

SLOBODAN JOVANOVIĆ<sup>1</sup>  
MILORAD KRGOVIĆ<sup>1</sup>  
DANIJELA OŠAP<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
Univerzitet u Beogradu,  
Beograd

<sup>2</sup>Fabrika kartona "Umka",  
Beograd

PREGLEDNI RAD

678.4+678.6:676.01

## PRIMENA PRIRODNIH I SINTETSKIH POLIMERA U PROIZVODNJI PAPIRA

*U okviru ovoga rada je dat pregled najviše korišćenih prirodnih i sintetskih polimera u proizvodnji papira, kartona i lepenke. Ukazano je na fizičko hemijske interakcije prirodnih i sintetskih polimera sa celuloznim vlaknima i samim tim i način na koji ovi polimeri utiču na poboljšanje procesa proizvodnje, kao i na poboljšanje svojstava papira.*

Proizvodnja papira, kartona i lepenke različitih kvaliteta pri dostignutim tehničkim uslovima proizvodnje ne bi bila moguća bez primene aditiva (dodataka – pomoćnih sredstava) [1–3]. Među aditivima vrlo važno mesto i po količini i po značaju zauzimaju prirodni i sintetski polimeri [4]. U poslednjih desetak godina došlo je do značajnih unapređenja u ovoj oblasti, pa smo smatrali za potrebno da napravimo jedan pregled trenutno najviše korišćenih prirodnih i sintetskih polimera pri proizvodnji papira, kartona i lepenke u svetu i ukažemo na mogućnosti primene polimera u cilju dobijanja papira, kartona ili lepenke sa željenim svojstvima, koja su maksimalno prilagođena njihovoj oblasti primene.

Prema podacima prikazanim u tabeli 1 pri proizvodnji papira u periodu od 1995. do 2005. godine došlo je do značajnog porasta udela starog papira (sekundarnih vlakana) i to na račun primarnih vlakana (celulozna vlakna i drvenjača). Došlo je takođe i do blagog porasta udela skroba i sintetskih pomoćnih sredstava, kao i do opadanja udela soli aluminijuma. U najrazvijenijim zemljama kao što su npr. Nemačka, Japan ili Holandija, udeo starog papira u sirovinama za proizvodnju papira, kartona i lepenke u proseku je već prešao 60 mas.%. U ovim zemljama proizvodnja primarnih vlakana stagnira, a porast proizvodnje papira, kartona i lepenke pokriva se porastom korišćenja starog papira. Ukupan udeo aditiva pri proizvodnji papira u navedenom periodu nije se promenio (oko 3 mas.%), ali se ukupna količina utrošenih aditiva, uprkos povećanju njihove efikasnosti, značajno povećala zbog stalnog porasta proizvodnje papira u svetu, koja je u toku 2005. godine dostigla 375 miliona tona.

*Tabela 1. Prosečna potrošnja sirovina i pomoćnih sredstava – aditiva za proizvodnju papira, kartona i lepenke u svetu*  
*Table 1. Average consumption of raw materials and additives for production of paper, board and cardboard in world*

Sirovine	Udeo, mas.%		
	1995. god.	1999. god.	2005. god.
<b>1. celulozna vlakna</b> (drvo, jednogodišne biljke – primarna vlakna)	44	43	36
<b>2. drvenjača</b> (primarna vlakna)	11	11	10
<b>3. stari papir</b> (sekundarna vlakna)	34	35	43
<b>4. aditivi – pomoćna sredstva</b>	11	11	11
4.1. punioci i pigmenti	8	8	8
4.2. hemijski aditivi – pomoćna sredstva	3	3	3
4.2.1. skrob	1,5	1,5	1,6
4.2.2. soli aluminijuma	0,5	0,5	0,3
4.2.3. sintetska pomoćna sredstva	1,0	1,0	1,1

Ako se usvoji da u osnovne sirovine za proizvodnju papira spadaju samo prirodna vlakna, tada se sve druge supstance koje se koriste pri proizvodnji papira svrstavaju u aditive, odnosno pomoćna sredstva. Ako se iz pomoćnih sredstava izuzmu punioci i pigmenti, koji se sa udelom od 8 mas.% praktično mogu svrstati u osnovne sirovine za proizvodnju papira, sva ostala pomoćna sredstva se mogu podeliti u dve osnovne grupe. U prvu grupu spadaju pomoćna sredstva koja prevashodno olakšavaju, odnosno omogućavaju proizvodnju papira na savremenim papir–mašinama. U drugu grupu spadaju pomoćna sredstva koja prevashodno omogućavaju proizvodnju papira sa poboljšanim ili potpuno novim svojstvima. U tabeli 2 su prikazana najznačajnija pomoćna sredstva, koja

Adresa autora: S. Jovanović, Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija  
E–mail: boba@tmf.bg.ac.yu  
Rad primljen: jun 5, 2007.  
Rad prihvaćen: jul 15, 2007.

Tabela 2. Podela i namena pomoćnih sredstava – aditiva za proizvodnju papira, kartona i lepenke  
Table 2. Classification and purpose of additives for production of paper, board and cardboard

Pomoćna sredstva za poboljšanje proizvodnje	Pomoćna sredstva za poboljšanje proizvoda
Retenciona sredstva	Lepila – keljiva (masa, površina)
Sredstva za uklanjanje štetnih supstanci	Boje i optički izbeljivači
Antipenušavci – sredstva za uklanjanje mehura vazduha	Sredstva za povećanje zatezne čvrstoće u vlažnom i suvom stanju
Flokulaciona sredstva	Veziva u premazima za poboljšanje površinskih svojstava papira
Mikrobiocidi	Sredstva za dispergovanje punioca i pigmenata u premazima
Drugo	Drugo

se koriste pri proizvodnji papira, kartona i lepenke razvrstana na ovaj način. U ovome pregledu nisu uzeta u obzir pomoćna sredstva koja se koriste za izdvajanje vlakana iz drveta i jednogodišnjih biljaka.

Najveći deo pomoćnih sredstava navedenih u tabelama 1 i 2 čine prirodni i sintetski polimeri. Zbog toga će u okviru ovoga rada biti opisani najznačajniji prirodni i sintetski polimeri i ukazano na način njihovog delovanja i doprinos poboljšanju proizvodnje papira i svojstava gotovih proizvoda.

#### PRIMENA PRIRODNIH POLIMERA PRI PROIZVODNJI PAPIRA, KARTONA I LEPENKE

Od prirodnih polimera najveću primenu u proizvodnji papira ima skrob, pa će zbog toga o njemu biti najviše reči u ovome tekstu. Pored skroba i njegovih derivata, u manjim količinama se koriste i neki derivati celuloze i lignina, kazein i modifikovan kolofonijum.

