

Površinska hidrofobizacija ručno pravljenog papira

ALEKSANDAR D. MARINKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MILENA D. MILOŠEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd

MARIJA M. VUKSANOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za nuklearne nauke „Vinča“,

Laboratorija za hemijsku dinamiku i

permanentno obrazovanje, Beograd

RADMILA M. JANČIĆ HEINEMANN, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

MILICA S. MATIJAŠEVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

VUK V. RADMILOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

PREDRAG M. ŽIVKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Stručni rad

UDC: 676.026.22

676.2:66.022.34

DOI: 10.5937/tehnika2402135M

U ovom radu su predstavljene mogućnosti povećanja hidrofobnosti površine papira nanošenjem slojeva hidrofobnog materijala na njegovu površinu. Ispitane su dve različite tehnike nanošenja stearinske kiseline, šelaka i cink-hidroksida na površinu papira. Hidrofobnost je ispitana modifikovanom metodom po Kobu, merenjem ugla kvašenja i vremena zadržavanja kapi. Prisustvo sredstava za hidrofobizaciju potvrđeno je FTIR spektroskopijom. Utvrđeno je da se, primenjenim metodama nanošenja, mnogo bolji rezultati dobijaju sa stearinskom kiselinom nego sa šelakom.

Ključne reči: sekundarna vlakna, hidrofobizacija, stearinska kiselina, šelak, cink (II)-hidroksid

1. UVOD

Celuloza predstavlja najzastupljeniji prirodni i obnovljivi polimer na Zemlji koji je privukao pažnju kako industrijske, tako i naučne zajednice. Prerađivana je u proizvode kao što su papir i karton, tekstil, folije, farmaceutska jedinjenja i dr. Dalji razvoj i efektivno korišćenje ovog resursa biće održivi zbog njene dostupnosti, biokompatibilnosti, biorazgradivosti, niske cene i ekološke prihvatljivosti [1].

Procenjuje se da se godišnje generiše 400 miliona tona otpadnog papira, od čega se određeni deo prikupi i iskoristi za ponovnu izradu papira i kartona, ali loši-

jeg kvaliteta od polaznog papira, a ostatak se odlaže na deponije ili se spaljuje što negativno utiče na životnu sredinu. Recikliranje starog papira u listove papira i kartona predstavlja izazov zbog skraćivanja celuloznih vlakana, što dovodi do pogoršanja svojstva svake sledeće generacije izrađenog papira [2].

Radi obezbeđenja održivosti principa cirkularne ekonomije u vezi sa recikliranim papirom i kartonom, potrebno je pronaći rešenja za problem pogoršanja makroskopskih svojstava vlakana nakon višestruke reciklaže. U praksi se sekundarnim vlaknima skoro uvek dodaje određen udeo primarnih vlakana, aditiva za poboljšanje svojstava i/ili mineralnih punilaca, kako bi se ostvarili povoljniji ekonomski i tehnološki efekti, povećala upotrebna vrednost proizvedenog papira ili kartona i smanjio gubitak celulozne sirovine [3].

Zbog svoje višestruke namene, papir, karton i proizvodi od njih se prave tako da imaju različita, često sasvim suprotna svojstva. Tako na primer, higijenski

Adresa autora: Aleksandar Marinković, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Karnegijeva 4

e-mail: marinko@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 06.11.2023.

Rad prihvaćen: 05.04.2024.

papir, treba da poseduje veliku moć upijanja, voluminoznost i mekoću, ali i da ima dovoljno veliku mehaničku otpornost u vlažnom stanju. Ambalažni papiri treba da imaju veliku mehaničku otpornost na razne vrste opterećenja, a u nekim slučajevima i da budu otporni na vlagu. Štamparski papiri treba da budu neprovidni, mehanički dovoljno jaki da izdrže opterećenja u toku štampanja i što manje porozni da ne bi došlo do razlivanja štamparske boje i deformacije štampajućih elemenata na otisku.

Težište ovog rada će biti postavljeno na povećanje hidrofobnosti papira pravljene ručno od recikliranih vlakana i to primenom pretežno prirodnih supstanci – stearinske kiseline (SK) i šelaka. U industrijskim razmerama već odavno se koriste sintetski polimeri (alkilketen-dimer – AKD i anhidrid ćilibarne kiseline – ASA) i prirodna smola kolofonijum [4].

