UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU

WYDZIAŁ LEŚNY I TECHNOLOGII DREWNA

Mgr inż. Tomasz Nowak

HYDROFOBIZACJA WYTWORÓW PAPIEROWYCH PRZY UŻYCIU SKROBI MODYFIKOWANEJ ALKOKSYSILANAMI

Rozprawa doktorska

napisana pod kierunkiem
dra hab. inż. Konrada Olejnika, prof. PŁ
oraz
promotora pomocniczego
dra inż. Waldemara Perdocha

Poznań 2023

Badania współfinasowane były przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, III edycja EEA oraz Grantów Norweskich; Program „Badania stosowane” w ramach Norweskiego Mechanizmu Finansowego 2014-2021/ POLNOR 2019 (NOR POLNOR/CellMat4ever/0063/2019-00) oraz Programu Edukacyjnego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego – „Regionalna Inicjatywa Doskonałości” 2019-2022, Projekt nr. 005/RID/2018/19

Spis treści

1. Wprowadzenie 1
2. Cel i zakres pracy 4
3. Materiał badawczy 5
3.1. Metody 7
3.1.1. Modyfikacja skrobi alkoksysilanami 7
3.1.2. Analiza właściwości fizycznych układu silan – skrobia 7
3.1.3. Aplikacja preparatu na bazowy wytwór papierowy 8
3.1.4. Analiza chemiczna powlekanego papieru (układ papier – skrobia - celuloza) 8
3.1.5. Właściwości sorpcyjne powlekanego papieru 8
3.1.6. Właściwości wytrzymałościowe 9
4. Wyniki i ich omówienie 11
4.1. Obrazowanie i dystrybucja krzemu w modyfikowanej skrobi 11
4.2. Absorpcja wody przez strukturę badanych próbek papieru 14
4.2.1. Analiza PDA 14
4.2.1. Chłonność podłoża - Analiza metodą $Cobb_{60}$ 17
4.2.2. Kąt zwilżania powleczonego papieru 17
4.3. Właściwości wytrzymałościowe powlekanych papierów 18
4.3.1. Odporność na ściskanie przy krótkim wpięciu (SCT) 18
4.3.2. Odporność na przepuklenie 19
5. Wnioski 21
6. Literatura 23
7. Wykaz skrótów 25
8. Streszczenie 26
9. Abstract 27

1. Wprowadzenie

Celuloza, jest polisacharydem naturalnie występującym w przyrodzie. Na skalę przemysłową wykorzystywana jest w wielu gałęziach przemysłu. Między innymi stanowi podstawowy składnik strukturalny wytworów papierowych. Papier jako materiał pochodzenia naturalnego jest biodegradowalny i nadaje się do efektywnego w aspekcie ekonomicznym przemysłowego recyclingu. Istotną właściwością materiałów celulozowych, wynikającą zarówno z ich budowy chemicznej oraz kapilarno-porowatej struktury jest m.in. ich zdolność do wchłaniania wody - zarówno z wilgotnego powietrza jak i fazy ciekłej. W wielu przypadkach nie jest to korzystne. Woda, wnikając pomiędzy amorficzne fragmenty celulozy i do przestrzeni kapilarnych ściany komórkowej włókien, powoduje ich pęcznienie, a mostki wodne, które zastępują wiązania wodorowe skutkują obniżeniem ogólnej wytrzymałości mechanicznej materiału (Modzelewska, 2006). W przypadku papierów opakowaniowych (np. papiery workowe, tektury faliste i lite) najczęściej oczekujemy, że powstały z nich wyrób będzie posiadał odpowiednio wysokie właściwości mechaniczne w celu ochrony zawartego wewnątrz produktu. Właściwa odporność materiałów opakowaniowych na działanie cieczy stanowi istotny element funkcjonowania współczesnego łańcucha sprzedaży i dostaw towarów (Holik, 2013; Hubbe, 2006, 2007). Produkcja tektury falistej jest obecnie jedną z najprężniej rozwijających się gałęzi przemysłu papierniczego. Opakowania wykonane z tektury falistej są najpopularniejszą na świecie metodą zabezpieczenia dóbr w transporcie. Jednakże materiały papierowe nie są pozbawione wad. Jedną z nich jest brak odporności na działanie wody. Spadek podstawowego parametru określającego wytrzymałość opakowania na piętrzenie w stosie (BCT – Box Crush Test) o 7% do 10% przy zwiększeniu wilgotności wytworu papierowego o 1% jest ich istotną wadą (Frank, 2014; Mark, Borch, & Habeger, 2002). Dodatkowo opakowania będące w transporcie pod stałym obciążeniem mogą ulec nieoczekiwanemu uszkodzeniu po pewnym czasie ze względu na występowanie zjawiska tzw. pełzania. Zjawisko to jest tym intensywniejsze, im większa wilgotność papieru. Zmienna wilgotność otoczenia i wnętrza opakowania generuje zmienny gradient wilgotności i hydroekspansji w materiale (nierównomierne naprężenie papierów zewnętrznego i wewnętrznego) mogą dodatkowo znacząco osłabić jego wytrzymałość (Popil & Hojjatie, 2010). Chłonność i spadek wytrzymałości z nią związany, dyskwalifikuje również w natywnej formie wytwory na bazie naturalnych włókien celulozowych do zastosowań w branży np. gastronomicznej jak talerzyki, opakowania na produkty gotowe typu fast-food o dużej zawartości tłuszczy lub wody. Kolejnym ważnym aspektem związanym bezpośrednio z właściwościami sorpcyjnymi papieru jest technologia jego zadruku. Funkcja papieru jako nośnika informacji czy reklamy jest nie tylko istotna w przypadku czasopism i książek, ale również dla opakowań. Natywne materiały celulozowe nie zawierające żadnych środków zaklejających

praktycznie nie nadają się do zadruku tradycyjnymi metodami. Ich hydrofilowy charakter wraz ze zjawiskami kapilarnymi występującymi we włóknach, powoduje nadmierne rozpraszanie farb drukarskich i tuszy, skutkując nieostrą reprodukcją obrazu oraz brakiem należytego wysycenia kolorów. Włókna celulozowe muszą być poddawane modyfikacji w celu osiągnięcia pożądanej chłonności i drukowalności. Występowanie omówionych zjawisk wymusza zatem poszukiwanie nowych, przyjaznych dla środowiska metod modyfikacji natywnej celulozy a także samego materiału papierowego, aby zwiększyć możliwości ich wykorzystania pod kątem konkretnych zastosowań.

Podstawowe metody ograniczania zdolności papieru do wchłaniania cieczy skoncentrowane są na modyfikacji natywnej celulozy i mają na celu ograniczenie możliwości dostępu cząsteczek wody do włókien, poprzez hydrofobizację ich powierzchni. Odbywa się to najczęściej poprzez zastąpienie występujących w celulozie grup hydroksylowych innymi grupami funkcyjnymi, które nie będą tworzyły oddziaływań wodorowych z cząsteczkami wody. Inną metodą jest stworzenie dodatkowej, inkrustującej włókno celulozowe sieci (powłoki), fizycznie blokującej możliwość pochłaniania wody. W technologii papieru proces nadawania ograniczonej odporności na wodę materiałom papierowym nosi nazwę „zaklejania" (ang. sizing). Papier można zaklejać dodając odpowiednie substancje do masy papierniczej (tzw. zaklejanie w masie), przed wylaniem tej masy na sito formujące maszyny papierniczej (Internal sizing) lub poprzez zaklejanie powierzchniowe, polegające na tym, że uformowaną i wysuszoną wstęgę papierniczą powleka się odpowiednią mieszaniną zaklejającą. Realizowane jest to w części suszącej maszyny papierniczej na tak zwanych prasach zaklejających (surface sizing). Do zaklejania w masie w zależności od środowiska możemy wykorzystać substancje dedykowane do pH kwasowego, neutralnego lub zasadowego. W środowisku kwaśnym można wykorzystać np. żywice naturalne, bazujące między innymi na żywicy drzewa sosnowego (Holik, 2013). Z uwagi na wzrost zużycia w produkcji papieru dodatków masowych wymagających środowiska o charakterze alkalicznym, jak na przykład węglanu wapnia, obecnie najbardziej popularnymi substancjami do ograniczania zdolności do wchłaniania cieczy przez papier są reaktywne, syntetyczne środki zaklejające: AKD (Alkyl Ketene Dimer) i ASA (Alkenyl Succinic Anhydride). Oba środki dedykowane są zarówno do zaklejania w masie jak i powierzchniowego, w warunkach obojętnego lub zasadowego pH. (Holik, 2013; Thorn & Au, 2009).

Modyfikując wytwory papierowe pod kątem ich właściwości sorpcyjnych, niezmiernie ważne jest, aby zachować możliwość powrotu do hydrofilowego charakteru włókien warunkującego ich zdolność do recyclingu. We współczesnej technologii papieru, środki zaklejające często są dozowane w obecności skrobi. Skrobia natywna jest nierozpuszczalna w zimnej wodzie i nie posiada właściwości wiążących. Dopiero w podwyższonej temperaturze zaczyna wykazywać zdolności wiążące, ziarna zaczynają pęcznieć i wskutek wchłaniania wody zatracają swą specyficzną strukturę. Tak powstaje roztwór koloidalny, który charakteryzuje się wysoką lepkością. Proces ten nazywamy kleikowaniem

skrobi (Ouellette & Rawn, 2015; Thorn & Au, 2009). Ogólnie, celem procesu kleikowania skrobi jest uzyskanie homogenicznego, koloidalnego roztworu. Duże podobieństwo chemiczne do celulozy i wynikające z tego powinowactwo do tego związku powodują, że właściwości skrobi mogą być wykorzystane do poprawy wielu cech użytkowych papieru. Skrobia w przemyśle papierniczym znajduje bardzo szerokie zastosowanie. W procesie przygotowania masy papierniczej może być mieszana ze związkami zaklejającymi, dzięki czemu finalny efekt zaklejenia papieru jest znacznie lepszy, niż w przypadku stosowania tylko samych środków zaklejających.

Ciekawą i przyszłościową metodą hydrofobizacji celulozy wydają się być związki krzemoorganiczne, które z powodzeniem stosowane są do hydrofobizacji m.in. drewna i włókien tekstylnych. Grupy organiczne mają duży potencjał oddziaływania z podłożem tworząc nowe połączenia Si-O oraz Si-O-C, a grupy silanowe mogą nadawać pożądane właściwości materiałowi m.in. zwiększenie hydrofobowości, zwiększenie stabilności wymiarowej oraz trwałości. Na drodze mechanizmów reakcji hydrolizy, alkoholizy, kondensacji, reakcji rodnikowych oraz reakcji typu zol-żel (Hill, Farahani, & Hale, 2004; Tshabalala & Gangstad, 2003) tworzą się wiązania pomiędzy hydroksylowymi grupami celulozy i organicznymi podstawnikami alkoksysilanów. Połączenia te są trwałe i w znaczący sposób uodparniają materiał na działanie wody.