Skrob je polisaharid, koji nastaje fotosintezom iz ugljendioksida i vode u praktično svim biljkama. U asimilacionoj fazi, kao prvi produkt asimilacije nastaje teško rastvorni tzv. asimilacioni skrob i skladišti se u obliku sitnih bezbojnih mikroskopskih čestica – granula između hloroplasta. Nastali skrob se preko noći ponovo enzimski razgrađuje do glukoze i maltoze. Jedan deo nastalih šećera biljka koristi pri sintezi novih ćelija i dobijanje energije za održavanje životnih funkcija. Drugi deo nastale glukoze i maltoze, koje su rastvorne u vodi, se transportuje do "skladišnih" organa (semenke, korenje, lukovice itd.) prevodi u skrob i u obliku granula različite veličine skladišti u leukoplastu. Veličina, oblik i nadmolekulska struktura granula je vrlo složena i zavisi od vrste biljke koja sintetizuje skrob. Skrob se industrijski dobija iz plodova različitih biljaka među kojima su najznačajnije: kukuruz, krompir, pšenica, pirinač i tapioka. Biljke na zemljinoj kugli sintetizuje u toku jedne godine oko 1,9 milijardi tona skroba. Od toga se samo oko 48,5 miliona tona koristi kao čist skrob. Po proizvodnji skroba na prvom mestu u svetu sa 24,9 miliona tona se nalazi Amerika. U Evropi se u 75 fabrika proizvodi oko 8,2 miliona tona, dok sve ostale zemlje sveta proizvode 12,4 miliona tona [5].

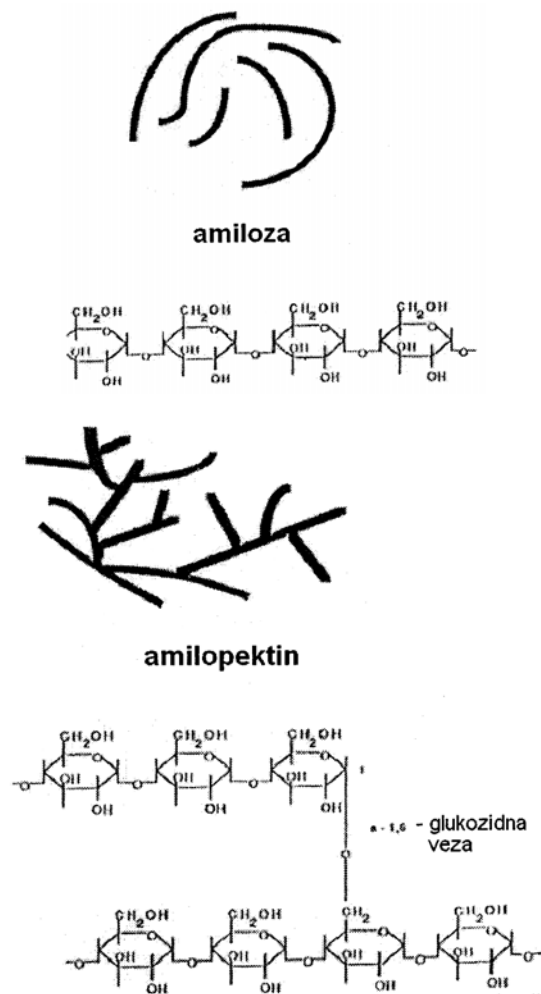
#### Neka svojstva skroba od značaja za primenu pri proizvodnji papira [6,7]

Skrob nije homogena supstanca. Sastoji se iz dve komponente i to amiloze i amilopektina. Udeo amiloze u skrobu zavisi od biljke iz koje je skrob dobijen i kreće se od 17 do 28 mas.%. Postoje i biljke modifikovane genetskim inženjeringom, koje mogu da sintetizuju skrob sa udelom amilopektina i do 99 mas.%, kao i one koje sintetizuju skrob sa udelom od oko 70 mas.% amiloze.

Makromolekuli amiloze se sastoje od molekula anhidroglukoze, koji su povezani isključivo  $\alpha$ -1,4-glukozidnim vezama. Zbog toga su makromolekuli amiloze linearni i sadrže po jednu redukujuću i jednu neredukujuću krajnju grupu. U makromolekulima amiloze se najčešće nalazi povezano od 300 do 1000  $\alpha$ -D-glukopiranoznih ostataka. Imajući u vidu da je molarna masa glukopiranoznog ostatka  $162 \text{ g mol}^{-1}$ , to se molarna masa amiloze najčešće kreće od 40500 do  $162000 \text{ g mol}^{-1}$ . Međutim, u literaturi se sreću vrednosti molarnih masa za amilozu i do  $650000 \text{ g mol}^{-1}$ . Makromolekuli amiloze imaju spiralnu – heliks strukturu. Na slici 1 ilustracije radi dat je šematski prikaz linearnog makromolekula amiloze i razgranatog makromolekula amilopektina, kao i hemijska formula jednog segmenta makromolekula amiloze i amilopektina sa jednim mestom grananja.

Makromolekuli amilopektina, za razliku od amiloze nisu linearni već razgranati (slika 1). U glavnom makromolekulskom lancu, kao i kod makromolekula amiloze, molekuli glukoze su povezani  $\alpha$ -1,4-glukozidnom vezom. Međutim, na svakom osmom ili desetom molekulu glukoze u glavnom lancu je  $\alpha$ -1,6-glukozidnom vezom povezan bočni lanac u koji je ugrađeno od 15 do 30 molekula glukoze. Molekuli glukoze u bočnim lancima su takođe povezani  $\alpha$ -1,4-glukozidnom vezom. Pored toga, nekoliko hidroksilnih grupa u molekulima amilopektina može da bude esterifikovano sa fosfornom kiselinom. Prema literaturnim podacima molarna masa amilopektina zavisi od njegovog porekla i može da se kreće u granicama od  $1 \cdot 10^6$  do  $30 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ .

Molekulska struktura amiloze i amilopektina, kao osnovnih sastojaka skroba utiču i na njegovu nadmolekulsku strukturu. Molekuli amilopektina su ja-



Slika 1. Šematski prikaz makromolekula amiloze i amilopektina i hemijska formula segmenata njihovih makromolekula  
Figure 1. Scheme of macromolecules of amylose and amylopectin, and chemical formula of the segments of their macromolecules

ko razgranati, ali i kod njih dolazi do paralelizacije bočnih grana i nastajanja kristalita. Delovi makromolekula amilopektina mogu da grade sa molekulima amiloze i zajedničke kristale. Krajevi spoljašnjih grana molekula amilopektina i amiloze čine amorfni deo granule.

Udeo kristalnih oblasti u skrobu zavisi od porekla skroba i kreće se od 28 do 43%.

Gustina skroba zavisi od njegovog porekla i stepena kristalnosti i za suv skrob je oko  $1,5 \text{ g cm}^{-3}$ . Specifična toplota skroba iznosi  $1,26 \text{ J g}^{-1}$ , a toplota kvašenja  $110 \text{ J g}^{-1}$ .