Stearinska ili lojna kiselina je zasićena masna kiselina koja se dobija iz životinjskih i biljnih masti i ulja, ima aktivnu karboksilnu grupu koja može da formira estarsku vezu sa hidroksilnim grupama celuloze i dugačak, nepolaran lanac koji može da doprinese hidrofobizaciji površine. Stearinska kiselina ima nekoliko prednosti kao što su: niska cena, ekološki je prihvatljiva i kompatibilna sa celuloznim vlaknima, a poslednjih godina se koristi kao hidrofobni agens za celulozne proizvode [5, 6]. Stearinska kiselina kao prirodna, univerzalna i jeftina površinski aktivna komponenta se često koristi za poboljšanje hidrofobnih svojstava CaCO_3 , koji se u velikim količinama koristi kao jedan od najpopularnijih mineralnih punilaca za papir [7-9].

Šelak je smola prirodnog porekla, koju proizvode štitne vaši koje se hrane sokovima iz nekih vrsta drveta iz porodice dudova, koja rastu u Indiji i nekim zemljama jugoistočne Azije. Šelak je materijal složenog sastava, čija struktura nije u potpunosti razjašnjena. U osnovi, šelak predstavlja poliestarsku smolu koja se sastoji od hidroksi-masnih kiselina sa dugim lancima, među kojima je najzastupljenija aleuritinska kiselina, koja predstavlja osnovu strukture, a pored nje je prisutno još mnogo jedinjenja, među kojima su najznačajnije ciklične terpenne kiseline. U šelaku se, između brojnih prisutnih karboksilnih i hidroksilnih grupa, formiraju brojne intra- i inter-estarske veze [10]. Šelak se koristi za veliki broj namena, između ostalog kao i sredstvo za površinsku zaštitu i završnu obradu drveta ili za poboljšanje otpornosti na vlagu nekih odevnih predmeta od filca.

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene, za površinsku hidrofobizaciju papira, nekoliko supstanci prirodnog porekla – stearinske kiseline (SK), šelaka i cink-hidroksida, koje su po prirodi hidrofobne i koje se koriste u nekim drugim oblastima, na primer

u industriji tekstila, za smanjenje hidrofilitnosti vlakana [11]. Supstance za obradu površine papira nanosiće se metodama potapanja i raspršivanja, koje će biti analizirane sa stanovišta pogodnosti za primenu i ostvarivanje hidrofobnosti tretirane površine.

Karakterizacija izrađenih i površinski obrađenih listova obaviće se primenom metoda mikroskopije i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR), a učinak načina obrade površine na povećanje hidrofobnosti proceniće se testovima po Kobu (ISO 535), određivanjem kontaktnog ugla i merenjem trajanja zadržavanja kapi.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Plan i uslovi eksperimenta

Eksperiment se sastoji iz sledećih faza:

- Priprema celulozne sirovine za formiranje lista papira;
- Formiranje lista papira na laboratorijskom uređaju za formiranje (blatbildner).
- Karakterizacija lista papira.
- Priprema sredstva za hidrofobizaciju.
- Priprema uređaja za površinsku obradu papira.
- Površinska obrada lista papira.
- Određivanje nanosa/debljine sloja sredstva za hidrofobizaciju.
- Ispitivanje hidrofobnosti neobrađenih i obrađenih listova papira standardnim i modifikovanim metodama.

Svi uzorci su načinjeni i sva ispitivanja sprovedena pri relativnoj vlažnosti vazduha 65-70% i na temperaturi 20-23°C.

2.2. Materijali

Izvor sekundarnih vlakana je bio papir za izradu paklica cigareta. Ovo je papir koji se pretežno sastoji od beljene celuloze, sa sadržajem vlage oko 12% i sadržajem pepela od oko 7% (u odnosu na masu osušene celuloze). Sadržaj vlage određen je prema proceduri u skladu sa ISO 638, a sadržaj pepela prema ISO 1762.

Da bi se poboljšala svojstva papira koji se pravi samo od sekundarnih vlakana, u papirnu masu dodavana je karboksimetil celuloza (CMC) iz komercijalno dostupnog lepka Interfix T (Interhem Company doo).

Cink(II)-hidroksid (Zn(OH)_2) je sintetisan u laboratoriji, polazeći od cink(II)-hlorida (ZnCl_2 , Merck, p.a) i natrijum-hidroksida (Centrohem, p.a). Korišćene su komercijalno dostupna stearinska kiselina (SK) (Tehno-chem) i šelak (Art produkt).

Za rastvaranje SK i šelaka korišćen je apsolutni etanol (Centrohem, p.a).

2.3. Priprema hidroksida, stearinske kiseline, šelaka i karboksimetilceluloze

U reakciji 6,8 g cink-hlorida i 4,0 g natrijum-hidroksida dobijeno je 250 cm³ vodene disperzije cink-hidroksida 0,2 M. Dobijena disperzija je svaki put pre primene u obradi papira podvrgnuta tretmanu u ultrazvučnom kupatilu u trajanju 45 minuta pri temperaturi 70°C.

Stearinska kiselina i šelak su dispergovani u apsolutnom etanolu, u ultrazvučnom kupatilu, na temperaturi 70°C, do potpunog nestanka čvrste faze.