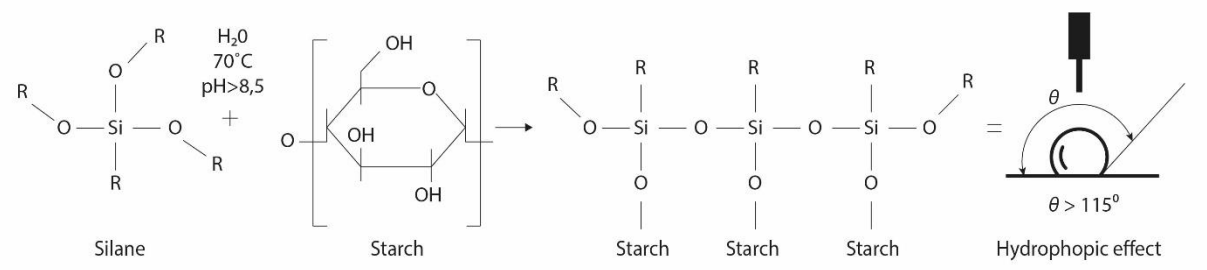
W niniejszej pracy podjęto działania zmierzające do modyfikacji wytworów papierowych związkami krzemoorganicznymi, coraz częściej stosowanymi w obszarze ochrony i konserwacji drewna. Znane są metody hydrofobizacji papieru przy użyciu alkoksysilanów z podstawnikami – izocyjanianowymi (Ana G. Cunha, Freire, Silvestre, Neto, & Gandini, 2010) czy chlorowymi (Ana Gisela Cunha i in., 2010), które gwarantują wytworzenie wiązań silan-celuloza. Właściwości formotwórcze skrobi, która nakładana jest na papier w postaci koloidalnego roztworu wykorzystane mogą zostać do równomiernej dystrybucji alkoksysilanów na powierzchni wytworów papierowych (Ganicz, Olejnik, Rózga-Wijas, & Kurjata, 2020). Występujące grupy hydroksylowe merów glukozy, w skrobi dają możliwość utworzenia wiązań skrobia-silan, skrobia-silan-celuloza, dla uzyskania skonsolidowanej hydrofobowej warstwy. W literaturze przedmiotu można odszukać wiele rozwiązań przedstawiających wykorzystanie związków krzemoorganicznych jako czynnik hydrofobizujący skrobię (Ana G. Cunha i in., 2010; Ana Gisela Cunha i in., 2010; Paquet, Krouit, Bras, Thielemans, & Belgacem, 2010).

W badaniach opisanych przez (Ganicz i in., 2020), dowiedziono wysokiej skuteczności hydrofobizacji powierzchni papierów zarówno laboratoryjnych jak i przemysłowych skrobią modyfikowaną metylotrietoksysilanem. Osiągnięto wysoki kąt zwilżania powierzchni sięgający przy wyższych stężeniach 114°, oraz potwierdzono właściwości barierowe w odniesieniu do wody. Nie stwierdzono negatywnego wpływu na wytrzymałość powleczonego papieru. Badania przeprowadzono jednak tylko na jednym typie silanu, o relatywnie dużej wielkości cząsteczki. Nie podjęto także próby szczegółowej analizy uzyskanego układu skrobia – silan i rozkładu krzemu w jego strukturze.

Opisane powyżej metody świadczą o ogromnym potencjale związków krzemoorganicznych oraz możliwości wykorzystania skrobi, jako polimeru naturalnego, który daje duże możliwości w zakresie jej modyfikacji chemicznej, a w szczególności w zakresie nadawania materiałom papierowym właściwości hydrofobowych. Wspomniane rozwiązania nie odnoszą się jednak do zjawisk i oddziaływań zachodzących pomiędzy silanami i skrobią. W literaturze brak jest kompleksowych opracowań dotyczących wpływu modyfikowanej skrobi na właściwości materiału celulozowego. W szczególności brakuje rozszerzonych analiz dotyczących różnych związków krzemoorganicznych, wpływu ich struktury, wielkości i charakterystyki na równomierną dystrybucję w koloidowym roztworze skrobi. Skuteczność hydrofobizacji materiałów celulozowych została dowiedziona, jednakże z punktu widzenia przemysłowego zastosowania kluczowa będzie sama struktura skrobia – silan, jej stabilność, efektywność przygotowania i optymalna metoda proponowanego rozwiązania. Powyższe czynniki spowodowały zainteresowanie tą tematyką i w konsekwencji podjęcie badań nad metodami hydrofobizacji wytworów papierowych przy użyciu skrobi modyfikowanej alkoksysilanami.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było opracowanie modelowych preparatów skrobiowych zwiększających właściwości hydrofobowe wyrobów papierowych przy jednoczesnej poprawie ich właściwości wytrzymałościowych. Celem poznawczym pracy było określenie zjawisk występujących pomiędzy skrobią a silanami. Celem utylitarnym natomiast było zwiększenie właściwości hydrofobowych wytworów papierowych za pomocą skrobi modyfikowanej związkami krzemoorganicznymi.



Rycina 1 Schemat poglądowy metody silanizacji skrobi

Zakres pracy obejmował wykonanie modelowych materiałów papierowych z naniesionymi powłokami na bazie skrobi i związków krzemoorganicznych oraz wykonanie następujących analiz:

- Analizę fizykochemiczną zjawisk zachodzących pomiędzy wybranymi alkoksysilanami i skrobią (określenie dystrybucji związków krzemu w mieszaninie skrobi, oraz zidentyfikowanie wiązań pomiędzy alkoksysilanami oraz alkoksysilanami i grupami hydroksylowymi skrobi)

- Badania właściwości użytkowych wytworów papierowych powleczonych skrobią modyfikowaną alkoksysilanami (właściwości sorpcyjne i wytrzymałościowe) Część eksperymentalna

3. Materiał badawczy

Bibuła WHATMANA (papier modelowy) **gramatura 70 g/m^2** – wytypowana do badań jako modelowy wytwór papierowy.

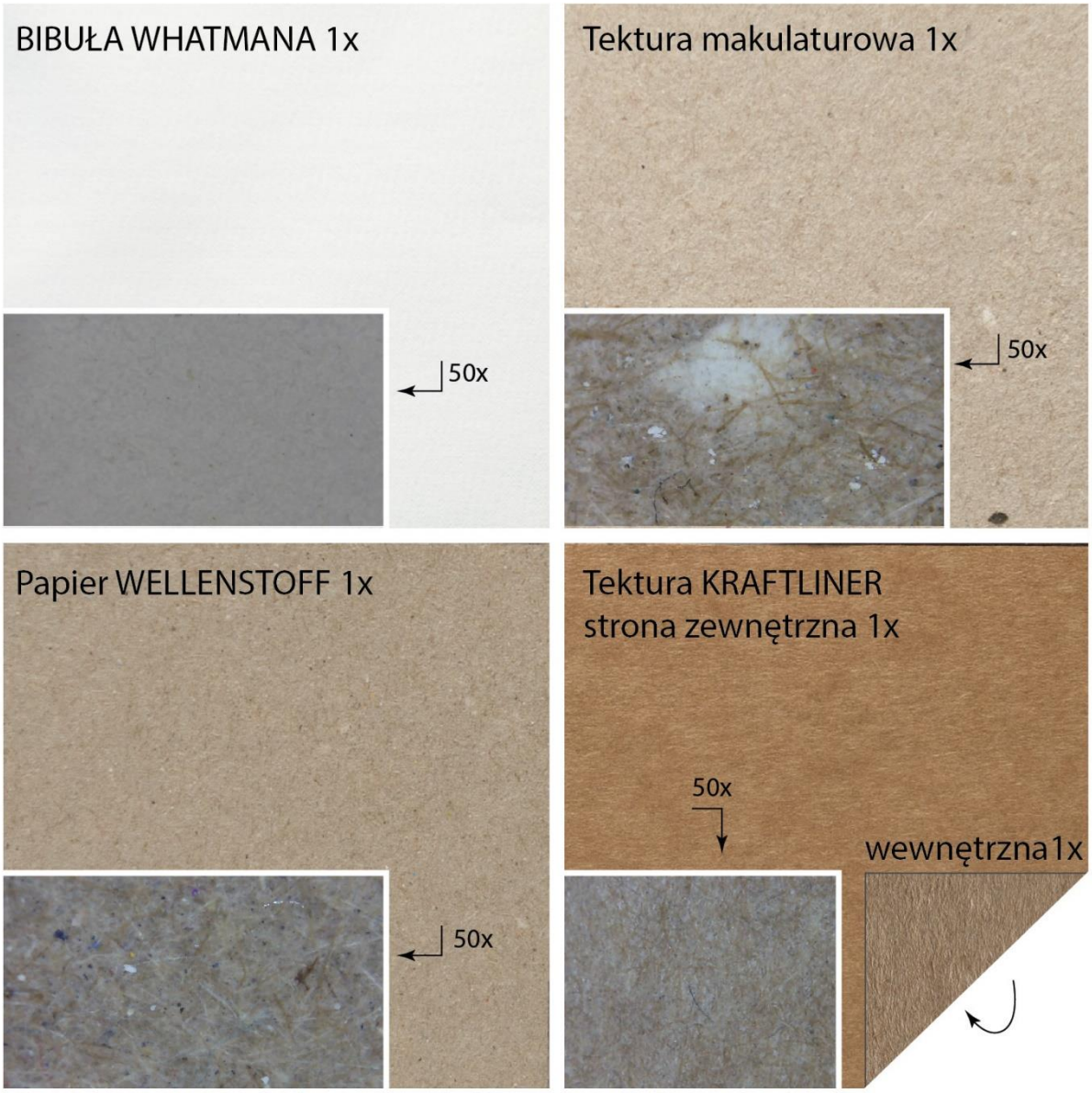
Papier WELLENSTOFF gramatura 130 g/m^2 – przemysłowy papier makulaturowy wykorzystywany jako fluting – warstwa pofalowana tektury falistej. Papier przemysłowy, słabo zaklejony w masie (Internal sizing).

Tektura makulaturowa gramatura 350 g/m^2, wykonana z włókien pochodzących z recyclingu, nie zaklejona. Materiał ten o bardzo niskiej wartości rynkowej, wykorzystywany jako tektura przekładkowa, wypełnienie opakowań transportowych lub mebli tapicerowanych.

Tektura KRAFTLINER 300 g/m^2 – Materiał przemysłowy wykonany w ponad 80 % z włókien pierwotnych – celulozy otrzymywanej metodą siarczanową, (warstwa zewnętrzna w 100%). Papiery typu KRAFTLINER pomimo braku zaklejenia powierzchniowego charakteryzują się niską chłonnością, wysoką barierowością.

Tabela 1 Podstawowe właściwości stosowanych materiałów papierowych

Nazwa materiału papierowego	Gramatura	Gęstość pozorna	Chłonność powierzchniowa, $Cobb_{60}$,	Wskaźnik chłonności $Cobb_{60}$, g wody/g b.s. masy	Indeks odporności na przepuklenie	Uwagi
Jednostka	[g/m^2]	[g/cm^3]	[g/m^2]	[g wody/g b.s. masy]	[kPa/g]	[-]
Bibuła WHATMANA	70	0,497	155	2,21	1,76	
Papier WELLENSTOFF	130	0,652	144	1,1	2,73	słabo zaklejony AKD
Tektura makulaturowa	350	0,712	250	0,71	2,23	
Tektura KRAFTLINER	300	0,751	39	0,13	4,27	zaklejony AKD



Rycina 2 zdjęcia papierów użytych do analizy bez powiększenia (1x) oraz w powiększeniu 50 x

Skrobia pszenna – (C*Flex 20002, Cargill, Incorporated, Minneapolis, MN, USA).