Granule skroba su pri sobnoj temperaturi nerastvorne u vodi i većini organskih rastvarača. U hladnoj vodi granule reverzibilno bubre do maksimalnih 28 vol.%. Pri tome, voda prodire u amorfne oblasti granule i vodoničnim vezama se veže za slobodne hidroksilne grupe u makromolekulima amiloze i amilopektina uz oslobađanje odgovarajuće količine

energije. Hladna voda ne može da prodre u kristalne oblasti, što znači da je bubrenje ograničeno stepenom kristalnosti. Prisutni kristaliti štite granulu skroba od jačih deformacija i potpune dezintegracije. Ponašanje pri bubrenju zavisi od porekla skroba, načina njegove proizvodnje, pH-vrednosti i hemijskih dodataka. Tako na primer u prisustvu alkalija rastvaranje skroba može da se izvede i u hladnoj vodi.

Disperzija skroba u vodi velike koncentracije se ponaša kao dilatantna tečnost, odnosno, sa porastom brzine smicanja, viskoznost ovih disperzija se povećava.

Iznad jedne kritične temperature, koja je karakteristična za svaku vrstu skroba, dolazi do solvatacije svih makromolekula amiloze i amilopektina i dezintegracije granule, što može da vodi i ka potpunom rastvaranju skroba. Pojava dezintegracije granula skroba se naziva "klajsterizacija". Pri potpunom rastvaranju dolazi do naglog povećanja viskoznosti nastalog rastvora skroba. Prelaz disperzije granula skroba u pravi rastvor ili pastu (koncentrovan rastvor) se odigrava u uskom intervalu temperature. Temperatura klajsterizacije zavisi, pored porekla skroba i od koncentracije skroba, vrste i količine dodataka, brzine zagrevanja i načina određivanja. Temperatura klajsterizacije skrobova se kreće između 55 i 85 °C. Interesantno je napomenuti, da molekuli amiloze i amilopektina i pri klajsterizaciji, a često i pri potpunom rastvaranju ostaju još uvek mestimično povezani vodoničnim mostovima u jednu prostornu mrežu, koja se razara pri dejstvu napona na smicanje, odnosno, tečenju. Pri tečenju rastvora skroba dolazi do paralelizacije makromolekulskih lanaca i opadanja viskoznosti rastvora sa porastom brzine smicanja, pa se može reći da se razblaženi rastvori skroba ponašaju kao strukturno viskozne tečnosti.

Skrob je potpuno biodegradabilan i u rastvoru pri odgovarajućim temperaturama vrlo brzo se razgrađuje pod dejstvom enzima, čime se značajno menja viskoznost rastvora. Ova pojava se koristi za prilagođavanje viskoznosti rastvora skroba uslovima primene pri proizvodnji papira.

U Evropi se za proizvodnju skroba koriste: kukuruz, krompir i žito. Zastupljenost sirovina je različita u različitim zemljama i menja se sa vremenom. Ilustracije radi u tabeli 3 su prikazane količine poje-

Tabela 3. Korišćene sirovine za proizvodnju skroba u 1995. i 1998. godini

Table 3. Used raw materials for starch production in 1995 and 1998.

Sirovine	Nemačka			EU – zemlje		
	1995.	1998.	promena	1995.	1998.	promena
Krompir, %	36	40	+4	20	22	+2
Kukuruz, %	36	31	-5	55	49	-6
Žito, %	28	29	+1	25	29	+4

dinih sirovina za proizvodnju skroba, koje su korišćene u Nemačkoj i zemljama Evropske unije u toku 1995. i 1998. godine [5].

Kao što se može videti iz podataka prikazanih u tabeli 3, u Evropi se u proseku povećava proizvodnja skroba iz krompira i žita, a opada primena kukuruza. Međutim, kukuruz je i pored toga još uvek najznačajnija sirovina za proizvodnju skroba u Evropi. Odnos sirovina za proizvodnju skroba u Evropi će se u sledećih nekoliko godina sigurno menjati. Tome će doprijeti činjenica da su u Evropi uvedene kvote za proizvodnju krompira. Očekuje se da će se zbog toga povećati proizvodnja skroba iz žita. Na tržištu Evrope se već pojavljuje vrlo povoljne ponude za skrob proizveden od tapioke (Jugoistočna Azija), koji će zbog toga sigurno naći svoje mesto na ovome tržištu. Za razliku od evropskog na svetskom tržištu najznačajnija sirovina za proizvodnju skroba je kukuruz iz koga se proizvodni 75 mas.% skroba.

U tabeli 4 prikazani su neki značajni podaci o sirovinama za proizvodnju skroba, kao i neka svojstva izdvojenog skroba. Pored toga u tabeli 4 su prikazani i odgovarajući osnovni podaci za brašno od žita. Razlog za to je što se u poslednjih desetak godina vrše istraživanja mogućnosti da se brašno od žita tako in-

Tabela 4. Podaci o sirovinama za proizvodnju skroba, kao i o izdvojenom skrobu

Table 4. Data about raw materials for starch production, as well as distilled starch

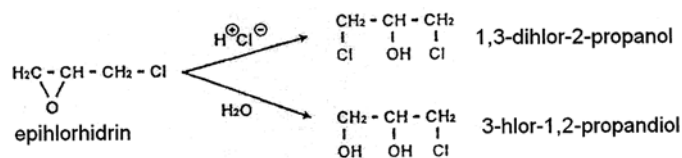
Sirovina	Udeo	Krompir	Kukuruz	Žito	Tapioka	
Sadržaj skroba	%	18	60	59	25	
Proteini	%	2,2	8,3	10,4	3,0	
Masti	%	0,1	4,0	1,7	0,5	
Vlažnost	%	78	17	13	68	
Pepeo	%	1,0	1,2	1,7	1,0	
Svojstvo skroba	Dimenzije	Skrob iz				Brašno od žita
veličina zrna	µm	krompira	kukuruz	žita	tapioke	
udeo amiloze	mas.%, SS	5-100	2-30	2-15	4-35	70-80
proteini	mas.%, SS	21	28	28	17	28
lipidi	mas.%, SS	< 0,1	0,5	0,5	< 0,1	0,9
fosfor	mas.%, SS	0,09	0,02	0,06	0,01	0,06
ravnotežna vlažnost	mas.%,	18-19	13	13	12-14	14-15
temperatura klajsterizacije	°C	60-65	75-80	80-85	65-70	-

dustrijski modifikuje da može da se korist pri proizvodnji papira uporedo sa skrobom.