Lepak Interfix T je rastvoren u vodi na sobnoj temperaturi, uz povremeno mešanje, tokom 60 minuta.

2.4. Izrada lista papira

Ogledni listovi su napravljeni pomoću uređaja za laboratorijsko formiranje lista papira (*Blattbildner HAAGE*, SR Nemačka). Svaki ogledni list načinjen je od 6,0 g prethodno usitnjenog papira za izradu paklica cigareta. Odmerena količina usitnjenog papira pomešana je sa 1 dm³ vode i prebačena u propelersku mešalicu, gde se obavlja razvlaknjivanje starog papira pri radnoj brzini od 3300 o/min. Prva faza razvlaknjivanja traje oko 5 minuta, posle čega se proverava da se na zidovima posude za mešanje nije zadržao neki nerazvlaknjeni komad papira, koji bi mogao da naruši homogenost oglednog lista i dovede pod sumnju rezultate bilo kog testa. Razvlaknjivanje se nastavlja još najmanje pet minuta, odnosno onoliko koliko je potrebno da se dobije homogena vodena suspenzija celuloznih vlakana.

U vodenu suspenziju se mogu dodati razni dodaci (puniooci, aditivi), čime se formira papirna masa, od koje se, konačno, formira list.

Od pripremljene papirne mase se, pomoću laboratorijskog uređaja za formiranje lista – blattbildnera, standardnom procedurom formira list kružnog oblika [12]. Ukupna zapemina vode i papirne mase u koloni je 3 dm³ a formirani vlažni list suši se 15 minuta na temperaturi 95°C i potpritisaku od 0,8 bar. Po završetku sušenja svaki ogledni list se označava i prebacuje u ručnu presu gde se ostavlja još najmanje 12 časova da bi se završilo sušenje i relaksacija papira.

Napravljen je veći broj listova, polazeći od 6,0 g starog papira za paklice uz dodatak CMC, 3 mas. % u odnosu na masu celuloze.

Listovi od celuloze sa dodatkom CMC tretirani na sledeći način:

- potapanje u disperziju Zn(OH)₂ (oznaka uzorka: A);
- potapanje u disperziju Zn(OH)₂, sušenje, oslojavanje rastvorom šelaka, raspršivanjem (B);
- potapanje u disperziju Zn(OH)₂, sušenje, oslojavanje rastvorom šelaka, potapanjem (C);

- potapanje u disperziju Zn(OH)₂, sušenje, oslojavanje rastvorom SK, raspršivanjem (D);
- potapanje u disperziju Zn(OH)₂, sušenje, oslojavanje rastvorom SK, potapanjem (E).

2.5. FTIR spektroskopija

Za karakterizaciju korišćenih materijala i potvrdu njihovog prisustva na oglednim listovima primenjena je FTIR spektroskopija pomoću uređaja *ATR-FT-IR Nicolet iS10 (Thermo Scientific)* sa rezolucijom od 4 cm⁻¹.

2.6. Nanošenje sredstva za hidrofobizaciju raspršivanjem

Metodom raspršivanja na papir su nanošeni alkoholni rastvori SK i šelaka. Za raspršivanje tečnog sistema za hidrofobizaciju korišćena je tzv. vazдушna četkica (*airbrush, Womax A-132*, Nemačka), prečnika otvora mlaznice 0,2 mm i zapremine rezervoara 7 cm³.

Protok komprimovanog vazduha izaziva Venturi efekat, usled čega vazduh povlači tečnost iz rezervoara i, u vidu sitnih kapi, raspršuje u prostoru ispred mlaznice. Vazдушna četkica omogućava podešavanje udele tečnosti u mešavini sa vazduhom, a regulisanjem pritiska vazduha na izlazu iz kompresora može se regulisati finoća raspršivanja (viši pritisak – sitnije kapi, niži pritisak – krupnije). U ovom eksperimentu je smeša bila podešena na maksimalno moguć udeo tečnosti u mešavini sa vazduhom i na pritisak od 8 bara na izlazu iz kompresora, koji je u datim uslovima bio maksimalno moguć. Na ovaj način postignuta je najveća moguća finoća mlaza mešavine vazduha i tečnosti iz rezervoara vazdušne četkice. Da bi se što više smanjio uticaj operatera na rezultate raspršivanja, vazдушna četkica i ogledni list bili su postavljeni na fiksirane nosače.

Različiti nanosi sredstva za hidrofobizaciju postignuti su različitim trajanjem raspršivanja.

Disperzija Zn(OH)₂ nije se pokazala pogodnom za ovaj način nanošenja, s obzirom da se mlaznica vazdušne četkice veoma brzo zapuši finim česticama hidroksida.