Związki krzemoorganiczne dobrano tak, aby zweryfikować zarówno wpływ ich wielkości (długości łańcuchów bocznych) jak i charakteru chemicznego, na ich dystrybucję w roztworze koloidowym skrobi oraz na osiągnięty poziom hydrofobizacji papieru. Następujące związki zastosowano w pracy MTMS (Metylotrimetoksysilan) CAS 1185-55-3; NTES (n-oktylotrietoksysilan) CAS 2943-75-1; AATMS (N-(2-Aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksysilan) CAS 1760-24-3; TES (Tetraetoksysilan) CAS 1978-10-04.

Wodorotlenek sodu (POCH, CAS no. 1310-73-2) wykorzystywany do obniżenia temperatury kleikowania skrobi.

3.1. Metody

3.1.1.Modyfikacja skrobi alkoksysilanami

Wodny roztwór skrobi pszennej (stężenie 5%) mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego, promieniowego, 4 ramiennego przy prędkości 200 obr/min w podwyższonej temperaturze (70±5°C) w obecności wodorotlenku sodu (0,25% w/w) jako czynnika obniżającego temperaturę kleikowanie skrobi. Dodatkowym celem wprowadzenia wodorotlenku sodu do skrobi było rozluźnienie jej struktury, dzięki czemu szybciej następowało jej pęcznienie (Kolpak, Weih, & Blackwell, 1978; Okano & Sarko, 1985), co ułatwiało także penetrację silanów pomiędzy łańcuchami amylazy i amylopektyny. Otrzymany kleik skrobiowy ostudzono do temperatury 35±5°C i mieszając wprowadzono związki krzemoorganiczne (2,5% w/w). W wyniku tego działania uzyskano jednorodne fizycznie mieszaniny. Lepkość roztworów gotowych do aplikacji Lepkość stosowanych roztworów oznaczano na wiskozymetrze Brookfielda. Zestawienie lepkości poszczególnych preparatów, przedstawiono w Tabeli 2

Tabela 2 Zestawienie lepkości oznaczona na wiskozymetrze Brookfielda

Rodzaj wrzeciona / Szybkość obrotowa wrzeciona	RV5 / 100 obr/min	RV3 / 100 obr/min	RV5 / 100 obr/min	RV5 / 100 obr/min
Mieszanka powlekająca / Rodzaj badanej lepkości	Skrobia 5%	Skrobia 5% TES 2,5%	Skrobia 5% AATMS 2,5%	Skrobia 5% MTMS 2,5%
Lepkość początkowa, mPa·s	3570	525	2130	2260
Lepkość końcowa, mPa·s	3489	440	2122	2012
Lepkość średnia, mPa·s	3521	482	2126	2124

Przygotowane preparaty hydrofobizujące poddano analizie chemicznej wraz z mikroobrazowaniem SEM w fazie gotowej do aplikacji lub naniesiono na wytwory papierowe.

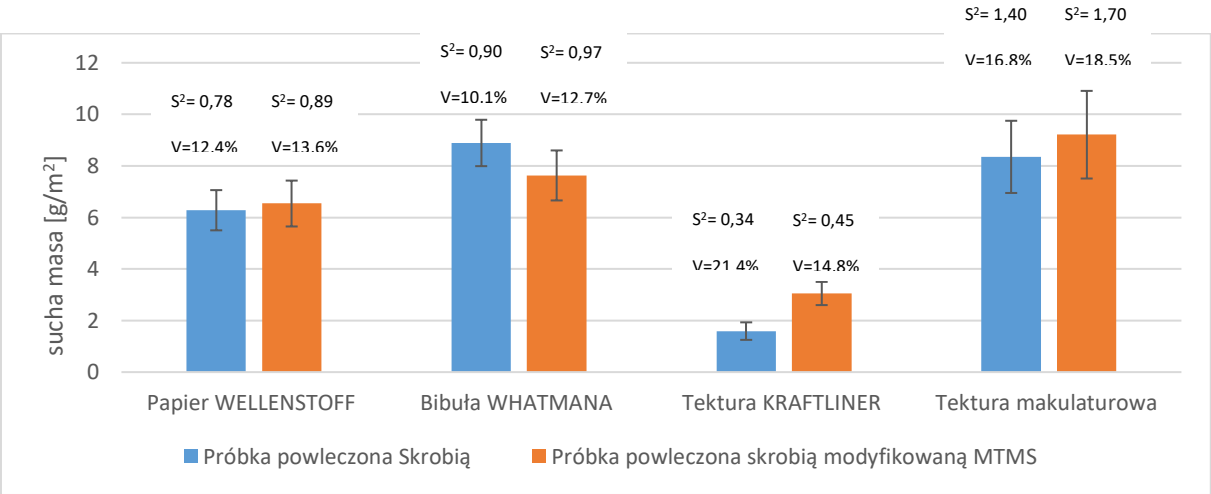
3.1.2. Analiza właściwości fizycznych układu silan – skrobia

Obrazowanie próbek skrobi oraz skrobi modyfikowanej silanami zostało wykonane za pomocą metody Cryo-SEM, która umożliwiła badanie próbki bezpośrednio w stanie zeszklonym. Zdjęcia wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu JEOL JSM-7001F TTLS (JEOL Ltd., Japonia) wyposażonego w system PP3000T cyro-SEM, który umożliwia przygotowanie, tworzenie i transport zamarzniętych próbek do komory SEM. Analizę wykonywano w Centrum NanoBiomedycznym Uniwersytetu Im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

3.1.3. Aplikacja preparatu na bazowy wytwór papierowy

Naniesienie modyfikowanej skrobi na powierzchnię materiałów wykonane zostało za pomocą prętu Meyer`a nr 5 pozwalającego zaaplikować stałą grubość mokrej powłoki wynoszącą 12,7 µm, przy stałej prędkości posuwu 5 m/min. Skrobię modyfikowaną aplikowano na wyrób w temperaturze 35±5 ˚C. Po aplikacji wytwór papierowy suszono w temperaturze 23 ˚C w wilgotności 50% przez 24 godziny.

Suchą masę naniesionej powłoki wytypowanych papierów przemysłowych o różnej chłonności dla wytypowanego silanu MTMS przedstawiono na rycinie 3.



Rycina 3 Ilość naniesionej powłoki wyrażonej w gramach na metr kwadratowy suchej masy na różne podłoża

3.1.4.Analiza chemiczna powlekanego papieru (układ papier – skrobia - celuloza)

Ocenę występowania połączeń chemicznych pomiędzy silanami a skrobią i celulozą dokonano poprzez analizę osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni spektroskopii odbiciowej z transformacją Fouriera. W celu określenia trwałości połączeń pomiędzy silanami, skrobią i celulozą powleczony papier poddano wymywaniu. Proces wymywania polegał na zanurzeniu materiału badawczego na okres 72 godzin w wodzie destylowanej. Wodę wymieniano 3 krotnie, co 24 godziny. Analiza spektroskopowa wykonana została w Fachhochschule Kuchl, Salzburg (Austria).

3.1.5.Właściwości sorpcyjne powlekanego papieru

Chłonność papieru określono za pomocą testu bazującego na metodyce $Cobb_{60}$ opisanej w standardzie PN-EN ISO 535:2014-05 (Papier i tektura -- Oznaczanie absorpcji wody -- Metoda $Cobb_{60}$). Z uwagi na wysoki stopień chłonności wyjściowej części użytych materiałów, celowo zastosowano odstępstwo od normy, i oznaczono masę wody zaabsorbowaną przez papiery nawet gdy zaobserwowano przesiąknięcie wody na stronę przeciwną. W tych przypadkach procedurę polegającą na odciśnięciu wałkiem nadmiaru wody na bibułę wykonano obustronnie.

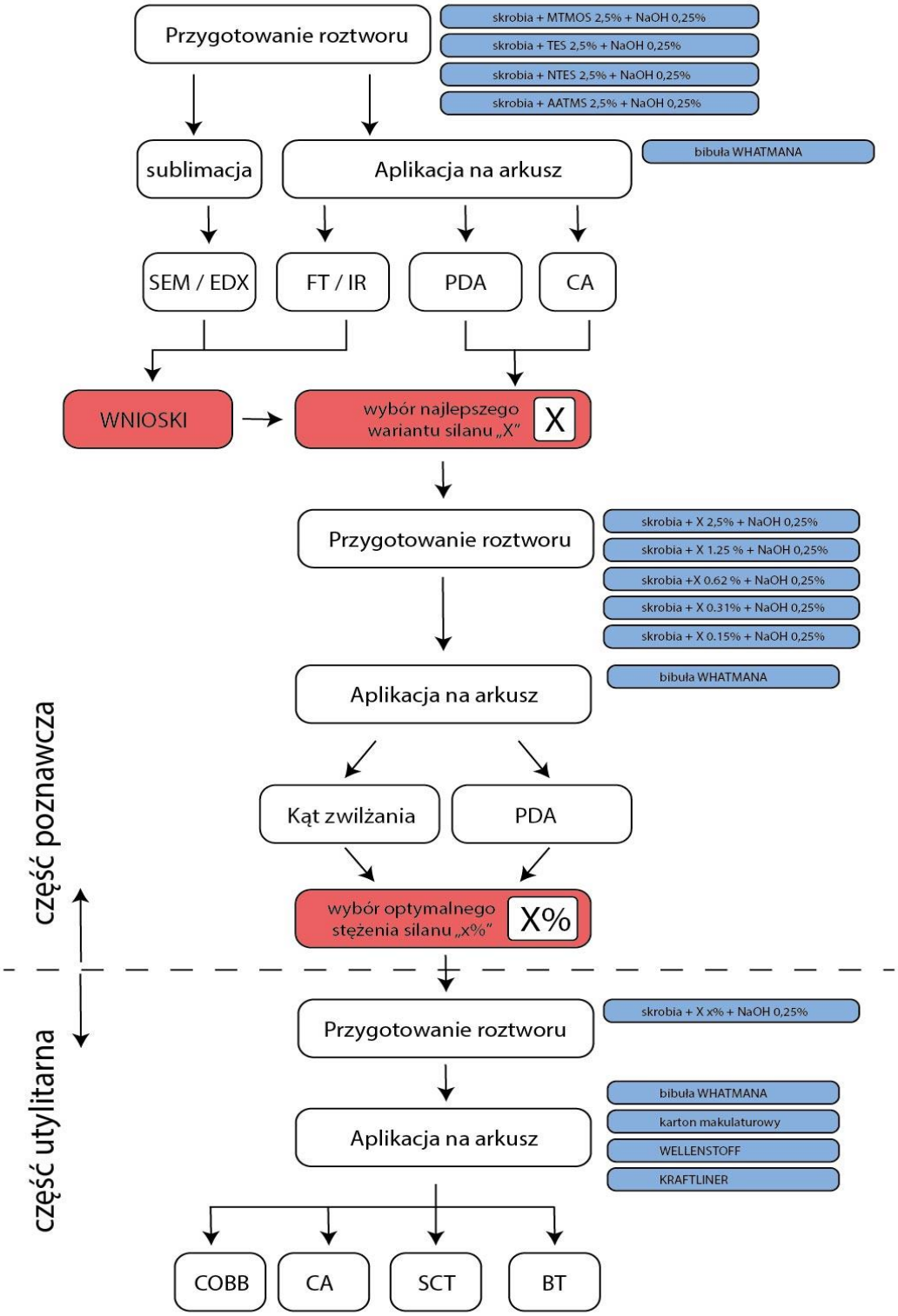
Dynamikę wnikania wody w strukturę papieru określono za pomocą aparatu PDA (Penetration Dynamics Analyzer) wytworzonym przez emtec-Electronic GmbH, Niemcy.

