022)
168. Instrukcja analizatora jakości IAS-1000 (producent: Quality Engineering Associates Inc - QEA)
169. Biganska O., Navard P., Bédoué O., *CRystallisation of cellulose/N-methylmorpholine-Noxide hydrate solutions*, Polymer 43(23): 6139-6145(2002)
170. Rosenau T., Potthast A., Sixta H., Kosma P., *The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose(lyocell process)*, Progress in Polymer Science, 26(9):1763-1837 (2001)

171. Page D. H., Beating of Chemical Pulps - the Action and the Effects, Fundamentals of Papermaking, Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium, Cambridge, 1989, (C.F. Baker and V. W. Punton, eds.), Vol. I: 1-16, ISBN: 0-9541126-9-5(1989)
172. Steenberg, B., Beating and the mechanical properties of paper, Fundamentals of Papermaking Fibres, Transactions of the 1st Fundamental Research Symposium, Cambridge (F. Bolam ed.), September, Volume I: 229-240, ISBN: 0-9541126 1 X(1957)
173. Abitz P., Luner P., The effect of refining on wet fiber flexibility and its relationship to sheet properties, Fundamentals of Papermaking, Transactions of the 9th Fundamental Research Symposium held at Cambridge: September 1989, Volume I: p. 67 (1989)
174. Kangas H., Pöhler T., Heikkurinen A., Kleen M., Development of the Mechanical Pulp Fibre Surface as a Function of Refining Energy, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 30(11), No. 1: 298-306 (2004)
175. Lanson S., Karademir A., Sampson W., Specific contact area and the tensile strength of paper, Appita Journal, 59(4): 297 (2006)
176. van der Lubbe, S. C. C., Guerra, C. F. (2019). The Nature of Hydrogen Bonds: A Delineation of the Role of Different Energy Components on Hydrogen Bond Strengths and Lengths. Chemistry An Asian Journal. 14(16), 2019 p. 2760-2769
<https://doi.org/10.1002/asia.201900717>

SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Klasyfikacja biopolimerów na podstawie ich pochodzenia [20]	14
Rys. 2. Podział kompozytów [20]	15
Rys. 3. Rodzaje wzmocnień kompozytów [22]	15
Rys. 4. Klasyfikacja włókien [29]	17
Rys. 5. Podział włókien celulozowych w zależności od miejsca ich pozyskiwania w roślinie [38]	18
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie struktury mikrofibryli z obszarami krystalicznymi (uporządkowanymi) i amorficznymi (nieuporządkowanymi)	20
Rys. 7. Struktura włókna pochodzenia naturalnego	21
Rys. 8. Schematyczny obraz fragmentu ściany komórkowej włókna roślinnego [51]	22
Rys. 9. Struktura włókien naturalnych [52]	22
Rys. 10. Budowa chemiczna poszczególnych ścianek komórkowych włókna	23
Rys. 11. Struktura oraz skład chemiczny typowego włókna (A, C) oraz włókna posiadającego silnie spęczniałą warstwę ścianki komórkowej (B,D) [59]	24
Rys. 12. Cząsteczka celulozy (wygenerowana w programie Avogadro: https://avogadro.cc)	25
Rys. 13. Struktura celulozy	26
Rys. 14. Wzajemna korelacja odmian polimorficznych celulozy	27
Rys. 15. Anizotropia cząsteczki celulozy, która pozwala wytłumaczyć jej właściwości amfifilowe [85]	28
Rys. 16. Podział rozpuszczalników celulozy [89]	29
Rys. 17. nierozpuszczone obszary celulozy w wodnym roztworze NaOH [89].	33
Rys. 18. Schemat blokowy procesu otrzymywania włókien Lyocell [122]	34
Rys. 19. Otrzymywanie N-tlenku N-metylomorfoliny z N-metylomorfoliny	35
Rys. 20. Diagram fazowy układu woda-NMMO-celuloza [125,126]	36
Rys. 21. Mechanizm rozpuszczania celulozy w NMMO wraz z mechanizmem zrywania wiązań wodorowych [89]	36
Rys. 22. Mechanizm rozpuszczania celulozy [122]	37
Rys. 23. Schemat procesu otrzymywania włókien wiskozowych [129]	38
Rys. 24. A, B, C Przykłady włókien wiskozowych [130]	39
Rys. 25. Przykład włókna typu Lyocell	40
Rys. 26. Widok włókna Lyocell A - niesfibrylowanego, B - sfibrylowanego w trakcie procesu mielenia w młynku PFI. Obraz w świetle spolaryzowanym, powiększenie 100x	41
Rys. 27. Ilustracja koncepcji mechanizmu tworzenia wiązań drogą wzajemnej dyfuzji cząsteczek celulozy w obszarze bezpośredniego kontaktu między dwoma włóknami celulozowymi [141, 142]	42
Rys. 28. Struktura kompozytu utworzonego z roślinnych włókien celulozowych i włókien Lyocell. Widoczne wzajemne splecenie się włókien (źródło: badania własne)	43
Rys. 29. Powierzchnia papieru. Przykład fibryl łączących włókno celulozowe z otaczającym je materiałem [143]	43
Rys. 30. Mechanizm działania sił kapilarnych w tworzeniu wiązania między włóknami celulozowymi [Opracowanie własne na podstawie źródła 138]	44
Rys. 31. Struktura papieru uformowana z a) włókien sztywnych b) włókien uplastycznionych. Żółte linie reprezentują powierzchnie wzajemnego kontaktu między włóknami [145]	45
Rys. 32. Przykładowe struktury dwóch, różnych rodzajów papieru: A - fluting, B - papier workowy [52]	47
Rys. 33. Struktura chemiczna amylozy	52
Rys. 34. Struktura chemiczna amylopektyny	53
Rys. 35. Wykorzystanie włókien pochodzenia naturalnego w przemyśle motoryzacyjnym [157]	56
Rys. 36. Wykorzystanie włókien naturalnych w kompozytach [157]	56
Rys. 37. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien bawełnianych wykorzystywanych w niniejszych badaniach	61
Rys. 38. A, B, C, D - zdjęcia włókien bawełnianych wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 125x)	61
Rys. 39. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien kokosowych wykorzystywanych w niniejszych badaniach	62
Rys. 40. A, B, C, D - zdjęcia włókien kokosu wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 100x)	63
Rys. 41. Ogólne zdjęcie odpadowych włókien poliestrowych wykorzystywanych w niniejszych badaniach	63
Rys. 42. A, B, C, D - zdjęcia włókien poliestru wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 125x)	64