Skrob ima vrlo široku primenu i to kako u prehrambenoj, tako i u drugim oblastima industrije. Prednosti skroba u odnosu na neke sintetske materijale na bazi nafte, koji se koriste u iste svrhe, je u tome što se skrob dobija iz plodova jednogodišnjih biljaka, odnosno, obnovljivih sirovina. To znači da je skrob biorazgradiv i da se uključuje u kružni tok materije u prirodi kao i celuloza, pa prema tome ne remeti CO<sub>2</sub> bilans u prirodi. Pored toga, svojstva skroba se mogu na različite načine menjati i prilagođavati različitim namenama, što sa svoje strane doprinosi njegovoj sve većoj primeni. Oko 70 mas.% proizvedenog skroba se troši u prehrambenoj industriji i to kao nativni skrob, jako razgrađen (šećeri, različiti sirupi, alkohol itd.) ili modifikovan skrob. Na drugom mestu po potrošnji skroba je industrija papira, kartona i lepenke, a zatim dolazi industrija tekstila, građevinska industrija, rudarstvo i eksploatacija nafte, medicina, farmacija, a u poslednje vreme se skrob troši i kao sirovina za proizvodnju hemikalija [8].

Skrob se različitim tehnološkim postupcima izdvaja iz plodova biljaka i prečišćava. Tako izdvojen skrob se naziva nativni skrob i kao takav ima široku primenu. Međutim, u velikom broju slučajeva su za primenu neophodna i svojstva koja nema nativni skrob. Zbog toga je razvijen čitav niz metoda za modifikovanje svojstava skroba u cilju prilagođavanja njegovih svojstava različitim oblastima primene. Za neke namene je dovoljno samo smanjiti molarnu masu skroba, dok je u drugim slučajevima neophodno hemijski modifikovati skrob uvođenjem u makromolekule nativnog ili razgrađenog skroba jonske grupe (katjonske, anjonske ili amfoterne).

Tako je primera radi pri proizvodnji papira ranije u svojstvu retencionog sredstva korišćen nativni skrob. Celulozna vlakna, kao i čestice najvećeg broja punioca negativno su naelektrisane, pa je iskorišćenje nativnog skroba kao retencionog sredstva bilo malo. Zbog toga se sada za različite namene sve više koristi katjonski ili anjonski skrob. Na slici 2 je prikazana sinteza katjonskog skroba sa različitom dužinom ugljovodoničnog lanca u bočnoj grupi (R = C<sub>1</sub> do C<sub>17</sub>).



Slika 2. Šematski prikaz sinteze katjonskog skroba sa različitom dužinom ugljovodoničnog lanca u bočnoj grupi

Figure 2. Scheme of synthesis of cationic starch with various length of carboxydrate chain in side group

Tabela 5. Način primene skroba pri proizvodnji različitih vrsta papira i kartona  
 Table 5. Type of application of starch in production of various sorts of paper and board

Osnovne grupe proizvoda	Vrsta vlakna	Proizvodi (primeri)	Masa	Na prskavanjem	Površina	Premaz
Štamparski, kancelarijski, pisaći papiri	100% reciklirana vlakna, hemiceluloza, drvenjača, mešana i primarna i sekundarna	novinski papir,	0	–	–	–
		reciklirani papir,	0	–	0	–
		papir za ofset štampu,	0	–	0	–
		papir za digitalnu štampu,	0	–	0	–
		papir za kopiranje,	0	–	0	–
		premazni papir, kunstdruk papir	0	–	0	0
Papiri, kartoni i lepenka za izradu ambalaže	100% reciklirana vlakna, hemiceluloza, drvenjača, mešana i primarna i sekundarna	osnova za talasasti karton,	0	–	0	–
		testlajner,	0	–	0	–
		karton za kutije premazan i nepremazan	0	0	0	0
Tehnički specijalni papiri	primarna bezdrvna	papir za cigarete,	0	–	–	–
		sirovi fotopapir	0	–	0	–
Higijenski papiri	primarna i sekundarna	maramice,	0	–	–	–
		kuhinjske rolne,	0	–	–	–
		toalet papir	0	–	–	–

#### Primena skroba pri proizvodnji papira i njegovoj doradi [9–11]

Od oko 5,6 miliona tona skroba, koji je u toku 2005. godine u svetu korišćen u proizvodnji papira kartona i lepenke oko 30 mas.% je primenjeno pri proizvodnji štamparskih papira, 28 mas.% pri proizvodnji pakpapira, 25 mas.% za lepljenje talasastog kartona, 12 mas.% kao koveziva u premazima i 5 mas.% za ostale namene. Skrob i derivati skroba se koriste pri proizvodnji i doradi papira na različite načine. Pri proizvodnji papira oko 64 mas.% skroba se nanosi na površinu papira u svojstvu površinskih lepila, oko 21 mas.% se meša sa celuloznim vlaknima i aditivima pri pripremi mase za izlivanje na sito (lepljenje mase), 12 mas.% se koristi u obliku premaza,

a 3 mas.% se na prskava na površinu slojeva kartona i papira. Pored toga, skrob se koristi i za lepljenje slojeva papira pri proizvodnji hilzni i za lepljenje džakova. U tabeli 5 su navedeni načini korišćenja skroba i derivata skroba pri proizvodnji različitih vrsta papira i kartona.

Kao što se vidi iz podataka prikazanih u tabeli 6 skrob se na različite načine primenjuje u sve četiri osnovne vrste papira i to nezavisno od vrste vlakana. Posebno je velika primena skroba pri proizvodnji štamparskih i papira za izradu ambalaže. Pri proizvodnji kvalitetnih obostrano premazanih papira za ilustraciju štampu koriste se premazi u kojima je značajno zastupljen modifikovani skrob kao kovezivo.

Poslednjih nekoliko godina skrob se u masu papira dodaje prevashodno u obliku katjonskog skroba.

Table 6. Oblast primene, svrha primene i odgovarajuća svojstva skroba  
 Table 6. Area of application, purpose and related characteristics of starch

Oblast primene	Svrha primene	Neophodna svojstva skroba
Skrob za dodavanje u masu	– povećanje čvrstoće papira	– dobra rastvorljivost
	– ubrzavanje odvodnjavanja	– visoka samoretencija
	– poboljšanje retencije vlakana i punioca	– velika mogućnost mehaničke stabilizacije
	– smanjenje zagađenja vode	– dobra mogućnost vezivanja vlakana
Skrob za naprskavanje	– poboljšanje vezivanja slojeva	– regulisana rastvorljivost – velika jačina vezivanja
Skrob za nanošenje na površinu papira i kartona	– kontrolisano poboljšanje kvaliteta papira u odnosu na:	– dobra penetracija i mogućnost formiranja filma:
	– glatkoću	– malo prašenje
	– zatezna čvrstoća u čvrstom stanju	– regulisanje viskoznosti
	– krutost	– stabilizacija viskoznosti
	– poboljšanje štamparskih svojstava	– povećanje stepena beline
Skrob za premaze	– poboljšavanje vezivanja premaza za podlogu	– regulisanje viskoznosti
	– stabilizacija pigmentata	– velika interakcija sa pigmentima
	– optimalno vezivanje vlage	– jako vezivanje za podlogu

Radi kompenzacije površinskog naelektrisanja na celuloznim vlaknima i česticama punioca u čistoj vodi se adsorbuje preko 90 mas.% katjonskog skroba. Veživanju katjonskog skroba za celulozna vlakna značajno smetaju anjonske nečistoće kojih ima naročito u celuloznim vlaknima iz starog papira i kartona. Zbog toga je pri pripremi katjonskog skroba neophodno koristiti i aditive za uklanjanje anjonskih nečistoća.