Właściwości hydrofobowe określono poprzez wyznaczenie kąta zwilżania. Oznaczenie dla bibuły WHATMANA jako papieru referencyjnego wykonano na goniometrze A PG-X+ wyprodukowanym przez Testing Machines Inc.

3.1.6.Właściwości wytrzymałościowe

W ramach badań wytrzymałościowych powleczone próbki papieru poddano próbie ściskania przy krótkim wpięciu SCT, dla obu orientacji włókien MD I CD, oraz rozciągania wielokierunkowego poprzez badanie przepuklenia BT, rozszerzonego o analizę energii pochłaniania, zarówno od strony powłoki jak i przeciwnej.

Szczegółowe badania wraz z mikroobrazowaniem, określeniem właściwości sorpcyjnych – kąt zwilżania oraz PDA wykonano dla wszystkich silanów. Wybrany wariant poddano kolejnej analizie, wpływu stężenia na właściwości sorpcyjne (PDA, kąt zwilżania). Wytypowany silan, aplikowany w stężeniu pozwalającym uzyskać najwyższe właściwości użytkowe zakwalifikowano do dalszych badań, polegających na adaptacji na wytypowane papiery przemysłowe (jako referencje, kolejne badania wykonano również dla bibuły WHATMANA). Dla kolejnych papierów określono stopień powleczenia (ilość gram suchej masy, suszonej w warunkach normalnych tj, 23°C, 50%RH przez 24 godziny), właściwości sorpcyjne (PDA, kąt zwilżania) uzupełnione o typowe badanie chłonności rozpowszechnione w przemyśle - $Cobb_{60}$. W celu określenia wpływu uzyskanych powłok na właściwości mechaniczne papierów wykonano kolejne badania wytrzymałościowe (BT,SCT). Szczegółowy algorytm badań przedstawiono na rycinie 4

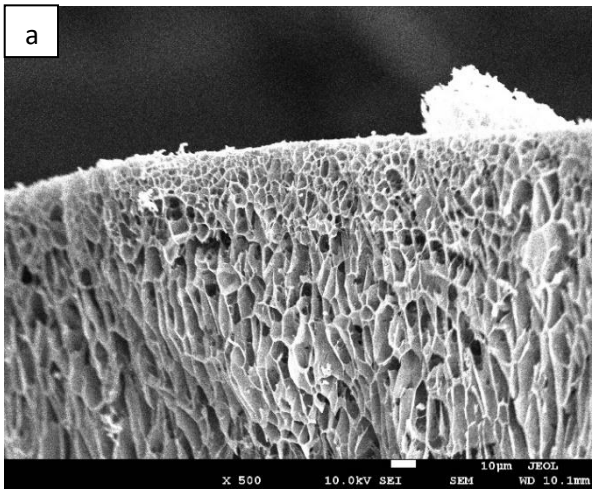


Rycina 4 Schemat przeprowadzonych badań

4. Wyniki i ich omówienie

4.1. Obrazowanie i dystrybucja krzemu w modyfikowanej skrobi

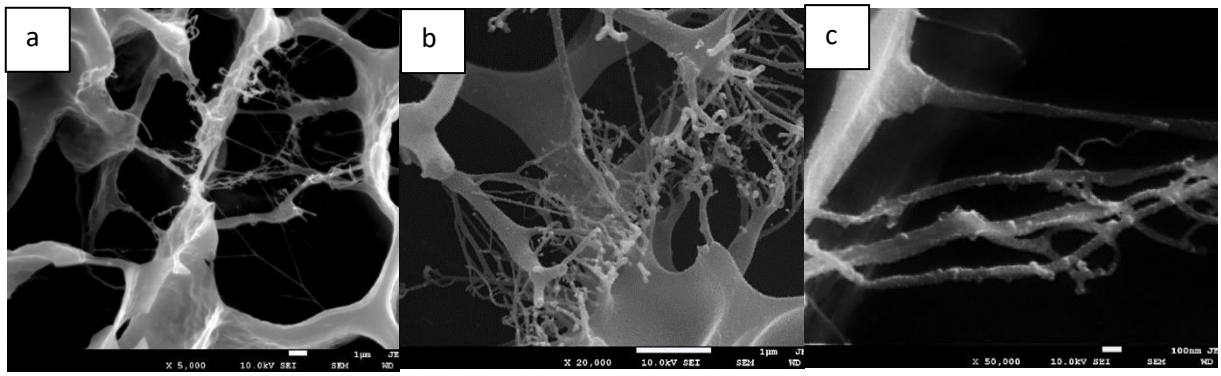
Na rycinie 5 przedstawiono obraz mikroskopowy skrobi po obróbce termicznej w roztworze wodnym. Obrazowanie kleiku skrobiowego w powiększeniu większym niż x5000 (przy energii 10kV) powodowało szybką degradację badanego materiału w konsekwencji czego nie uzyskiwano zdjęć o zadowalającej ostrości.



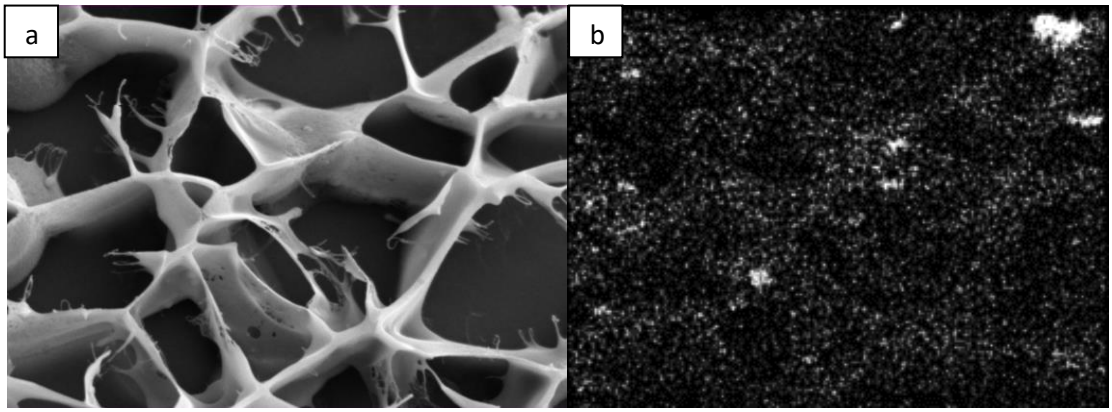
Rycina 5 Zdjęcia mikroskopowe Cryo-SEM wodnego roztworu zżelowanej x500

Na rycinie 6 zestawiono zdjęcia skrobi modyfikowanej MTMS (2,5% w/w). Obraz mikroskopowy przypomina obraz mikroskopowy skrobi niemodyfikowanej. Badany materiał charakteryzował się jednak znacznie większą stabilnością w porównaniu do struktury skrobi niemodyfikowanej. Zastosowana w trakcie analizy energia 10 kV pozwoliła na wykonanie zdjęć mikroskopowych w przybliżeniu 20 000 i 50 000 razy. Pomimo dużej dawki energii, nie zaobserwowano destrukcji próbki wynikającej z dostarczonych do niej elektronów (Rycina 6 b i c). Niemodyfikowany kleik skrobiowy uległ degradacji już przy 10 kV, tj. podczas analiz wykonywanych w przybliżeniu przekraczającym 5000 razy na rycinie 6 b zaobserwowano sieć łańcuchów skrobi, na końcu których widoczne są kuliste struktury. Analiza elementarna (EDX) pozwoliła stwierdzić, że struktury te zawierają bardzo wysoką zawartość krzemu. Masowa zawartość krzemu w tym obszarze wynosiła ok 2,35 % (1,27 % w stosunku atomowym). Związki krzemoorganiczne wbudowały się również w strukturę łańcucha skrobi, co dało się zaobserwować w postaci charakterystycznych jaśniejszych, kulistych obszarów zobrazowanych na rycinie 6 c. Stężenie krzemu w tych obszarach było dwukrotnie wyższe, niż w pozostałych fragmentach usieciowanego kleiku skrobiowego. Zgodnie z wykonaną analizą EDX, średnia zawartość MTMS w strukturze kleiku wynosiła 1,8% masy (ok. 1.0% w stosunku atomowym). Najważniejszą informacją wynikającą z analizy struktury skrobi modyfikowanej MTMS było potwierdzenie, że wprowadzony związek krzemoorganiczny został rozdystrybuowany w całej usieciowanej strukturze skrobi. Na rycinie

7 b zaobserwować można mapę dystrybucji krzemu skrobi modyfikowanej za pomocą MTMS. Obecność atomów krzemu pokrywa się dokładnie ze strukturą kleiku skrobiowego.

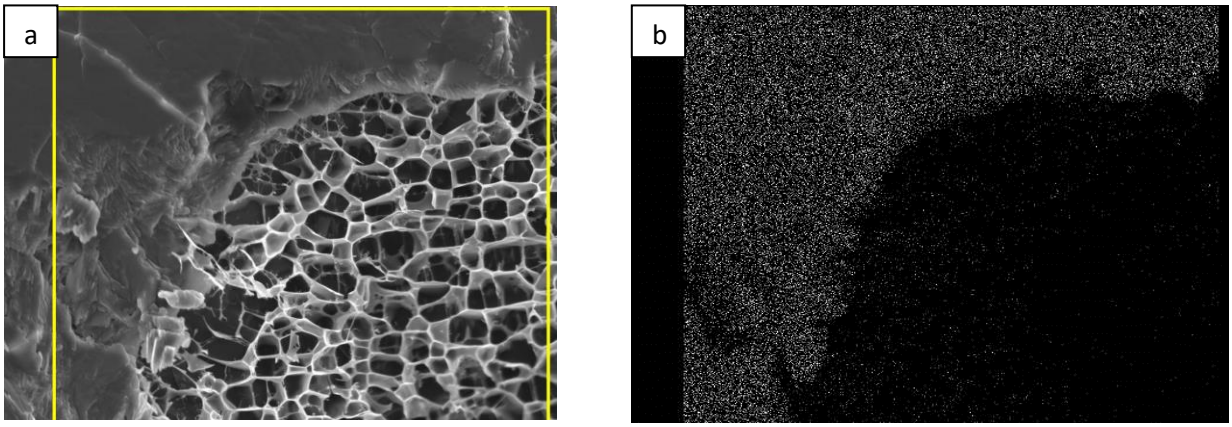


Rycina 6 Zdjęcia mikroskopowe Cryo-SEM wodnego roztworu zżelowanej skrobi modyfikowanej MTMS: a) wiązania wewnętrzne w zmodyfikowanej strukturze skrobi; b) wewnętrzne wiązania posiadające grupy silanowe x20 000; c) wewnętrzne wiązania posiadające grupy silanowe x50 000