Rys. 43. A, B - włókna Lyocell (1,7 dtex), C - włókno Lyocell w porównaniu do naturalnego włókna celulozowego, sosnowego. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu optycznego (pow. 250x).....	65
Rys. 44. Widok urządzenia powlekającego „Control Coater” używanego podczas badań	67
Rys. 45. Metodyka wytwarzania i badań powłok celulozowych na materiałach papierowych	68
Rys. 46. Profil linii i badane parametry linii: A – szerokość, B – rozmycie [168]	73
Rys. 47. Przykład profilu linii bez rozmycia [Badania własne].....	73
Rys. 48. Zasada pomiaru strzępiastości [168]	73
Rys. 49. Test Gwiazda Siemens'a	75
Rys. 50. Zmiany lepkości roztworu zawierającego 3% celulozy bukowej rozpuszczonej w N-tlenku N-metylomorfolinie	78
Rys. 51. Zmiany lepkości roztworu zawierającego 3% celulozy bukowej rozpuszczonej w N-tlenku N-metylomorfolinie w czasie.	79
Rys. 52. Zależność wartości gęstości pozornej od czasu wymywania	81
Rys. 53. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od czasu wymywania.....	82
Rys. 54. Zależność wartości szorstkości powierzchni od czasu wymywania	83
Rys. 55. Zależność wartości wskaźnika zerwania od czasu wymywania	84
Rys. 56. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od czasu wymywania	85
Rys. 57. Zależność wartości rozciągliwości od czasu wymywania	86
Rys. 58. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od czasu wymywania.....	87
Rys. 59. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od czasu wymywania.....	88
Rys. 60. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A - papieru nie powlekanego; B - papieru powlekanego bez wygrzewania powłoki; C - papier powlekany, wygrzewany przez czas 10 min; D - papier powlekany wygrzewany przez 40 min.....	90
Rys. 61. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla przekroju poprzecznego papieru z naniesioną powłoką: A - papieru powlekanego bez wygrzewania powłoki; B - papieru powlekanego i wygrzewanego przez 40 min	91
Rys. 62. Zależność wartości gęstości pozornej od czasu wygrzewania powłoki celulozowej	92
Rys. 63. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od czasu wygrzewania powłoki celulozowej.....	93
Rys. 64. Zależność wartości szorstkości powierzchni od czasu wygrzewania powłoki celulozowej.....	95
Rys. 65. Zależność wartości wskaźnika zerwania od czasu wygrzewania powłoki celulozowej	96
Rys. 66. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od czasu wygrzewania powłoki celulozowej	97
Rys. 67. Zależność wartości rozciągliwość od czasu wygrzewania powłoki celulozowej.....	99
Rys. 68. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od czasu wygrzewania powłoki celulozowej.....	100
Rys. 69. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od czasu wygrzewania powłoki celulozowej.....	101
Rys. 70. Zdjęcie przedstawiające zdolności hydrofobowe A - papieru, B - papieru z naniesioną powłoką z regenerowanej celulozy	102
Rys. 71. Zależność wartości wielkości kąta zwilżania od czasu przebywania kropli na powierzchni dla kompozytów włóknistych z powłokami celulozowymi utrwalonymi różnymi metodami	103
Rys. 72. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A, B - papieru, na który została naniesiona jedna powłoka; C, D - papieru, na który zostały naniesione dwie powłoki z zastosowaniem procesu wygrzewania między powlekaniami.....	105
Rys. 73. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości naniesionych powłok	107
Rys. 74. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości naniesionych powłok.....	108
Rys. 75. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości naniesionych powłok	109
Rys. 76. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości naniesionych powłok	110
Rys. 77. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości naniesionych powłok	111
Rys. 78. Zależność wartości rozciągliwości od ilości naniesionych powłok.....	112
Rys. 79. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości naniesionych powłok.....	113
Rys. 80. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości naniesionych powłok.....	114
Rys. 81. Zależność wartości gęstości pozornej od zastosowanego wariantu powlekania.....	116
Rys. 82. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od zastosowanego wariantu powlekania.....	117
Rys. 83. Zależność wartości szorstkości powierzchni od zastosowanego wariantu powlekania	118

Rys. 84. Zależność wartości wskaźnika zerwania od zastosowanego wariantu powlekania	119
Rys. 85. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od zastosowanego wariantu powlekania	121
Rys. 86. Zależność wartości rozciągliwości od zastosowanego wariantu powlekania	122
Rys. 87. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od zastosowanych wariantów powlekania	123
Rys. 88. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od zastosowanych wariantów powlekania	124
Rys. 89. Zdjęcia wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla: A-papieru powlekanego z zastosowaniem standardowego pręta Mayera nr 3; B-papieru powlekanego standardowym prętem Mayera nr 5	125
Rys. 90. Zdjęcie wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego dla papieru powlekanego standardowym prętem Mayera nr 5	126
Rys. 91. Zależność wartości gęstości pozornej od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	127
Rys. 92. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	128
Rys. 93. Zależność wartości szorstkości powierzchni od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	129
Rys. 94. Zależność wartości wskaźnika zerwania od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	130
Rys. 95. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	131
Rys. 96. Zależność wartości rozciągliwości od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	132
Rys. 97. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem zastosowanego pręta Mayera	133
Rys. 98. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od grubości naniesionej powłoki uwarunkowanej rodzajem pręta Mayera	134
Rys. 99. Parametry jakościowe (<i>W</i> -szerokość, <i>R</i> -strzępiastość, <i>B</i> -rozmycie) nadruku linii (0,25 pt) pozytywowej	138
Rys. 100. Parametry jakościowe (<i>W</i> -szerokość, <i>R</i> -strzępiastość, <i>B</i> -rozmycie) nadruku linii (0,5 pt.) pozytywowej	139
Rys. 101. Gęstość optyczna nadruku (<i>D</i>) apli	142
Rys. 102. Zadrukowane próbki papieru z powłokami dla stężeń celulozy 4, 2 i 0%	143
Rys. 103. Zależność wartości gęstości pozornej od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	145
Rys. 104. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	146
Rys. 105. Zależność wartości szorstkości powierzchni od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	148
Rys. 106. Zależność wartości wskaźnika zerwania od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	149
Rys. 107. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	150
Rys. 108. Zależność wartości rozciągliwości od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	151
Rys. 109. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	152
Rys. 110. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od stopnia zmielenia masy dla papierów niepowlekanych i powlekanych	154
Rys. 111. Porównanie powierzchni papieru wykonanego z niemielonej masy OCC A- bez powłoki, B- z powłoką z celulozy regenerowanej z roztworu NMMO.	157
Rys. 112. Zależność wartości gęstości pozornej próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy.	158
Rys. 113. Zależność wartości przepuszczalności powietrza próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy.	159