Od ukupne količine skroba koja se koristi pri proizvodnji papira i kartona značajan deo se nanosi na njihovu površinu (površinsko lepljenje). U tu svrhu se najčešće koristi delimično razgrađen nativni skrob i neki derivati skroba. Najveća količina skroba se koristi pri proizvodnji papira za izradu talasastog kartona i određenih vrsta štamparskih papira. Razlozi nanošenja skroba na površinu papira su navedeni u tabeli 4. Odabrani skrob se nanosi na površinu papira u obliku rastvora pomoću tzv. "lajmprese", koja je ugrađena u sušnoj partiji papir mašine. Lajmprese se koriste na papir mašinama sa brzinama manjim od 900 m/min. Kod papir-mašina sa većim brzinama danas se najčešće koriste tzv. "filmprese" različitih konstrukcija. Konstrukcija ovih presa omogućava korišćenje rastvora skroba većih koncentracija i viskoznosti nego pri korišćenju lajmpresa. Rastvori nativnog skroba imaju veliku viskoznost pa se zato koriste rastvori enzimski ili termički razgrađenog nativnog skroba. Koncentracija rastvora skroba se kreće od 10 do 12 mas.%, a količina skroba koja se nanosi po jedinici površine zavisi od vrste papira i njegove namene. Ilustracije radi biće navedeno da se na papir gramature 50 g/m<sup>2</sup> nanosi količina skroba od 3,5 do 4,0 g/m<sup>2</sup>, odnosno 7–8 mas.% u odnosu na suhu masu papira.

Pri nanošenju rastvora skroba na papir on prodire u pore papira između celuloznih vlakana i locira se najviše na mestima ukrštanja celuloznih vlakana i formira film skroba koji je vodoničnim vezama vezan za celulozna vlakana. Na taj način se znatno povećava zatezna čvrstoća i krutost papira.

Oplemenjivanje površine papira i kartona se izvodi nanošenjem na površinu specijalnih premaza sa belim pigmentima, koji su po sastavu slični bojama. Kao i boje, oni sadrže obrađene pigmente (npr. kalcijum-karbonat ili kaolin), disperzno sredstvo – vodu i vezivo. U svojstvu veziva je ranije korišćen prevashodno skrob, ali se sada sve više koriste disperzije sintetskih polimera i kopolimera. Međutim, primena skroba nije napuštena, samo se skrob sada koristi u obliku smeša sa odgovarajućim sintetskim polimerima i kopolimerima. Oko 8 mas.% skroba koji se koristi pri proizvodnji papira i kartona se koristi kao jedna od komponenata premaza, odnosno kao kovezivo. Uloga skroba je da se veže na čestice pigmenta i obezbedi njihov ravnomeran raspored u prostoru (zaštitni koloid), kao i da ih veže za površinu papira ili kartona. Skrob u ovome slučaju ima praktično ulogu

kompatibilizera između čestica pigmenta, sintetskog veziva i površine papira ili kartona. Budući da disperzni sistemi imaju malu viskoznost, skrob omogućava da se ostvari neophodna viskoznost premaza, odnosno, služi i kao regulator viskoznosti premaza. Pored toga, skrob otežava prelazak rastvornih ili dispergovanih komponenti premaza u papir i time smanji njihov udeo u formiranju filma premaza sa očekivanim svojstvima.

Za izradu valovitog kartona u svojstvu lepila se koristi 25 mas.% od ukupne količine skroba, koja se troši u industriji papira. Za ove namene skrob se najčešće koristi na dva načina. U jednom sličaju se pripremaju dve komponente lepila. Pva komponenta se priprema tako što se u vodi (88,3 mas.%) posle zagrevanja dodaje nativni skrob (10,2 mas.%) i natrijum-hidroksid (1,5 mas.%). Pri mešanju pripremljene smeše dolazi do klajsterizacije skroba pri čemu nastaje jako viskoznan rastvor. Druga komponenta se priprema tako što se nativni skrob (30 mas.%) disperguje u vodi (68,8 mas.%) i doda boraks (0,2 mas.%). Direktno pre upotrebe se obe komponente lepila pomešaju i pri tome se dobije praktično disperzija granula skroba u rastvoru skroba. Da bi ovako pripremljeno lepilo moglo uspešno da se koristi neophodno ga je po nanošenju na podlogu izložiti dejstvu povišene temperature i pritiska. Pri tome dolazi do klajsterizacije granula skroba i uspešnog vezivanja valovitog papira za podlogu i pokrivnu traku. Drugi način pripreme lepila se razlikuje od opisanog po tome što se voda, skrob i natrijum-hidroksid unose u jedan sud i dobijena smeša uz mešanje zagreva, najčešće vodenom parom. Pri tome dolazi do delimične klajsterizacije skroba i povećanja viskoznosti smeše. Kada viskoznost dostigne željenu vrednost dobijeno lepilo se hladi do sobne temperature pri čemu se prekida klajsterizacija i lepilo se odmah može koristiti. Ovim načinom pripreme lepila, kao i u prvom slučaju se praktično dobija disperzija granula skroba u rastvoru skroba.

### Izgledi za dalju primenu

Po količini koja se koristi pri proizvodnji i doradi papira i kartona skrob posle celuloznih vlakana i punioca već nekoliko godina zauzima treće mesto. Udeo skroba u toni papira ili kartona se u poslednjih nekoliko godina praktično smanjuje zbog poboljšanja kvaliteta proizvoda, ali zbog velikog porasta proizvodnje papira, kartona i lepenke u svetu potrošnja skroba u ovoj oblasti permanentno raste. Takav trend se očekuje i u sledećem periodu. Očekuje se da će u sledećih nekoliko godina povećanje potrošnje skroba pri proizvodnji papira kartona i lepenke iznositi od 4 do 5 mas.% godišnje. Do ovako značajne potrošnje skroba i njegovih derivata u cilju poboljšanja kvaliteta papira i kartona dolazi zbog sve većeg korišćenja sekundarnih vlakana za proizvodnju sve više vrsta pa-

pira i kartona. Treba takođe napomenuti da proizvođači skroba ulažu velike napore i sredstva za iznalaženje efikasnih i ekonomičnih načina modifikovanja svojstava skroba, koja će mu omogućiti i nove primene pri proizvodnji papira i kartona [12,13]. Povećanju potrošnje skroba u ovoj oblasti sigurno doprinosi i činjenica da se skrob dobija iz obnovljivih sirovina i da je biorazgradiv kao i celuloza pa da prema tome ne doprinosi povećanju sadržaja CO<sub>2</sub> u prirodi.