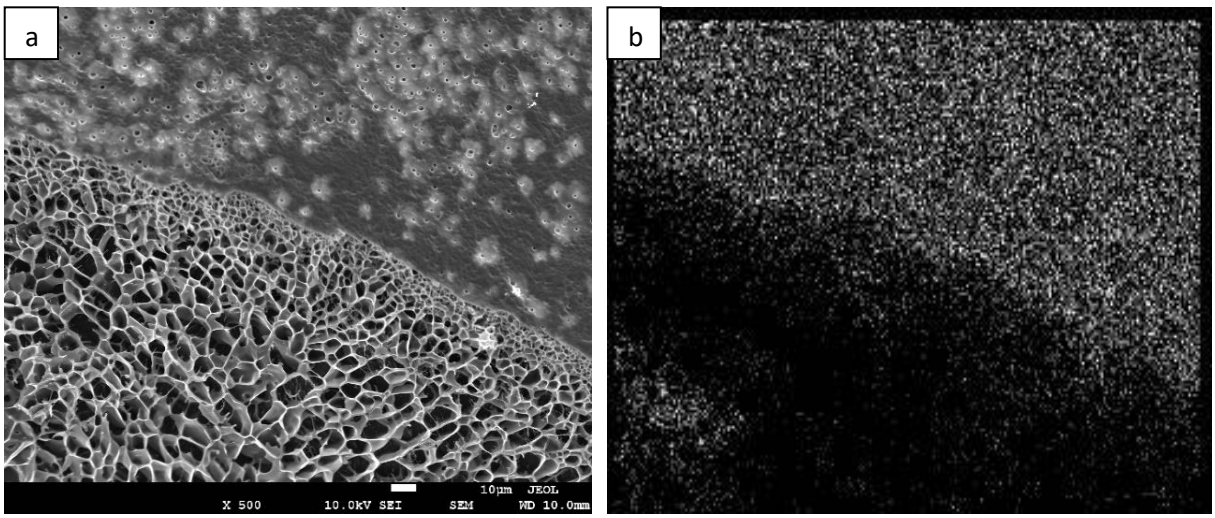
Rycina 7 Zdjęcia mikroskopowe Cryo-SEM wodnego roztworu zżelowanej skrobi modyfikowanej MTMS (a) oraz rozmieszczenie atomów krzemu w strukturze (b)

Uzyskane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że modyfikacja skrobi za pomocą NTES nie wpłynęła na zmianę trwałości struktury kleiku skrobiowego. Podobnie, jak w przypadku skrobi niemodyfikowanej, struktura badanego materiału uległa degradacji w trakcie wykonywania analizy (10 kV; przybliżenie x5000). Analiza EDX (Rycinie 8 a i b) potwierdziła, że powierzchnia próbki jest pokryta przez silan. Stężenie masowe krzemu na powierzchni badanego materiału wynosiło 9.11 % (4.53% w stosunku atomowym). Nie zlokalizowano natomiast obecności związków krzemoorganicznych na przekroju badanego materiału. NTES nie wbudował się zatem w strukturę skrobi, a jedynie zgromadził się na jej powierzchni.



Rycina 8 Zdjęcia mikroskopowe Cryo-SEM wodnego roztworu zżelowanej skrobi modyfikowanej NTES:; a) obszar analizy EDX zawierający strukturę wewnętrzną i zewnętrzną; b) analiza EDX koncentracji silanu

Na rycinie 9 przedstawiono obraz mikroskopowy skrobi modyfikowanej AATMS. Na zdjęciach również zaobserwować można różnicę w strukturze badanego materiału na jego powierzchni oraz na przekroju. Analiza EDX pozwoliła zaobserwować (Rycina 9b), że AATMS w strukturze skrobi zgromadził się przede wszystkim na powierzchni badanego materiału. Średni udział masowy krzemu na powierzchni materiału wynosił 5,03 % (2,69 % w stosunku atomowym) i był ok. dwukrotnie wyższy niż udział masowy krzemu, który oznaczono w wewnętrznej warstwie próbki (udział masowy i atomowy wynosił odpowiednio 2,26 % i 1,23 %). Warto podkreślić, iż zidentyfikowane w strukturze związki krzemoorganiczne stabilizowały cały układ, dzięki czemu możliwe było wykonywanie obrazowania w znacznie większym powiększeniu niż skrobi nie poddanej modyfikacji.

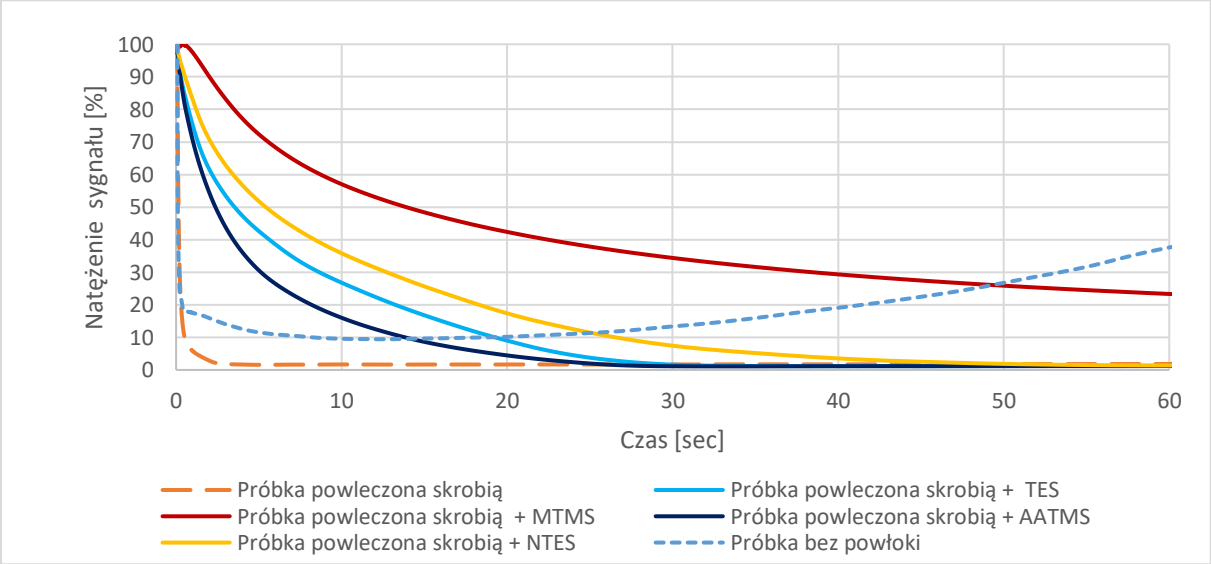


Rycina 9 Zdjęcia mikroskopowe Cryo-SEM wodnego roztworu zżelowanej skrobi modyfikowanej AATMS: a) różnice struktury pomiędzy wnętrzem, a powierzchnią; b) analiza EDX koncentracji silanu;

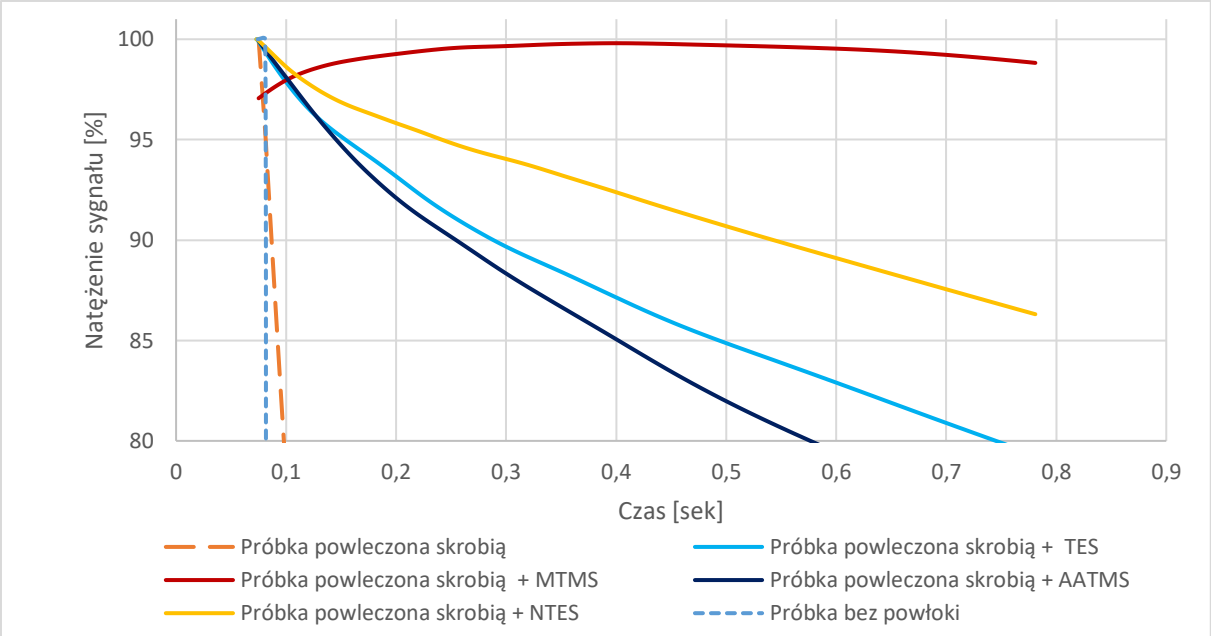
4.2. Absorpcja wody przez strukturę badanych próbek papieru

4.2.1. Analiza PDA

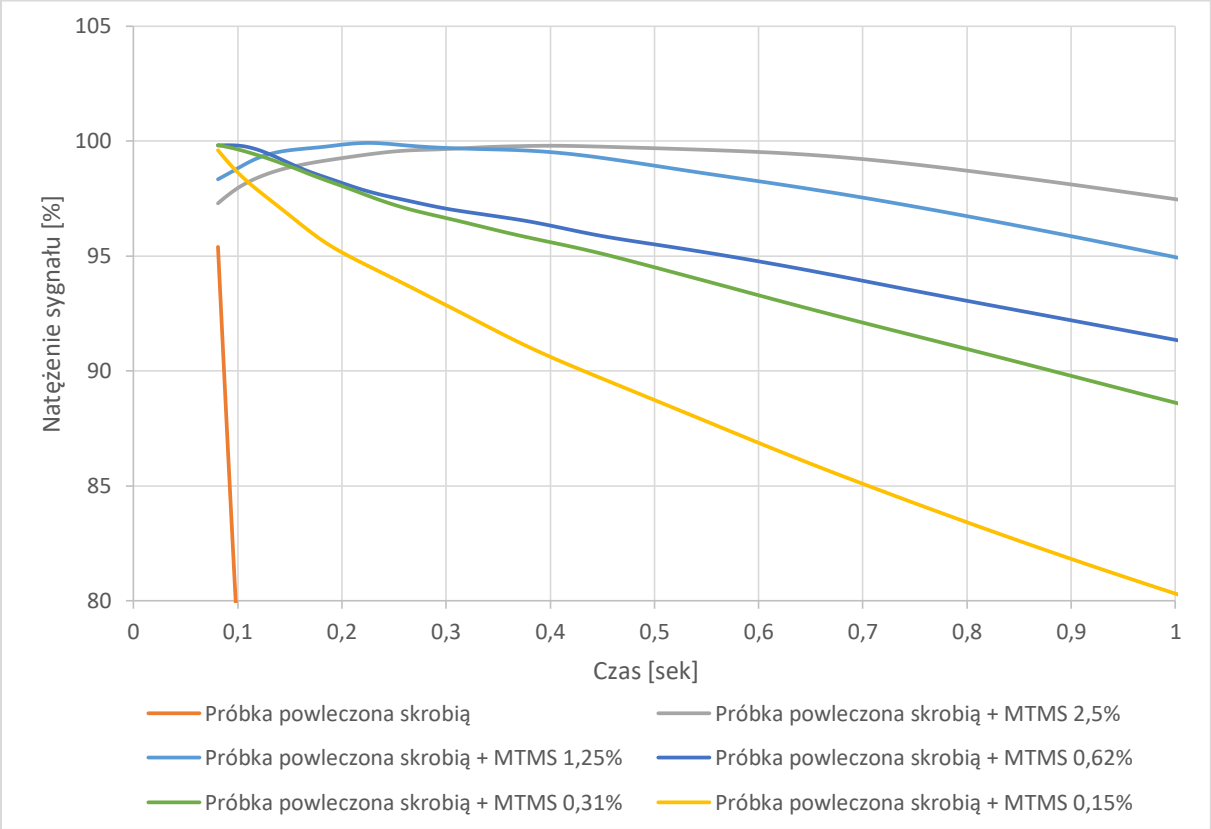
Na rycinie 10 przedstawiono zmiany natężenia sygnału fal ultradźwiękowych w funkcji czasu dla zakresu 0-60 sekund dla bibuły WHATMANA nie powlekanej, powlekanej skrobią oraz skrobią modyfikowaną badanymi silanami. Krzywa dla próbki niepowlekanej jest typowa dla materiałów silnie hydrofilowych, które nie wykazują żadnej bariery dla wody. Wzrost sygnału po 10 s pomiaru oznacza, że woda szybko i równomiernie wnikała w strukturę materiału, wyparła większość powietrza znajdującego się w porach a sam materiał zaczął pęcznieć. Uzyskane wyniki wskazują, że różne powłoki tłumią fale ultradźwiękowe w różnym stopniu w zależności od ich właściwości barierowych. Sorpcja wody zachodzi najszybciej dla powłoki skrobiowej, ale sam materiał z taką powłoką nie wykazuje już tak silnego pęcznienia jak bez powłoki. Ponadto utrzymująca się niska wartość sygnału pomiarowego może wskazywać, że skrobia spowodowała częściowe uwięzienie powietrza wewnątrz struktury, dzięki czemu przez długi czas zachowane są miejsca rozpraszania sygnału. Najwolniej woda wnikała w strukturę próbek powlekanych skrobią modyfikowaną NTES i, w szczególności, MTMS. Ta obserwacja wskazuje, że dodatek MTMS zapewnił najlepszy efekt hydrofobizacji materiału celulozowego w stosunku do wody. Przebiegi krzywych pomiarowych PDA wskazują, że w początkowej fazie kontaktu z wodą (tj. w czasie do 1 s) badane warianty próbek również wykazywały różne właściwości zwilżające (Rycina 11). Gwałtowny spadek sygnału dla papieru niepowlekanego w początkowej fazie zwilżania wskazuje na brak bariery hydrofobowej na powierzchni i jej szybkie zwilżanie. Wzmocnienie sygnału w pierwszej fazie zaobserwowano jedynie dla powłoki skrobi z dodatkiem MTMS.