Rys. 114. Zależność wartości szorstkości powierzchni próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	160
Rys. 115. Zależność wartości wskaźnika zerwania papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	161
Rys. 116. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	162
Rys. 117. Zależność wartości rozciągliwości papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	163
Rys. 118. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	164
Rys. 119. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego roztworami regenerowanej celulozy	165
Rys. 120. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	167
Rys. 121. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	168
Rys. 122. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	170
Rys. 123. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	171
Rys. 124. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	172
Rys. 125. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	173
Rys. 126. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	175
Rys. 127. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien kokosowych dla różnych wariantów kompozytów	176
Rys. 128. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	177
Rys. 129. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów (powlekanych i niepowlekanych)	178
Rys. 130. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	179
Rys. 131. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	180
Rys. 132. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	181
Rys. 133. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	182
Rys. 134. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	183
Rys. 135. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien bawełnianych dla różnych wariantów kompozytów	184
Rys. 136. Zależność wartości gęstości pozornej od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	186
Rys. 137. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	187
Rys. 138. Zależność wartości szorstkości powierzchni od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	188
Rys. 139. Zależność wartości wskaźnika zerwania od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	189

Rys. 140. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	190
Rys. 141. Zależność wartości rozciągliwości od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	191
Rys. 142. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	192
Rys. 143. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od ilości dodatku włókien poliestrowych dla różnych wariantów kompozytów	193
Rys. 144. Przykłady fibrylacji zewnętrznej podczas procesu mielenia włókien Lyocell w środowisku wodnym (powiększenie 225x).....	195
Rys. 145. Zależność wartości gęstości pozornej wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	196
Rys. 146. Zależność wartości przepuszczalności powietrza wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	197
Rys. 147. Zależność wartości szorstkości powierzchni wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	198
Rys. 148. Zależność wartości wskaźnika zerwania wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	199
Rys. 149. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	200
Rys. 150. Zależność wartości rozciągliwości wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	201
Rys. 151. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell.....	202
Rys. 152. Zależność wartości wskaźnika odporności na przepuklenie wykonanych próbek kompozytu włóknistego od ilości dodatku włókien Lyocell dla różnych wariantów kompozytów	203
Rys. 153. Zależność wartości gęstości pozornej od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych.	205
Rys. 154. Zależność wartości przepuszczalności powietrza od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych.	206
Rys. 155. Zależność wartości szorstkości powierzchni od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych	207
Rys. 156. Zależność wartości wskaźnika zerwania od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych	208
Rys. 157. Zależność wartości liczby podwójnych zgięć od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych	209
Rys. 158. Zależność wartości rozciągliwości od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych.....	210
Rys. 159. Zależność wartości wskaźnika oporu przedarcia od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych	211
Rys. 160. Zależność wartości wskaźnika przepuklenia od różnych wariantów kompozytów zawierających włókna Lyocell i papierów niemielonych i mielonych	212