2.7. Nanošenje sredstva za hidrofobizaciju potapanjem

Metodom potapanja nanošeni su Zn(OH)₂ kao i alkoholni rastvori SK i šelaka. Disperzija Zn(OH)₂ je, pre potapanja papira, tretirana u ultrazvučnom kupatilu na temperaturi od 70 °C u trajanju od 45 minuta.

Komad papira poznate površine i mase pre oslojavanja, potapan je u plitku posudu ispunjenu disperzijom hidroksida ili rastvorom sredstva za hidrofobizaciju. Da bi se obezbedilo da tokom potapanja sredstvo za hidrofobizaciju bude u potpunosti rastvoreno i rastvor što manje viskozozan, tečnost u posudi za potapanje bila je temperirana na temperaturu 50-60°C.

Posle potapanja, obrađeni list je postavljen u vertikalnu ravan (okačen) da se ocedi višak tečnosti i da se suši. Pojedini ogledni listovi su potapani u različitim trajanju, kako bi se ispitao uticaj vremena zadržavanja na debljinu nanetog sloja. Različiti nanosi sredstava za hidrofobizaciju su neophodni da bi se mogao ispitati uticaj debljine sloja na promenu hidrofobnosti obrađenog papira.

2. 8. Određivanje nanosa/debljine sloja sredstva za hidrofobizaciju

Bez obzira na način nanošenja sredstva za hidrofobizaciju, nanos je određen prema sledećoj proceduri. Pre nanošenja sredstva za hidrofobizaciju izmerena je masa oglednog komada. Zatim je geometrijskom analizom određena površina oglednog lista. Posle nanošenja sredstva za hidrofobizaciju, obrađeni list je ostavljen da se suši u slobodnom prostoru, na vazduhu, pri temperaturi od 50-60°C, što je obezbeđeno grejnim telom postavljenim u blizini.

U trenutku kada je konstatovano da se ukupna masa oglednog lista više ne menja značajno, izmerena je masa i od nje oduzeta masa suvog, neoslojenog lista. Nanos, G , gm^{-2} , izračunava se po jednačini:

$$G = (m_2 - m_1) / S,$$

gde je m_2 , g, masa suvog oslojenog lista, m_1 , g, masa suvog neoslojenog lista i S , mm^2 , površina oglednog lista.

Veza između nanosa i debljine, d , m, može se uspostaviti preko gustine, ρ , kgm^{-3} , suvog sredstva za hidrofobizaciju, kao:

$$d = G / \rho.$$

2.9. Modifikovani test po Kobu

Test po Kobu koristi se kod papira kojima je potrebno izvesno, ne prekratko vreme, da se zasite vodom. S obzirom da se tokom ovog testa papir izlaže dejstvu vode po svojoj površini, ovaj metod je podesean za papire koji su površinski obrađeni sredstvom za hidrofobizaciju [4].

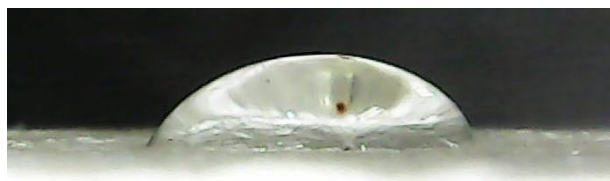
U ovom istraživanju je primenjen modifikovan test po Kobu. Modifikacije se sastoje u tome što se dimenzije aparature i oglednog lista, kao i masa valjka za ceđenje razlikuju od onih koje su navedene u standardu ISO 535. Prečnik cilindra u ovom ispitivanju iznosio je 75 mm, a masa valjka za ceđenje 0,5 kg.

Test se sastoji u tome da se list papira u kontrolisanim uslovima izloži dejstvu vode sa jedne svoje strane u određenom vremenskom periodu, posle čega se ocedi, takođe u kontrolisanim uslovima. Zatim se gravimetrijski odredi masa vode koju je papir upio i подели sa izloženom površinom, čime se dobija podatak o upojnosti ispitivanog papira [13].

2.10. Određivanje ugla kvašenja (kontaktnog ugla)

Ugao kvašenja određen je analizom mikrosnimka kapi nanete na površinu papira, snimljenu iz bočnog pravca. Snimci su načinjeni digitalnom USB lupom, povezanom sa računarom na kome je instaliran program za akviziciju slike *Hview*. Kap zapremine 5 μl je nanošena u kontrolisanim uslovima, pomoću mikropipete postavljene na nosač tako da je rastojanje od vrha pipete do papira 10 mm.

Na slici 1 prikazana je kapljica naneta na površinu papira tretiranog sredstvom za hidrofobizaciju.