Rycina 10 Natężenie fal ultradźwiękowych w funkcji czasu dla zakresu 0-60 sekund dla bibuły WHATMANA nie powlekanej, powlekanej skrobią oraz skrobią modyfikowaną różnymi silanami (MTMS,TES,NTES,AATMS)



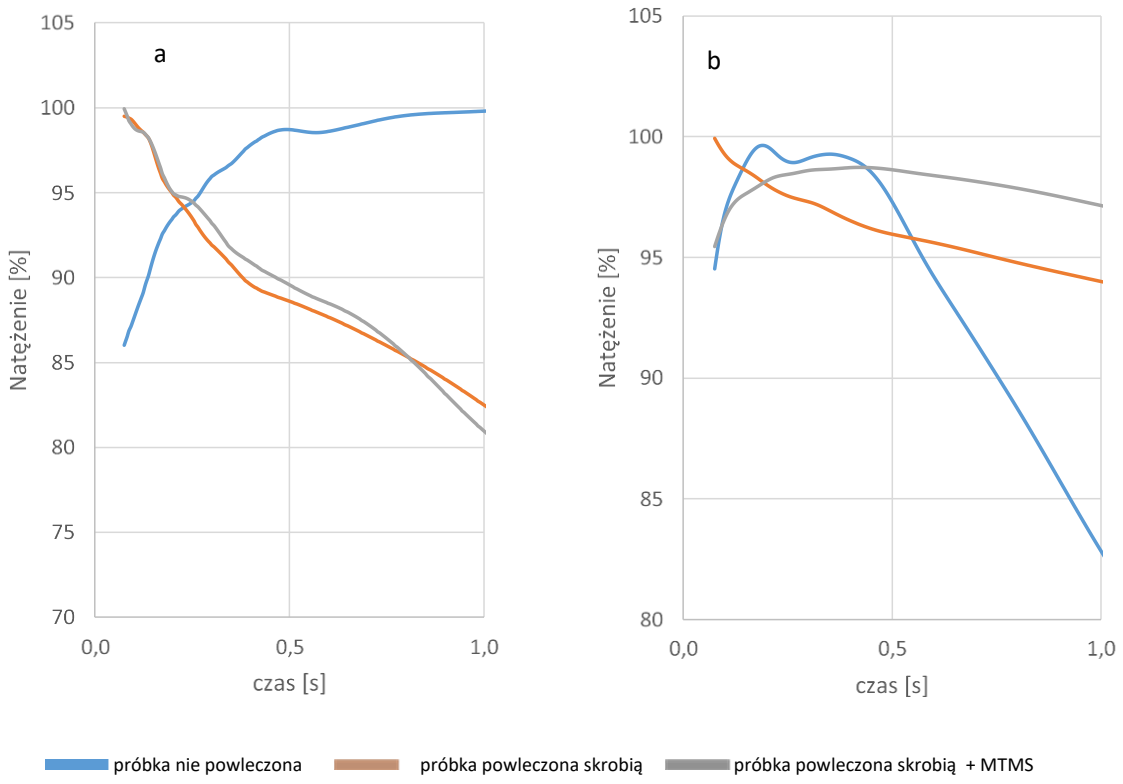
Rycina 11 Natężenie fal ultradźwiękowych w funkcji czasu dla zakresu 0-1 sekund dla bibuły WHATMANA nie powlekanej, powlekanej skrobią oraz skrobią modyfikowaną różnymi silanami (MTMS,TES,NTES,AATMS)



Rycina 12 Natężenie fal ultradźwiękowych w funkcji czasu dla zakresu 0-1 sekundy dla bibuły WHATMANA powleczonej skrobią oraz skrobią modyfikowaną przy różnych stężeniach MTMS

Do dalszej fazy badań wytypowano układ oparty na MTMS, dla którego poprzez analizę PDA dobrano odpowiednie stężenie (Rycina 12). Uzyskanie charakterystycznego wzmocnienia sygnału w analizie czasu 0-1 sek zaobserwowano dla stężenia 1,25%, oraz 2,5 %.

W kolejnym etapie zweryfikowano właściwości sorpcyjne wytypowanego preparatu (skrobia modyfikowana MTMS przy stężeniu 2,5%) dla wybranych próbek papierów wytworzonych w warunkach przemysłowych. Celem tego badania było stwierdzenie, czy rozwiązanie to mogłaby być stosowane niezależnie od wcześniej zastosowanych technologii (np. zaklejanie papieru, obecność skrobi w masie itp.). Do eksperymentów wytypowano cztery, wymienione w Tabeli 2, rodzaje wytworów papierowych. Tektura Makulaturowa powleczona skrobią modyfikowaną MTMS, posiadała podobną charakterystykę do modelowej bibuły WHATMANA. W przypadku papierów KRAFTLINER jak i WLEENSTOFF (Rycina 13), które wyjściowo wykazywały występowanie bariery (wzrost natężenia w pierwszej fazie), dodatnie powłoki na bazie skrobi + MTMS obniżyło jej skuteczność.



Rycina 13 Porównanie natężenia fal ultradźwiękowych w funkcji czasu dla zakresu 0-1sec dla papieru KRAFTLINER (a) oraz WELLENSTOFF (b)

Powyższe obserwacje można uzupełnić odnosząc się do wcześniej przedstawionych na rycinie 3 (strona 8), na której pokazano bezwzględną masę powłok (wyrażoną w gramach na metr kwadratowy suchej masy) naniesionych na różne podłoża. Warto bowiem zaznaczyć, że pomimo zastosowania stałego elementu nanoszącego (pręta Mayera), ze względu na różną porowatość testowych papierów, finalna ilość materiału powlekającego, który pozostał na papierze jest zróżnicowana. Część mieszaniny powlekającej mogła równocześnie tworzyć powłokę i wniknąć w porowatą strukturę papieru. Największą ilość naniesionej mieszaniny powlekającej zaobserwowano

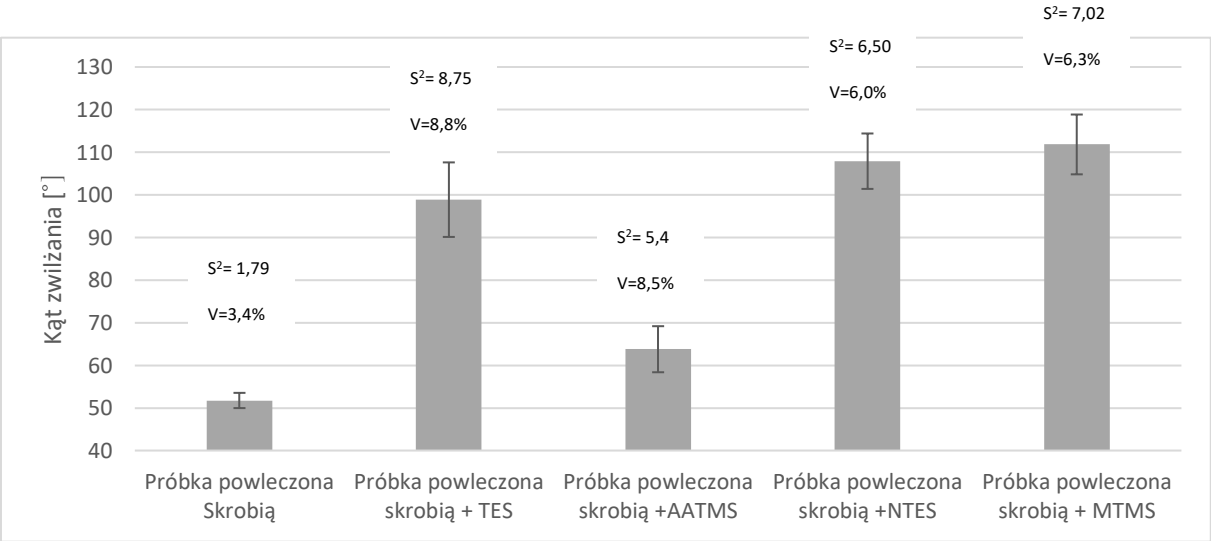
dla bibuły WHATMANA, następnie tektury MAKULATUROWEJ i papieru WELLENSTOFF, zaś tektura KRAFTLINER wchłonęła ponad 50% mniej mieszaniny w stosunku do bibuły i tektury makulaturowej.

4.2.1.Chłonność podłoża - Analiza metodą $Cobb_{60}$

Uzupełnieniem analizy PDA były badania chłonności powierzchniowej metodą $Cobb_{60}$, która pozwoliła określić ogólną skuteczność aplikowanych powłok dzięki dużej powierzchni próbki oraz dłuższego czasu pomiaru. Wykonane analizy zarówno dla papieru bazowego – bibuły WHATMANA, tektury MAKULATUROWEJ i papieru WELLLENSTOFF powleczonych skrobią modyfikowaną MTMS, wykazały wyraźne ograniczenie chłonności. W przypadku tektury makulaturowej o wysokiej chłonności początkowej, spadek był najbardziej wyraźny z 250 do 31 g/m^2. Dla papieru KRAFTLINER, który wyjściowo wykazywał niską chłonność 39 g/m^2, po zaaplikowaniu preparatu MTMS chłonność obniżyła się do poziomu 27g/m^2.