### PRIMENA SINTETSKIH POLIMERA PRI PROIZVODNJI PAPIRA, KARTNA I LEPENKE [14,15]

Prikaz sintetskih polimera koji se koriste pri proizvodnji papira učinjen je prema njihovoj nameni, koja je prikazana u tabeli 2.

#### Pomoćna sredstva za poboljšanje proizvodnje papira [16]

##### Retenciona sredstva

Najvažnija operacija pri proizvodnji papira je razdvajanje čvrste faze (celulozna vlakna, punioci, deo pomoćnih sredstava) od tečne faze (voda) na situ [17]. Razdvajanje faza na situ nije potpuno, zato što su celulozna vlakna hidrofilska i zadržavaju jedan deo vode. Pored toga fina celulozna vlakna, fine čestice punioca i pomoćnih sredstava, kao i jedan deo rastvornih pomoćnih sredstava, koji se nije vezao za vlakna prolazi kroz sito zajedno sa vodom. Poželjno je da na situ ostane što je moguće veći udeo čvrste faze. Da bi se to ostvarilo u disperziju čvrste faze u vodi se pre izlivanja na situ dodaju retenciona sredstva, koja imaju zadatak da povećaju udeo čvrste faze na situ, a samim tim i da smanje udeo čvrste faze u vodi, koja prođe kroz sito [18]. Pored ove osnovne funkcije retenciona sredstva omogućavaju i:

- smanjenje udela čvrste faze u disperziji pre dolaska na sito i kvalitetnije formiranje trake papira na situ,
- bolje odvodnjavanje papirne trake i samim tim uštedu energije neophodne za sušenje papira,
- uštede u celuloznim vlaknima, puniocima i aditivima,
- čistije otpadne vode, uravnoteženu proizvodnju i povećanu produktivnost i manje prljanje sita i filca čime se smanjuje količina vode za pranje.

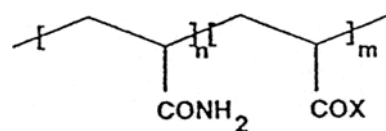
Pored toga, retenciona sredstva mogu da doprinesu povećanju opaciteta papira, smanjenju poroznosti i prašenja, a samim tim i poboljšanju štamparskih svojstava papira. Interesantno je da retenciona sredstva i pored tako velikog doprinosa poboljšanju proizvodnje, a delimično i kvaliteta papira, čine samo 5 mas.% od pomoćnih sredstava koja se koriste pri proizvodnji papira.

Ukupna količina retencionih sredstava, koja je u toku 1995. godine utrošena za proizvodnju papira iznosi 2,3 miliona tona. Retenciona sredstva se dele na dve velike grupe. U prvu grupu spadaju prirodna neorganska jedinjenja, kao i prirodna i prirodna modifikovana organska jedinjenja. U drugu grupu spadaju sintetska organska, uglavnom makromolekulska jedinjenja – polimeri.

U prvoj grupi retencionih sredstava su sa učešćem od 1,5 miliona tona soli aluminijuma još uvek na prvom mestu. Na prvi pogled deluje iznenađujuće veliki udeo soli aluminijuma u retencionim sredstvima. Međutim, kada se uzme u obzir još uvek velika primena prirodnih smola kao lepila (keljiva), ova cifra postaje prihvatljiva. Pored soli aluminijuma u ovu grupu retencionih sredstava spadaju koloidna silicijumova kiselina i bentonit.

Na drugom mestu u prvoj grupi retencionih sredstava je katjonski skrob sa godišnjom potrošnjom od 700000 tona. Pored katjanskog skroba koristi se još i galaktomanan (guar) i karboksimetilceluloza (CMC).

U drugu grupu retencionih sredstava spadaju sintetski polimeri od kojih najveću primenu ima neutralni homopolimer akrilamida i kopolimeri akrilamida sa monomerima koji imaju anjonske ili katjonske grupe, koji znači predstavljaju anjonske ili katjonske polielektrolite. Svi navedeni polimeri se svrstavaju u grupu poliakrilamida i označavaju sa PAM [19].



Slika 3. Molekulska struktura segmenta makromolekula poliakrilamida – PAM (anjonski PAM: X = -O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>; katjonski PAM: X = -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)Cl)

Figure 3. Molecular structure of segment of macromolecules of polyacrylamides – PAM (anionic PAM: X = -O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>; cationic PAM: X = -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)Cl)

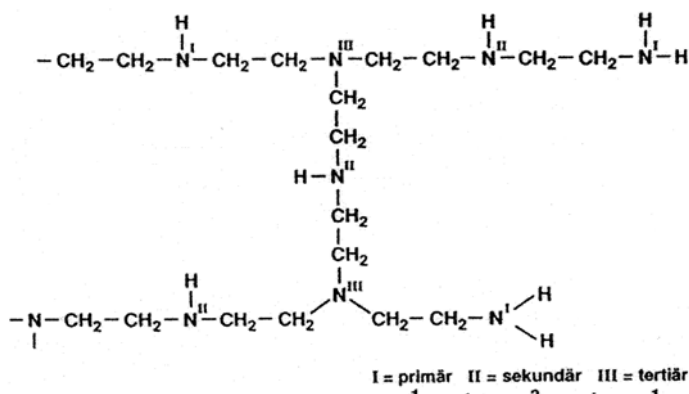
Ilustracije radi biće navedeno da se u Evropi godišnje koristi oko 8000 tona PAM u obliku granulata i oko 32000 tona u obliku emulzija. Vrednost ovih retencionih sredstava se kreće oko 100 miliona evra. U zavisnosti od vrste vlakana pri proizvodnji papira dozira se od 100 do 600 g PAM po toni svugov papira. Retenciona sredstva na bazi PAM učestvuju u ceni papira sa manje od 0,5 %. PAM se pripremaju u različitim oblicima. Do molarne mase od 100000 g/mol mogu se pripremati polimerizacijom u rastvoru i kao takvi koristiti. Proizvodi veće molarne mase, kakvi se najčešće koriste kao retenciona sredstva, se na tržište iznose u obliku praha i granulata, a još češće u obliku emulzija u ulju. Čvrsti produkti sa sadržajem aktivne supstance od 95 mas.% se pre upotrebe rastvaraju u specijalnim uređajima i tako pripremi osnovni 0,30 mas.% rastvor koji se pre doziranja dalje razblažuje