SPIS TABEL

Tabela 1. Przykładowa klasyfikacja materiałów kompozytowych [10].....	12
Tabela 2. Normy ISO określające definicje bioproduktów, biodegradowalność oraz kompostowalność [17, 18, 19]	14
Tabela 3. Skład wybranych włókien pochodzenia roślinnego [29].....	18
Tabela 4. Przykładowe właściwości wybranych rodzajów roślinnych włókien celulozowych i włókna szklanego. .	19
Tabela 5. Rozpuszczalniki pośrednie celulozy	29
Tabela 6. Główne pochodne celulozy i ich charakterystyka [97, 98, 99, 100, 101]	30
Tabela 7. Właściwości włókien wiskozowych w porównaniu z włóknami bawełny oraz Lyocell [131,132]	39
Tabela 8. Podstawowe efekty mielenia	50
Tabela 9. Warunki kleikowania różnych rodzajów skrobi [154]	54
Tabela 10. Zestawienie uzyskiwanych grubości powłok w odniesieniu do rodzaju pręta Mayera	69
Tabela 11. Zestawienie wartości średnich lepkości w zależności od temperatury 3% roztworu celulozy bukowej w N-tlenku N-metylomorfoliny.	78
Tabela 12. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych czasów wymywania.....	81
Tabela 13. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych czasów wymywania.....	82
Tabela 14. Zestawienie wyników pomiarów szorstkość powierzchni dla różnych czasów wymywania	83
Tabela 15. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych czasów wymywania.....	84
Tabela 16. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć od czasu wymywania	85
Tabela 17. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości od czasu wymywania.....	86
Tabela 18. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia od czasu wymywania	87
Tabela 19. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia od czasu wymywania	88
Tabela 20. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	92
Tabela 21. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalność powietrza dla zmiennych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	93
Tabela 22. Zestawienie wyników pomiarów szorstkość powierzchni dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	94
Tabela 23. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych czasów wygrzewania	96
Tabela 24. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	97
Tabela 25. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	98
Tabela 26. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	100
Tabela 27. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych czasów wygrzewania powłoki celulozowej	101
Tabela 28. Wartość kąta zwilżania dla papierów niepowlekanych, powlekanych bez wygrzewania oraz wygrzewanych w czasie 10 i 40 min.....	103
Tabela 29. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnej ilości powłok	106
Tabela 30. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnej ilości powłok	108
Tabela 31. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnej liczby powłok	109
Tabela 32. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnej ilości powłok	110
Tabela 33. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnej ilości powłok.....	111
Tabela 34. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnej ilości powłok.....	112
Tabela 35. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnej ilości powłok	113
Tabela 36. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnej ilości powłok.....	114
Tabela 37. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych wariantów powlekania	116
Tabela 38. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych wariantów powlekania ...	117
Tabela 39. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych wariantów powlekania.....	118
Tabela 40. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych wariantów powlekania	119

Tabela 41. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych wariantów powlekania	120
Tabela 42. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych wariantów powlekania	121
Tabela 43. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych wariantów powlekania...	122
Tabela 44. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych wariantów powlekania.....	123
Tabela 45. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych prętów	127
Tabela 46. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych prętów	128
Tabela 47. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych prętów	129
Tabela 48. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych prętów	130
Tabela 49. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych prętów.....	131
Tabela 50. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych prętów.....	132
Tabela 51. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych prętów	133
Tabela 52. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych prętów.....	134
Tabela 53. Zbiorcze wyniki otrzymane dla różnego rodzaju mas celulozowych wykorzystywanych do otrzymywania roztworów powlekających wraz z ich różnymi wariantami stężenia	136
Tabela 54. Parametry jakościowe (<i>W</i> -szerokość, <i>R</i> -strzępiastość, <i>B</i> -rozmycie) nadruku linii pozytywowych ...	137
Tabela 55. Widok badanych linii pozytywowych i negatywowych (0,25 pt.)	139
Tabela 56. Widok badanych linii pozytywowych i negatywowych (0,5pt.)	140
Tabela 57. Gęstość optyczna (<i>D</i>) nadruku apli	141
Tabela 58. Rozdzielczość (określana na podstawie Gwiazdy Simensa).....	142
Tabela 59. Szorstkość (<i>IGT</i>)	142
Tabela 60. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnego stopnia zmielenia masy	145
Tabela 61. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnego stopnia zmielenia masy	146
Tabela 62. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnego stopnia zmielenia masy	147
Tabela 63. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnego stopnia zmielenia masy	148
Tabela 64. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnego stopnia zmielenia masy	150
Tabela 65. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnego stopnia zmielenia masy	151
Tabela 66. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnego stopnia zmielenia masy.	152
Tabela 67. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika odporności na przepuklenie dla różnego stopnia zmielenia masy.....	153
Tabela 68. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	158
Tabela 69. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	159
Tabela 70. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	160
Tabela 71. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	161
Tabela 72. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	162
Tabela 73. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego	163
Tabela 74. Zestawienie wyników pomiarów odporności na przedarcia dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	164
Tabela 75. Zestawienie wyników pomiarów odporności na przepuklenie dla próbek papieru wykonanego z masy niemielonej i mielonej do 35 °SR, niepowlekanego i powlekanego.....	165
Tabela 76. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	167
Tabela 77. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	168
Tabela 78. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	169
Tabela 79. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	171