Slika 1 – Snimak kapljice na hidrofobizovanom papiru (uvećanje 30x)

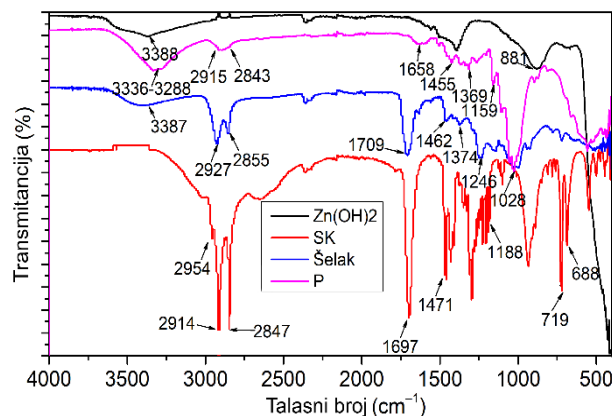
2.11. Merenje trajanja zadržavanja kapi

U kontrolisanim i ponovljivim uslovima, na površinu oglednog lista postavljenog na vodoravnu površinu, pomoću šprica sa klipom, polako, kap po kap, na jedno mesto se nanese određena zapremina vode koja formira veliku kap. U ovom ispitivanju radilo se sa 0,5 ml destilovane vode. Zatim se velika kap posmatra i prati vreme do nastajanja prvih promena, do potpunog upijanja kapi ili do potpunog isparavanja vode u slučaju da se radi o neupojnim papirima.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. FTIR spektroskopija

Karakteristični uzorci su analizirani FTIR-spektroskopijom u cilju potvrde prisustva sredstava za hidrofobizaciju na površini uzorka. Na slici 2 su prikazani karakteristični FTIR spektri pojedinačnih materijala: $\text{Zn}(\text{OH})_2$, SK, šelaka i papira (P), a na sl. 3 oslojenih listova (A), (C) i (E).



Slika 2 - FTIR spektri $\text{Zn}(\text{OH})_2$, SK, šelaka i papira

Na FTIR spektru sa oznakom $Zn(OH)_2$ na slici 2 mogu se uočiti valencione vibracije rastezanja -OH grupe na 3.388 cm^{-1} i traka na 881 cm^{-1} koje ukazuju na Zn-O vibracije prisutne u strukturi dobijenog materijala. Na FTIR spektru označenom kao SK apsorpcione trake na $2954, 2914$ i 2847 cm^{-1} pripisane su asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama - CH_3 i - CH_2 grupa.

Vibracije rastezanja -OH grupe se uočavaju kao široka traka sa centrom $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$. Intenzivna traka koja odgovara karbonilnoj grupi iz karboksilne kiseline se uočava na 1697 cm^{-1} . Apсорpcione trake u regionu otiska prsta $1471-1188\text{ cm}^{-1}$ (deformacione vibracije - CH_2 i - CH_3 grupe, C-O vibracije istežanja) ukazuju na prisustvo alifatičnog dela SK. Takođe, dublet na $719-688\text{ cm}^{-1}$ se odnosi na vibracije ljuľanja - CH_3 grupe, karakterističan za alifatične strukture sa vise C atoma u nizu.

Na FTIR spektru označenom kao Šelak uočava se jasan široki pik sa maksimumom na 3.387 cm^{-1} koji je pripisan -OH vibracijama rastezanja od prisutnih hidroksilnih i karboksilnih grupa. Apсорpcione trake na 2.927 i 2.855 cm^{-1} pripisane su asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama - CH_2 grupa. Široka i intenzivna traka koja odgovara karbonilnoj grupi iz karboksilne kiseline se uočava na 1.709 cm^{-1} .

Glavne apсорpcione trake u regionu otiska prsta su one uočene na 1.462 cm^{-1} (deformacione - CH_2 vibracije), 1.374 cm^{-1} (deformacione - CH_3 vibracije), 1.246 cm^{-1} (C-O, vibracije rastezanje od estara), 1.148 cm^{-1} (C-O vibracije rastezanje od kiseline), široka traka u opsegu između 1.010 i 1.000 cm^{-1} (C-O rastezanje od alkohola), 943 cm^{-1} (deformacione vibracije van ravni - CH_2 grupe alkena) i slab pik vidljiv na 720 cm^{-1} .