do optimalne koncentracije. Za proizvodnju polimera u obliku emulzije se monomer ili smeša monomera rastvara u vodi i koncentrovani rastvor monomera u prisustvu odgovarajućih tenzida emulguje u ulju i u prisustvu inicijatora radikalne polimerizacije ispolimerizuju. Tipičan proizvod sadrži oko 38 % aktivne komponente – PAM velike molarne mase ( $>1 \times 10^6$  g/mol), 26 % ulja ( $C_{16}$ -alkani), 7 % tenzida i oko 30 % vode. Pre upotrebe emulzije se u posebnim uređajima za rastvaranje prvo invertuju iz ulja i zatim razblažuju do potrebne koncentracije. Pre desetak godina razvijen je jedan specifičan postupak dvostepene polimerizacije PAM pri kome se inicira polimerizacija monomera u koncentrovanom rastvoru do proizvoda male molarne mase, a zatim se u drugoj fazi u nastaloj reakcionoj smeši u prisustvu tenzida sintetizuje polimer vrlo velike molarne mase. Pri tome polimer velike molarne mase ostaje dispergovan u obliku stabilnih gel čestica u rastvoru polimera male molarne mase. Na taj način je izbegnuto unošenje ulja u papirnu masu, a dobijen je proizvod sa zadovoljavajućom viskoznošću, koja se lako menja razblaživanjem. Pravi rastvor PAM tako velike molarne mase i koncentracije bi bio praktično neupotrebljiv zbog velike viskoznosti.

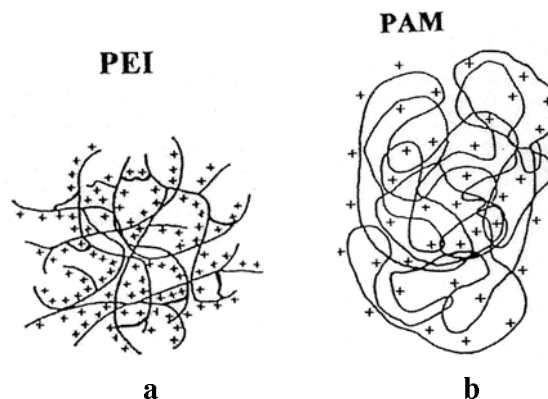
Po godišnjoj potrošnji na drugom mestu među retencionim sredstvima koja pripadaju sintetskim polimerima je polietilenimin – PEI. Na slici 4 je prikazana hemijska struktura segmenta makromolekula polietilenimina.

Potrošnja svih drugih sintetskih polimera u kojima su najzastupljeniji poliamidoamini – PAAm, polidADMAC, polivinilamini – PVAm i polietilenoksid – PEO iznosi oko 20% [20]. Udeo sintetskih polimera od svega 6 mas.% u retencionim sredstvima se čini mali. Međutim, izuzetno velika efikasnost ovih sredstava omogućava postizanje zadovoljavajućih rezultata i pri njihovom dodatku u disperziju celuloznih vlakana u količinama od 100 do 500 grama po toni suvog papira.

Mehanizam delovanja sintetskih polimera kao retencionih sredstava biće ilustrovan na dva najčešće



Slika 4. Molekulska struktura razgranatog polietilenimina  
 Figure 4. Molecular structure of graft polyethyleneimine



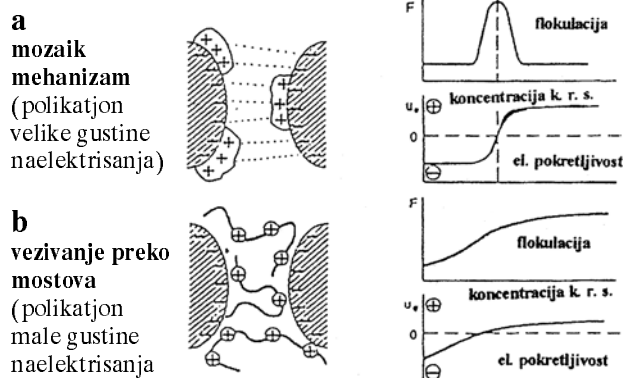
Slika 5.a) Molekulska klupka polietilenimina (sfernog oblika, kompaktno i adsorbuje se na površinu celuloznih vlakana); b) molekulska klupka PAM (manje gustine – tačkasta adsorpcija)

Figure 5.a) Molecule clew of polyethyleneimine (spheric shape, compact, adsorbs to the surface of cellulose fibers); b) molecule clew PAM (smaller density – spot adsorption)

korišćena sintetska retencionna sredstva: polietileniminu i katjonskom poliakrilamidu.

Polietilenimin – PEI ima manju molarnu masu ali veću gustinu naelektrisanja i može se šematski prikazati kao što je to dato na slici 5a. Katjonski poliakrilamid ima mnogo veću molarnu masu i manju gustinu naelektrisanja što je šematski prikazano na slici 5b [21].

Razlike u veličini statističkog klupka i u gustini naelektrisanja polietilenimina i katjonskog PAM uslovljavaju i razlike u mehanizmu njihovog delovanja kao retencionih sredstava. Polietilenimin deluje po takozvanom "mozaik mehanizmu" na način kako je to šematski prikazano na slici 6a, dok katjonski PAM deluje takozvanim mehanizmom "vezivanja preko mostova", kao što je to prikazano na slici 6b.



Slika 6.a) Mehanizam delovanja polietilenimina kao retencionog sredstva (mozaik mehanizam); b) mehanizam delovanja PAM (vezivanje preko mostova).

Figure 6.a) Mechanism of polyethyleneimine functioning as a retention device (mosaic mechanism); b) mechanism of PAM functioning (binding through bridges)



Na slici 6 takođe je prikazano kako se menja brzina flokulacije i električna pokretljivost sa promenom znaka naelektrisanja celuloznih vlakana pri veživanju ova dva retenciona sredstva. Sa slike 5 i 6 se takođe vidi zašto je neophodno da retenciona sredstva imaju pozitivno naelektrisanje, odnosno da budu katjonski polielektroliti.

Određivanjem materijalnog bilansa pri proizvodnji papira i utrošku 380 g PAM po toni suvog papira, kada se PAM unosi u masu papira u obliku emulzije, dobijeno je da se više od 99 mas.% PAM veže za celulozna vlakna, manje od 0,5 mas.% je nađeno u otpadu zaostalom posle sortiranja vlakana i takođe manje od 0,5 mas.% u čvrstom otpadu. U otpadnim vodama i iskorišćenom vazduhu nisu nađeni tragovi PAM-a.