4.2.2.Kąt zwilżania powleczonego papieru

Kąt zwilżania jest często stosowany do określenia, czy dany materiał jest hydrofobowy, czy hydrofilowy. W niniejszej pracy zastosowano klasyfikację, według której za materiał hydrofobowy uznawano papier, dla którego kąt zwilżania był większy niż 60°.



Rycina 14 Kąt zwilżania powierzchni przy użyciu skrobi natywnej oraz różnych alkoksysilanów wyznaczony na bibule WHATMANA

Szczegółowe wyniki badań statycznego kąta zwilżania dla bibuły WHATMANA i wytypowanych wariantów silanów zestawiono na rycinie 14. Najwyższy, statyczny kąt zwilżania (115°) zaobserwowano dla skrobi modyfikowanej MTMS, co w kontekście badań strukturalno-chemicznych oraz badań PDA było rezultatem potwierdzającym dużą odporność materiału na działanie wody. W tym przypadku

można mówić o wysokiej hydrofobizacji materiału. Wartość statycznego kąta zwilżania dla skrobi zawierającej NTES (113°) wynikał w dużym stopniu z równomiernej dystrybucji silanu w próbce. Pomimo niskiej barierowości wykazanej w badaniu PDA zdjęcia SEM potwierdziły wysoką koncentrację krzemu na powierzchni powłoki skrobiowej, co pozwoliło utworzyć film krzemowy wpływający na wzrost badanego parametru. Skrobia naniesiona na nośnik celulozowy w niewielkim stopniu zwiększała parametr statycznego kąta zwilżania (zmierzona wartość równa 51°). Podobne wyniki zaobserwowano dla silanu modyfikowanego z AATMS (61°). Niski parametr kąta zwilżania w tym przypadku mógł być spowodowany hydrofilowym charakterem cząsteczki silanu. Ze względu na bardzo szybką absorpcję wody do nośnika celulozowego niemożliwe było wykonanie powtarzalnych badań dla samej celulozy.

Znaczącą redukcję stopnia hydrofobizacji dla różnych stężeń uzyskano już dla wartości 0,15%. Wyniki pomiaru potwierdziły skuteczność hydrofobizacji powierzchni przy użyciu skrobi modyfikowanej alkoksysilanami, badania przy różnych stężeniach MTMS, dowiodły, że już niewielki dodatek, znacząco zmienia parametry wyrobu.

Podsumowując, można stwierdzić, że nie wszystkie badane kompozycje silanów – mimo posiadanych właściwości hydrofobowych pozwoliły na uzyskanie zadowalających efektów w odniesieniu do materiałów papierowych. Jest to ważna informacja, która wskazuje, iż związków tych nie należy ogólnie traktować jako hydrofobowe w aspekcie ich wykorzystania w technologii papieru.

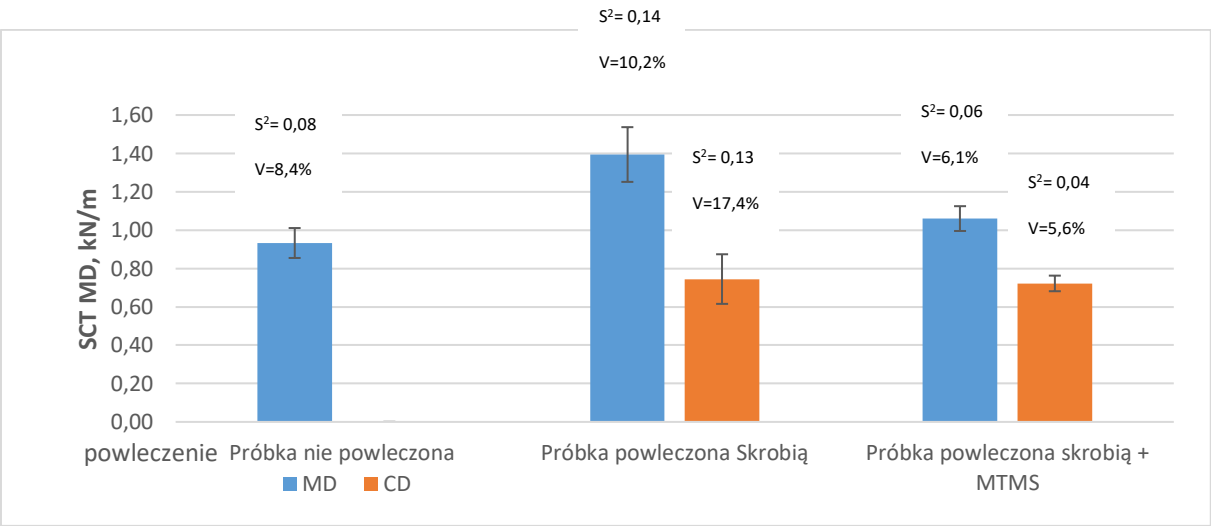
4.3. Właściwości wytrzymałościowe powlekanych papierów

Odporność materiałów papierowych na uszkodzenia mechaniczne jest jedną z podstawowych cech użytkowych, której oczekuje się od praktycznie każdego rodzaju wytworu. Wiele dodatków masowych (np. wypełniacze) powoduje poprawę innych właściwości, ale jednocześnie obniża właściwości wytrzymałościowe. Dlatego też przy opracowywaniu nowych dodatków masowych każdorazowo konieczne jest wykonanie badań wpływu tych dodatków na najważniejsze – z punktu widzenia danego rodzaju wytworu – właściwości wytrzymałościowe.

4.3.1. Odporność na ściskanie przy krótkim wpięciu (SCT)

Pomiar SCT należy obecnie do podstawowych badań właściwości wytrzymałościowych papierów przeznaczonych do produkcji opakowań. Jest to parametr, na który wpływa kierunek ułożenia włókien w papierze, dlatego też pomiary wykonywane były zarówno w kierunku MD jak i CD. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że z wyjątkiem papieru referencyjnego – bibuły WHATMANA - obecność powłoki zarówno skrobiowej jak skrobiowej z dodatkiem MTMS nie wpłynęła

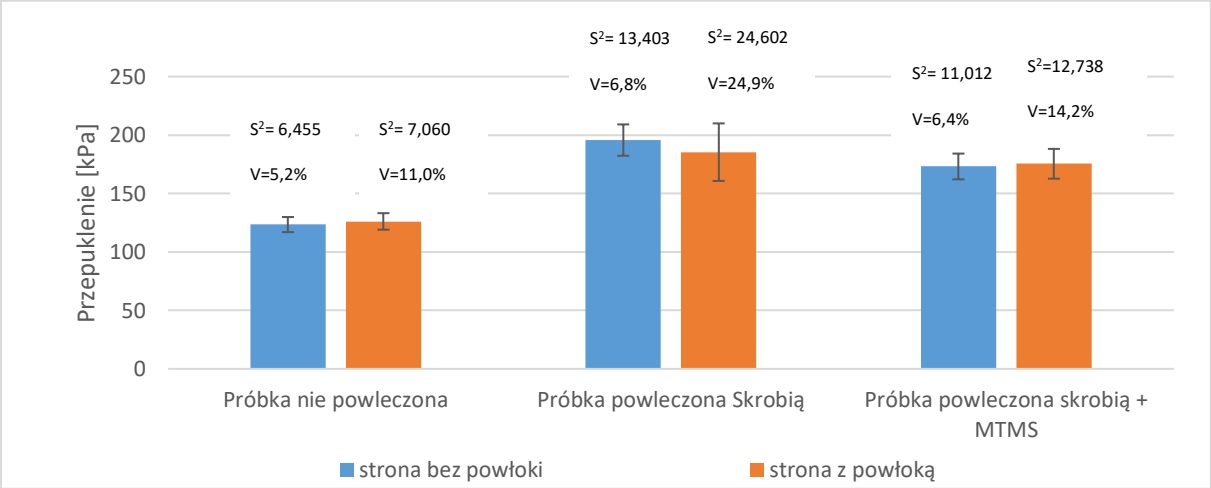
w znaczący sposób na badany parametr. Widoczną różnicę zaobserwowano dla bibuły WHATMANA gdzie dla kierunku MD wytrzymałość niepowleczonego papieru wyniosła 0,93 kN/m, papieru powleczonego skrobią 1,39 kN/m – znaczące wzmocnienie, oraz skrobi modyfikowanej MTMS 1,06 kN/m – wzmocnienie w stosunku do papieru natywnego, osłabienie w stosunku do skrobi niemodyfikowanej (Rycina 15)



Rycina 15 Porównanie wyników SCT dla bibuły Whatmana niepowlekanej, powlekanej skrobią oraz powlekanej skrobią modyfikowaną MTMS

4.3.2.Odporność na przepuklenie

Odporność na przepuklenie to drugi parametr wytrzymałościowy, który należy do podstawowych badań właściwości wytrzymałościowych papierów przeznaczonych do produkcji opakowań.



Rycina 16 Porównanie zmian ciśnienia przepuklającego dla obu stron bibuły WHATMANA bez powłoki, z powłoką skrobiową oraz z powłoką skrobiową zawierającą MTMS

Na rycinie 16 porównano odporność na przepuklenie bibuły WHATMANA. Wykres przedstawia wartości tego parametru dla papieru referencyjnego (bez powłoki), z naniesioną jednostronnie powłoką

skrobiową oraz z naniesioną jednostronnie powłoką skrobiową zawierającą MTMS. Pomiary były wykonywane dla obu stron papieru tzn. od strony powłoki (jeżeli istniała) oraz od strony, na którą powłoka nie była nigdy nakładana. Dla bibuły WHATMANA obie linie praktycznie się pokrywają, co oznacza, że papier nie wykazuje dwustronności. Po naniesieniu powłoki skrobiowej odporność na przepuklenie wzrosła z ok. 120 kPa do ok. 185 kPa. W przypadku obecności powłoki skrobiowej z dodatkiem MTMS, dla obu stron tego materiału odnotowano nieznaczny spadek odporności na przepuklenie – do ok. 178 kPa. Trzeba podkreślić, że mimo spadku wartość ta wciąż była wyższa niż wartość zarejestrowana dla papieru bez żadnej powłoki.

Również w tym przypadku potwierdziła się obserwacja z badania SCT, że dodatek MTMS może negatywnie wpływać na matrycę polimeru skrobiowego.