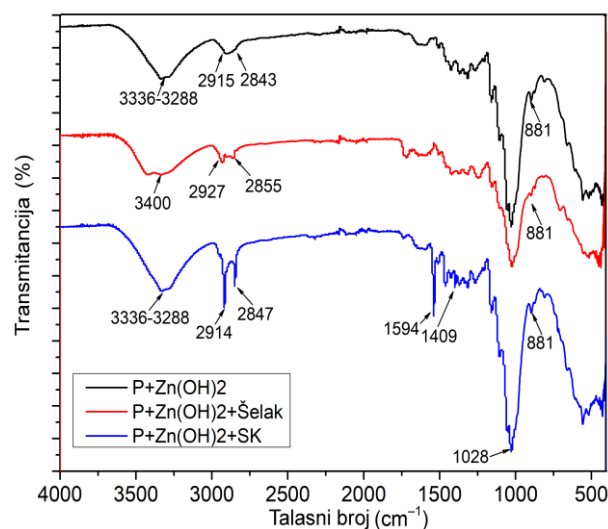
Na FTIR spektru sa oznakom P uočavaju se trake koje ukazuju na dominantnu strukturu celuloze. Trake na 3.336 i 3.288 cm^{-1} su dodeljene valencionim vibracijama rastezanja -OH grupa [14, 15]. Vibracije istežanja i savijanja - CH_2 grupe uočene su u oblasti $2.915-2.843\text{ cm}^{-1}$, odnosno oblasti $1.455-1.369\text{ cm}^{-1}$. Traka na 1658 cm^{-1} i pikovi na $1.159-1.028\text{ cm}^{-1}$ se pripisuju vibracijama savijanja O-H i rastezanja C-O grupa u celulozi, respektivno, dok se pik na 895 cm^{-1} pripisuje β -glikozidnim vezama [14, 15].

Na slici 3 prikazani su FTIR spektri oslojenih listova papira, cink-hidroksidom, cink-hidroksidom i šelakom i cink-hidroksidom i SK. Na sva tri FTIR spektra na slici 3 može se konstatovati prisustvo karakterističnih apсорpcionih traka koje odgovaraju FTIR spektru referentnog papira (3.336 i 3.288 cm^{-1} , 1.028 cm^{-1}).

Na FTIR spektrima $P+Zn(OH)_2$ i $P+Zn(OH)_2+\text{Šelak}$ mogu se uočiti i trake $2.915-2.843\text{ cm}^{-1}$ koje su takođe karakteristične za papir. Na svim FTIR spektrima se

mogu uočiti i dve trake na 1.394 i 881 cm^{-1} koje ukazuju na Zn-O vibracije.

Široki pik na FTIR spektru sa oznakom $P+Zn(OH)_2+\text{Šelak}$, sa maksimumom oko 3.400 cm^{-1} , koji je pripisan -OH vibracijama rastezanja od prisutnih hidroksilnih i karboksilnih grupa ukazuje na prisustvo šelaka. Mogu se uočiti i apсорpcione trake na 2.927 i 2.855 cm^{-1} koje su pripisane asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama - CH_2 grupa.



Slika 3 - FTIR spektri papira sa slojem $Zn(OH)_2$, SK i šelaka

Na FTIR spektru sa oznakom $P+Zn(OH)_2+SK$ uočavaju se apсорpcione trake na 2914 i 2847 cm^{-1} koje su pripisane asimetričnim i simetričnim valencionim vibracijama - CH_3 i - CH_2 grupa prisutnih u alifatičnom delu SK. Intenzivna traka koja odgovara karbonilnoj grupi iz karboksilne kiseline se ne uočava u datom spektru.

U skladu sa tim uočavaju se trake na 1.594 cm^{-1} i 1.409 cm^{-1} koje se pripisuju asimetričnim i simetričnim vibracijama karboksilatnog anjona [16], respektivno, a koje potiču od reakcije između SK i $Zn(OH)_2$ pri čemu se gradi površinska struktura $Zn(II)$ -stearata koja doprinosi povećanju hidrofobnosti površine papira.

Na osnovu analize prikazanih FTIR spektara dokazano je prisustvo svih komponenti koje su nanošene na papir.

3.2. Rezultati merenja ugla kvašenja

Rezultati određivanja ugla kvašenja u zavisnosti od nanosa SK, nanetog metodom raspršivanja prikazani su u tabeli 1.

Kod uzoraka koji nisu prethodno tretirani sa $Zn(OH)_2$, nanošenje SK ili šelaka nije doprinelo povećanju hidrofobnosti u odnosu na referentni papir, ni pri jednom nanosu koji je postignut u ovom eksperimentu.