Tabela 80. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	172
Tabela 81. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości zgięć dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	173
Tabela 82. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	174
Tabela 83. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna kokosowe	175
Tabela 84. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna bawełny	177
Tabela 85. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna bawełny	178
Tabela 86. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna bawełny	179
Tabela 87. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna bawełny	180
Tabela 88. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna bawełny	181
Tabela 89. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów zawierających włókna bawełny....	182
Tabela 90. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna bawełny	183
Tabela 91. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna bawełny	184
Tabela 92. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	185
Tabela 93. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	186
Tabela 94. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	188
Tabela 95. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	189
Tabela 96. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	190
Tabela 97. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	191
Tabela 98. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	192
Tabela 99. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów zawierających włókna poliestrowe	193
Tabela 100. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	196
Tabela 101. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	197
Tabela 102. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	198
Tabela 103. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	199
Tabela 104. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	200
Tabela 105. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	201
Tabela 106. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	202
Tabela 107. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla kompozytów z różną ilością dodatku włókien Lyocell.....	203

<i>Tabela 108. Zestawienie wyników pomiarów gęstości pozornej dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>205</i>
<i>Tabela 109. Zestawienie wyników pomiarów przepuszczalności powietrza dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>206</i>
<i>Tabela 110. Zestawienie wyników pomiarów szorstkości powierzchni dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>207</i>
<i>Tabela 111. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika zerwania dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>208</i>
<i>Tabela 112. Zestawienie wyników pomiarów liczby podwójnych zgięć dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>209</i>
<i>Tabela 113. Zestawienie wyników pomiarów rozciągliwości dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>210</i>
<i>Tabela 114. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika oporu przedarcia dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>211</i>
<i>Tabela 115. Zestawienie wyników pomiarów wskaźnika przepuklenia dla różnych wariantów kompozytów z dodatkiem włókien Lyocell.....</i>	<i>212</i>

OSIĄGNIĘCIA NAUKOWE AUTORKI

Publikacje:

1. Krysztof M., Olejnik K., Kulpiński P., Stanisławska A., Khadzhyanova S., **Regenerated cellulose from N-methylmorpholine N-oxide solutions as a coating agent for paper materials**, Cellulose 25: 3295-3607 (2018) IF: 3,417, 45 pkt. MNiSzW
2. Krysztof M., Olejnik K., Kulpiński P., **Poprawa właściwości mechanicznych papierów makulaturowych metodą powlekania roztworami celulozy regenerowanej z roztworów NMMO**, Przegląd Papierniczy 75: 127-131 (2019)
3. Krysztof M., Olejnik K., Kulpiński P., Erdman A., Sąsiadek E., **A comparative study of the effect of cellulose-based deep coating and pulp refining on the structural and mechanical properties of paper**, BioResources 16(3): 5376-5389 (2021), IF: 1,614, 100 pkt. MEiN

Patenty:

1. Olejnik K., Kulpiński P., Krysztof M., Erdman A., **Sposób poprawy właściwości wytrzymałościowych papieru**, P. 416160 (17.02.2016)

Referaty na konferencjach:

1. Olejnik K., Pełczyński P., Bogucka M., **Krysztof M.**, *Measurement of the dynamics of liquid penetration in paper*, XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna i Wystawa INPAP 2015, 23 - 25.09.2015, Gniew
2. **Krysztof M.**, Olejnik K., Kulpiński P., *Właściwości papierów powlekanych roztworami celuloz*, XIX Międzynarodowa Konferencja i Wystawa Papiernicza PROGRESS'17 „Postęp i Zrównoważony Rozwój”, 18-20.09.2017, Łódź
3. Olejnik K., Kulpiński P., **Krysztof M.**, Erdman A., *Modified cellulose fibers for papermaking applications*, TAPPI Progress in Paper Physics Seminar, 24-27.09.2018, Łódź