5. Wnioski

Na podstawie wykonanych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Niezależnie od rodzaju związku krzemoorganicznego jaki zastosowano w pracy, wszystkie testowane silany poprawiły właściwości hydrofobowe modelowego wytworu papierowego – bibuły WHATMANA. Jednocześnie zaobserwowano, iż najlepsze efekty hydrofobizacji osiągnięto wykorzystując cząsteczkę zawierającą grupę metylową zamiast łańcucha węglowego, tj. metyltrimetoksysilan (MTMS). Tylko dla tego związku uzyskano równomierną dystrybucję krzemu w mieszaninie skrobi. Związki o dłuższych łańcuchach węglowych, lub zawierające grupy aminowe w łańcuchach bocznych, miały tendencję do akumulowania się na powierzchni roztworu. MTMS wbudował się w strukturę skoloidowanej skrobi. Zaobserwowano wzmocnienie wytrzymałości struktury skrobi. Badany materiał charakteryzował się znacznie większą stabilnością w porównaniu do struktury skrobi niemodyfikowanej podczas analizy SEM. W przeciwieństwie do skrobi niemodyfikowanej, lub modyfikowanej pozostałymi silanami, pomimo dużej dawki energii (10 kV) nie zaobserwowano destrukcji próbki wynikającej z dostarczonych do niej elektronów.
2. Wykazano, iż związek MTMS może tworzyć połączenia Si-O, z grupami hydroksylowymi skrobi lub celulozy, co w efekcie ułatwiało jego stabilizację w strukturze wyrobu. Uzyskana struktura jest trwała, w związku z powyższym związki krzemu nie ulegają szybkiemu procesowi wymywania.
3. W celu poprawy zdolności do hydrofobizacji właściwości skrobi za pomocą dodatku organosilanów do pożądanego stopnia (tj. takiego, dla którego papier wykazywał kąt zwilżania powyżej 100°) oraz uzyskania barierowego charakteru powłoki wystarczyła niewielka ilość (1,25% masy roztworu), co jest istotne z punktu widzenia potencjalnej komercjalizacji rozwiązania. W toku badań ustalono docelowe stężenie MTMS na poziomie 2,5% masy roztworu.
4. Początkowa chłonność wytworu papierowego oraz to, czy był on wcześniej poddany hydrofobizacji przy użyciu innych środków, miała duże znaczenie dla skuteczności działania badanych kompozycji hydrofobizujących. Stwierdzono, że w przypadku papierów wcześniej zaklejonych w masie lub charakteryzujących się niską chłonnością powierzchniową, skuteczność stosowanych w pracy kompozycji hydrofobizujących była mała. Przykładem może być tutaj badana tektura KRAFTLINER, która już od początku posiadała wysoki stopnień zaklejenia.

5. Stwierdzono, że przy ocenie stopnia hydrofobizacji materiału papierowego przy pomocy kompozycji opartych o skrobię i związki krzemoorganiczne, pomiar kąta zwilżania nie jest wystarczającym parametrem, który pozwala na uzyskanie rzetelnej informacji o jego właściwościach hydrofobowych. Zaobserwowano, iż dopiero szczegółowa analiza dynamiki wnikania cieczy (PDA), rozszerzona o metodę $Cobb_{60}$ pozwoliła uzyskać pełną informację o właściwościach barierowych dla wody, badanych wytworów.
6. Brak wpływu stosowanej kompozycji hydrofobizującej na samą strukturę włóknistą badanych papierów przemysłowych potwierdzają wyniki przedstawiające pochłanianie energii przepuklenia w funkcji ciśnienia przepuklającego. Wskazuje na to brak zmian wartości współczynników kierunkowych prostych, które opisują tę zależność.
7. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja skrobi środkiem MTMS, ogólnie nie wpływała negatywnie na właściwości wytrzymałościowe badanych materiałów papierowych. Nieznaczne obniżenie tych właściwości zaobserwowano dla papieru modelowego – bibuły WHATMANA, zarówno w przypadku przepuklenia (próby rozciągania) jak i SCT (próby ściskania). Spadek właściwości mechanicznych był jednak w granicach błędu statystycznego.
8. W wybranych papierach przemysłowych udało się uzyskać niedużą poprawę badanych właściwości wytrzymałościowych: dla tektury MAKULATUROWEJ zaobserwowano pewien wzrost odporności na przepuklenie od strony niepowleczonej. Podobnie w przypadku papieru typu KRAFTLINER. Wartości parametru SCT nieznacznie obniżyły się dla papierów WELLENSTOFF oraz dla tektury MAKULATUROWEJ. W pozostałych przypadkach utrzymywały się w granicach błędu statystycznego.

6. Literatura

Cunha, Ana G., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., & Gandini, A. (2010). Preparation and characterization of novel highly omniphobic cellulose fibers organic–inorganic hybrid materials. *Carbohydrate Polymers*, *80*(4), 1048–1056. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.023

Cunha, Ana Gisela, Freire, C., Silvestre, A., Neto, C. P., Gandini, A., Belgacem, M. N., Beneventi, D. (2010). Preparation of highly hydrophobic and lipophobic cellulose fibers by a straightforward gas–solid reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, *344*(2), 588–595. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.057

Frank, B. (2014). Corrugated Box Compression-A Literature Survey: Corrugated Box Compression-A Literature Survey. *Packaging Technology and Science*, *27*(2), 105–128. https://doi.org/10.1002/pts.2019

Ganicz, T., Olejnik, K., Rózga-Wijas, K., & Kurjata, J. (2020). New Method of Paper Hydrophobization Based on Starch-cellulose-siloxane Interactions. *BioResources*, *15*(2), 4124–4142.

Hill, C. a. S., Farahani, M. R. M., & Hale, M. D. C. (2004). *The use of organo alkoxysilane coupling agents for wood preservation*. *58*(3), 316–325. https://doi.org/10.1515/HF.2004.049

Holik, H. (Red.). (2013). *Handbook of Paper and Board* (1. wyd.). Wiley. https://doi.org/10.1002/9783527652495

Hubbe, M. A. (2006). Bonding between cellulosic fibers in the absence and presence of dry-strength agents–A review. *BioResources*, *1*(2), 281–318.

Hubbe, M. A. (2007). Paper's resistance to wetting–A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, *2*(1), 106–145.

Kolpak, F. J., Weih, M., & Blackwell, J. (1978). Mercerization of cellulose: 1. Determination of the structure of mercerized cotton. *Polymer*, *19*(2), 123–131.

Mark, R. E., Borch, J., & Habeger, C. (2002). *Handbook of physical testing of paper* (T. 1). Crc Press.

Modzelewska, I. (2006). *Folia Forestalia Polonica 37: 33-45*. 13.

Okano, T., & Sarko, A. (1985). Mercerization of cellulose. II. Alkali–cellulose intermediates and a possible mercerization mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, *30*(1), 325–332.

Ouellette, R. J., & Rawn, J. D. (2015). *Principles of Organic Chemistry*. Academic Press.

Paquet, O., Krouit, M., Bras, J., Thielemans, W., & Belgacem, M. N. (2010). Surface modification of cellulose by PCL grafts. *Acta Materialia*, *58*(3), 792–801. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.09.057

Popil, R. E., & Hojjatie, B. (2010). Effects of component properties and orientation on corrugated container endurance: CYCLIC HUMIDITY CORRUGATED BOX ENDURANCE. *Packaging Technology and Science*, *23*(4), 189–202. https://doi.org/10.1002/pts.889

Thorn, I., & Au, C. O. (Red.). (2009). *Applications of Wet-End Paper Chemistry*. Dordrecht: Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6038-0

Tshabalala, M. A., & Gangstad, J. E. (2003). Accelerated weathering of wood surfaces coated with multifunctional alkoxysilanes by sol-gel deposition. *Journal of Coatings Technology*, *75*(943), 37–43. https://doi.org/10.1007/BF02730098

7. Wykaz skrótów

AATMS -ang.(N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane), –N-(2-Aminoetylo)-3-aminopropylotrimetoksysilan

AKD - ang. Alkyl Ketene Dimer, Dimer ketonu alkilowego (środek zaklejający)

ASA – ang. Alkenyl Succinic Anhydride, Bezwodnik kwasu bursztynowego (środek zaklejający)

BT- ang. Bursting test, Pomiar odporności papieru na przepuklenie

CA – *ang. Contact Angle*, Kąt zwilżania

CAS – *ang. Chemical Abstracts Service,* Chemiczna naukowa baza danych

CD – ang. Cross Direction, Kierunek poprzeczny (do biegu maszyny papierniczej)

EDX - *ang. Energy Dispersive X-ray,* Skaningowa mikroskopia elektronowa

FTIR – *ang. Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Spektrometria w podczerwieni z transformacją Fouriera

MD – *ang. Machine Direction*, Kierunek maszynowy (równoległy do biegu maszyny papierniczej)

MTMS – *ang*. Methyltrimethoxysilane, Metylotrimetoksysilan

NTES – *ang. n-octyltriethoxysilane*, N-oktylotrietoksysilan

PDA – *ang. Penetration Dynamics Analyzer, A*nalizator Dynamiki Wnikania (cieczy)

SCT – *ang. Short-Span Compression Test*, Pomiar zgniatania papieru przy krótkim wpięciu

SEM – *ang. Scanning Electron Microscope*, Skaningowy mikroskop elektronowy

8. Streszczenie

Hydrofilowy charakter włókien celulozowych, determinuje ich przydatność w produkcji papieru, wpływa jednak w znaczącym stopniu na właściwości użytkowe wytworów z niego wykonanych. Papier w miarę absorpcji wody ciekłej lub gazowej, traci swoje właściwości wytrzymałościowe, co jest jego największą wadą w przemysłowych aplikacjach. W celu poprawy odporności na działanie wody, papier zakleja się (hydrofobizuje) przy użyciu zarówno naturalnych jak i syntetycznych środków. Skrobia wykorzystywana w przemyśle papierniczym na szeroką skalę, wykazuje duży potencjał do wykorzystania jako nośnik substancji o charakterze hydrofobowym, takim jak związki krzemoorganiczne. W niniejszej pracy zbadano aspekt naukowy, zjawisk zachodzących w strukturze skrobi modyfikowanej różnorodnymi pod względem budowy chemicznej związkami krzemoorganicznymi. Pod względem utylitarnym zbadano skuteczność wykorzystania skrobi modyfikowaniej w celu hydrofobizacji wybranych wytworów papierowych. Badania wykazały, że struktura i właściwości fizyczne związków krzemoorganicznych znacząco wpływają na skuteczność metody. Związki o dużych cząsteczkach, charakteryzowały się znacznie gorszą dystrybucją w układzie skrobiowym, aniżeli związki o cząstkach małych jak metyltrimetoksysilan. Związek ten wykazał się znacznie lepszą skutecznością w aspekcie hydrofobizacji po aplikacji na wytwór papierowy. Badane parametry jak chłonność, barierowość, czy zwilżalność powierzchni wyraźnie poprawiały się po aplikacji otrzymanego roztworu. Już niewielki dodatek MTMS rzędu 2,5% w stosunku do skrobi naniesiony na powierzchnię w ilości poniżej 10 g/m^2 pozwala zmienić charakter wytworu z silnie chłonnego na hydrofobowy. Metoda ta nie wpływa negatywnie na właściwości wytrzymałościowe, co jest niezwykle istotne z punktu potencjału wdrożenia przemysłowego.

9. Abstract

The hydrophilic nature of cellulose fibers determines their usefulness in the production of paper, however, it significantly affects the functional properties of products made of it. As paper absorbs liquid or humidity, it loses its strength properties, which is its biggest disadvantage in industrial applications. In order to improve water resistance, paper is sized (hydrophobized) using both natural and synthetic agents. Starch, used on a large scale in the paper industry, has great potential to be used as a carrier for substances of a hydrophobic nature, such as organosilicon compounds. This work investigates the scientific aspect of the phenomena occurring in the structure of starch modified with organosilicon compounds with various chemical structures. From the utilitarian point of view, the effectiveness of using modified starch for the hydrophobization of selected paper products was investigated. Research has shown that the structure and physical properties of organosilicon compounds significantly affect the effectiveness of the method. Compounds with large molecules were characterized by much worse distribution in the starch structure than compounds with small particles, such as methyltrimethoxysilane. This compound showed much better effectiveness in terms of hydrophobization after application to a paper product. The tested parameters, such as absorbency, barrier or wettability of the surface, clearly improved after the application of the obtained solution. Even a small addition of MTMS of 2.5% in relation to starch applied to the surface in an amount below 10 g / m^2 allows the product to change its character from highly absorbent to hydrophobic. This method does not adversely affect the strength properties, which is extremely important from the point of view of the industrial implementation potential.