Tabela 1. Rezultati određivanja ugla kvašenja za papir oslojen cink-hidroksidom i SK (serija (D) – metodom raspršivanja i serija (E) – metodom potapanja)

Nanos Zn(OH) ₂ , g/m ²	Nanos SK, g/m ²	Ugao kvašenja,
Serija (D)		
20	4	-
20	6	-
22	20	48
20	30	63
Serija (E)		
22	4	39
18	12	57

Utvrđeno je da se pri manjim nanosima SK, kapljica nije zadržala dovoljno dugo da bi se mogao odrediti kontaktni ugao. Pri većim debljinama, uočeno je da se kontaktni ugao povećava sa povećanjem debljine, što ukazuje da SK može da se koristi kao sredstvo za povećanje hidrofobnosti papira. Poredeći rezultate prikazane u tabeli 1 može se uočiti da je kvalitet sloja SK za hidrofobizaciju znatno bolji ako se primeni metoda potapanja, s obzirom da se sa znatno manjim nanosom dobijaju približno isti ili veći uglovi kvašenja. Merenje ugla kvašenja na uzorcima koji su bili oslojeni šelakom (serija uzoraka (B) – metoda raspršivanja) nije bilo moguće, jer se kapljica ni u jednom slučaju nije zadržala dovoljno dugo, čak i pri nanosima reda veličine 20 g/m², dok su uzorci oslojeni šelakom metodom potapanja (serija D) pokazali izvesno poboljšanje hidrofobnosti u odnosu na referentni papir, ali mnogo manje u odnosu na odgovarajuće uzorke oslojene sa SK.

3.3. Rezultati merenja zadržavanja kapi

U tabeli 2 prikazani su rezultati merenja zadržavanja kapi na uzorcima iz serije (C), (D) i (E).

Tabela 2. Vreme zadržavanja kapi na listovima koji su oslojeni cink-hidroksidom, SK ili šelakom, metodom raspršivanja ili potapanja (serija (C) – šelak metodom potapanja i serije (D) i (E))

Nanos Zn(OH) ₂ , g/m ²	Nanos SK ili šelaka, g/m ²	Vreme zadržavanja, min
Serija (C)		
32	16	2
32	34	4
Serija (D)		
20	4	<<1
20	6	<<1
22	20	45
20	30	540
Serija (E)		
22	4	<<1
18	12	300

Kod uzoraka tretiranih šelakom metodom raspršivanja, nije postignuto značajnije povećanje hidrofobnosti čak ni pri znatno većim nanosima (60 g/m², vreme zadržavanja kapi 19 sekundi).

Na osnovu podataka iz tabele 2 mogu se izvući slični zaključci kao i na osnovu merenja kontaktnog ugla – metod potapanja daje veću hidrofobnost, povećanje nanosa povoljno utiče na povećanje hidrofobnosti i SK je u ovom slučaju mnogo efikasnije sredstvo za povećanje hidrofobnosti papira od šelaka.

3.4. Rezultati Kob testa

U tabeli 3 prikazani su rezultati Kob testa na uzorcima iz serije (B), (C), (D) i (E) iz koje se vidi uticaj povećanja nanosa SK na smanjenje upojnosti papira. Međutim, treba uzeti u obzir da pore u unutrašnjosti papira nisu zatvorene, tako da jedini doprinos smanjenju upojnosti daje sloj SK na površini. Slično kao i kod prethodnih testova i rezultati Kob testa ukazuju da se veća hidrofobnost postiže metodom potapanja, koja daje sloj koji ravnomernije pokriva površinu papira.

Iz tabele 3 se može zaključiti da je i u slučaju šelaka, nešto bolje rezultate u pogledu hidrofobnosti papira moguće dobiti metodom potapanja. Međutim, ukupan učinak šelaka na povećanje hidrofobnosti papira nije značajan, u slučaju kada se primenjuju ovde opisane metode. Uticaj SK je znatno izraženiji, pogotovo kada se nanosi metodom potapanja.

Tabela 3. Masa apsorbovane vode po površini papira tokom Kob testa na uzorcima iz serija (B) – šelak metodom raspršivanja i (C), (D) i (E)

Nanos Zn(OH) ₂ , g/m ²	Nanos SK, g/m ²	Masa upijene vode po površini, g/m ²
Serija (B)		
0	0	788
20	8	580
20	14	533
24	38	462
30	62	390
Serija (C)		
0	0	788
20	8	504
20	14	466
Serija (D)		
0	0	788
20	4	453
20	6	380
22	20	268
20	30	24
Serija (E)		
0	0	788
22	4	350
18	12	97

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu sprovedenih istraživanja utvrđeno je da se stearinska kiselina može primeniti kao sredstvo za povećanje hidrofobnosti ručno izrađenog papira. Metodom potapanja papira u disperziju cink-hidroksida, i naknadnim potapanjem u topli rastvor stearinske kiseline, dobijen je papir sa značajno modifikovanim svojstvima.

Postignut je ugao kvašenja obrađenog papira vodom od oko 60°.

Vreme zadržavanja kapi, koje je na netretiranom papiru kraće od jedne sekunde, produženo je, zavisno od debljine sloja i načina nanošenja, do desetak minuta.

Upojnost papira je, zavisno od načina nanošenja i debljine sloja SK, smanjena 10-20 puta.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Broj ugovora. 451-03-47/2023-01/200135, 451-03-47/2023-01/200326 i 451-03-66/2024-03/200017).

LITERATURA

- [1] Erdogan U. H, Duran H, Selli F, Recycling of cellulose from vegetable fiber waste for sustainable industrial applications, *Industria Textila*, vol. 70, pp. 37–41, 2019.
- [2] Oliva C, Huang W, El Badri S, Lee MAL, Ronholm, J, Chen L, Wang Y, Concentrated sulfuric acid aqueous solution enables rapid recycling of cellulose from waste paper into antimicrobial packaging, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 241, 116256, 2020.
- [3] Annamalai N, Sivakumar N, Oleskovicz-Popiel P, Enhanced production of microbial lipids from waste office paper by the oleaginous yeast *Cryptococcus curvatus*, *Fuel*, Vol. 217, pp. 420–426, 2018.
- [4] William ES, *Principles of Wet End Chemistry*, TAPPI PRESS, pp. 89, 1996.
- [5] He M, Xu M, Zhang L, Controllable Stearic Acid Crystal Induced High Hydrophobicity on Cellulose Film Surface. *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 5 No. 3, pp. 585–591, 2013.
- [6] Chen Q, Shi Y, Chen G, Cai M, Enhanced mechanical and hydrophobic properties of composite cassava starch films with stearic acid modified MCC (microcrystalline cellulose)/NCC (nanocellulose) as strength agent. *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol. 1 No. 142, pp. 846-854, 2020.
- [7] Emine Y, Metin U, Surface modification of calcite by wet-stirred ball milling and its properties, *Powder Technology*, Vol. 214, No. 1, pp. 47–53, 2011.
- [8] Mihajlović SR, Vučinić DR, Sekulić ŽT, Milićević, SZ, Kolonja BM, Mechanism of stearic acid adsorption to calcite, *Powder Technology*, Vol. 245, pp. 208–216, 2013.
- [9] Marinković A, Tomić N, Vuksanović M, Gajić Kvašček M, Milosavljević M, Proces dobijanja stabilne disperzije kalcijum-karbonata za potrebe papirne industrije, *Tehnika – Novi materijali*, Vol.73, pp. 762-767, 2018.
- [10] Ahuja A, Rastogi VK, Shellac: From Isolation to Modification and its Untapped Potential in the Packaging Application, *Sustainability* Vol. 15, No. 4, 3110, 2023.
- [11] Richard E, Lakshmi RV, Aruna ST, Basu BJ, A simple cost-effective and eco-friendly wet chemical process for the fabrication of superhydrophobic cotton fabrics, *Applied surface science*, Vol. 277, pp. 302-309, 2013.
- [12] <https://optest.com/pulp-and-fibrous-materials/rk-sheet-former-rapid-kothen-with-automatic-model>. (Pristupljeno 02.11.2023.)
- [13] <https://www.thecompliancecenter.com/un-packaging-cobb-testing/> (pristupljeno 02.11.2023.)
- [14] Poletto M, Ornaghi L. H Júnior, Zattera J. A, Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties, *Materials*, Vol. 7, No. 9, pp. 6105-6119, 2014.
- [15] Hospodarova V, Singovszka E, Stevulova N, Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials, *American Journal of Analytical Chemistry*, Vol.9, No. 6, pp. 303-310, 2018.
- [16] Lia R, Gao Q, Donga Q, Luo C, Shenga L, Liangb J, *Template-free electrodeposition of ultra-high adhesive superhydrophobic Zn/Zn stearate coating with ordered hierarchical structure from deep eutectic solvent*, Vol. 403, 126267, 2020.

SUMMARY

SURFACE HYDROPHOBIZATION OF HANDMADE PAPER

The paper shows the possibilities of increasing the hydrophobicity of the paper surface by applying layers of hydrophobic material to the surface. Various application techniques and the following substances were tested: stearic acid, shellac and zinc-hydroxide. Hydrophobicity was tested using the modified Cobb method, measuring the contact angle and drop retention time. The presence of hydrophobizing agents was confirmed by FTIR spectroscopy. It was found that the methods of applying the hydrophobizing agent, used in this work, give much better results with stearic acid, compared to shellac.

This manuscript presents novel possibilities of increasing paper surface hydrophobicity by applying layers of hydrophobic material to the surface. Various layer application techniques were examined, as well as substances including: stearic acid, shellac and zinc-hydroxide. Hydrophobicity was tested using the modified Cobb method, measuring the contact angle and drop retention time. The presence of hydrophobizing agents was confirmed by FTIR spectroscopy. Based on the results achieved, it can be concluded that the methods of applying the hydrophobizing agent, used in this work, give much better results with stearic acid, compared to shellac.

Key Words: *Secondary fibers, hydrophobization, stearic acid, shellac, zinc(II)-hydroxide*