Zajedno sa navedenom količinom PAM u masu papira se unosi i 280 g mineralnog ulja i 70 g tenzida po toni papira. Mineralno ulje nije nađeno u papiru, ali je nađeno 10 mas.% tenzida. Oko 90 mas.% ulja i tenzida je nađeno u otpadnim vodama. U postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda ulje i tenzidi se potpuno razgrađuje tako da nisu nađeni u prečišćenim otpadnim vodama. U vazduh odlazi 10 mas.% ulja, dok je u čvrstom otpadu koji nastaje u postrojenju za prečišćavanje otpadnih voda i pri sortiranju vlakana nađena količina ulja i tenzida koja je manja od 0,1 mas.%. Slični podaci su dobijeni i za druge polimere koji se koriste kao retenciona sredstva što znači da je primena navedenih polimera kao retencionih sredstava pri proizvodnji papira ekološki bezbedna i opravdana [22].

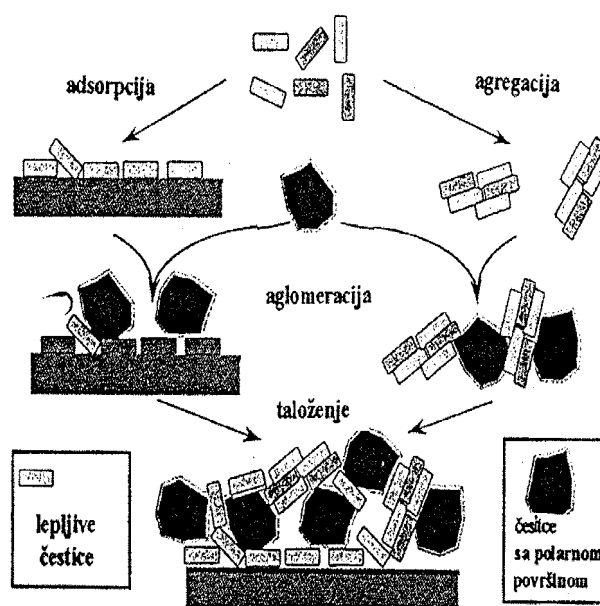
Pomoćna sredstva za uklanjanje štetnih supstanci iz mase papira

Pod štetnim supstancama u disperziji celuloznih vlakana u vodi se podrazumeva suma svih anjonskih oligomera i polimera i nejonskih hidrokoloida [23,24]. Prema poreklu se razlikuju primarne štetne supstance koje u disperziju dolaze zajedno sa celuloznim vlaknima i sekundarne, koje nastaju u toku pripreme disperzije vlakana i punioca pre izlivanja na sito. Primarne štetne supstance mogu da potiču iz starog – recikliranog papira, koji je npr. u Nemačkoj već postao najznačajniji izvor celuloznih vlakana za proizvodnju papira i kartona (lepila, aditivi), iz svežih vlakana (delovi drvene mase, smole, ekstrahovane niskomolekulske supstance) i iz premaza za papir i karton (veziva, pomoćne supstance).

Štetne supstance mogu da budu rastvorne i nerastvorne u vodi. Najvažniji parametri za karakterisanje štetnih supstanci su gustina naelektrisanja (naelektrisanje po masi čestica) i veličina čestica. Rastvorne štetne supstance su molekuli ili makromolekuli pa su i njihove dimenzije reda nanometra. Veličina čestica nerastvornih štetnih supstanci ima dosta veći raspon. Razlikuju se grube čestice štetnih sup-

stanci sa prečnicima većim od 0,1 mm, koje se uklanjaju iz disperzije pri sortiranju vlakana i fine čestice, čija se veličina kreće između 0,10 i 100  $\mu\text{m}$ . Gustina naelektrisanja rastvornih štetnih supstanci je velika i kreće se oko 1,0 meq/g. Kod nerastvornih štetnih čestica naelektrisanje je dosta manje jer se nalazi samo na njihovoj površini i kreće se oko 0,1 meq/g.

Štetne supstance predstavljaju lepljive nečistoće koje se izdvajaju na delovima papir mašine i mogu da budu prenete na papir na kome stvaraju fleke i defekte, koji doprinose npr. pucanju trake papira pri štampi. Na slici 7 je šematski prikazan mehanizam izdvajanja štetnih supstanci na površini delova papir mašine [25].



Slika 7. Šematski prikaz mehanizma izdvajanja štetnih supstanci na delovima papir mašine

Figure 7. Scheme of the mechanism of destilling harmful substances on the parts of paper machine

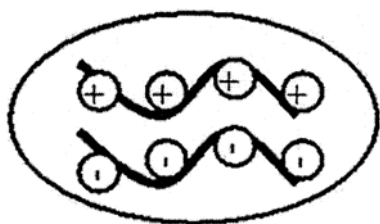
Kao što se na slici 7 vidi lepljive štetne čestice se adsorbiraju na podlozi i na njih se zatim vežu čestice sa polarnom površinom koje su prisutne u vodenoj disperziji i formiraju agregate. Ovi agregati mogu da nastanu takođe i direktnim taloženjem u disperziji već povezanih lepljivih štetnih čestica sa drugim česticama prisutnim u disperziji.

Intenzivno izučavanje porekla i dejstva štetnih supstanci, kao i sredstava kojima se može suzbiti štetan uticaj ovih supstanci na proizvodnju papira je započelo sedamdesetih godina prošlog veka kada se počelo sa racionalizacijom potrošnje vode u fabrikama za proizvodnju papira, kartona i lepenke i kada je zbog primene kalcijum-karbonata smanjena primena soli aluminijuma, što je imalo za posledicu izdvajanje taloga iz mase papira u cevovodima i delovima papir

mašina, smanjenje retencije i/ili povećanje sredstava za beljenje papira.

U cilju smanjenja štetnog uticaja lepljivih čestica koriste se neorganski adsorbenti kao što su talk, bentonit, katjonski zeoliti i jedinjenja aluminijuma u katjonskom obliku, kao i neki prirodni i sintetski polimeri.

Za smanjenje uticaja štetnih supstanci koje su rastvorne u vodi i predstavljaju praktično anjonske elektrolite ili polielektrolite najčešće se koriste katjonski polielektroliti relativno male molarne mase. Na slici 8 je šematski prikazan način neutralizacije anjonskih štetnih supstanci sa katjonskim polielektrolitima pri čemu nastaju neutralni kompleksi koji više ne mogu da formiraju štetne agregate. U svojstvu katjonskih polielektrolita koji se koriste za "fiksiranje" štetnih supstanci i eliminisanje štetnog uticaja na formiranje trake papira i smanjenje stepena iskorišćenja drugih katjonskih aditiva, najčešće se koriste katjonski skrob i celuloza, kao i polietilenimin, poliamin, polivinilamin, poli-DADMAC, diciandiamid ili katjonski poliakrilamidi male molarne mase. Navedeni polimeri se mogu koristiti i u kombinaciji sa bentonitima, katjonskim zeolitima i nekim drugim prahovima.



Slika 8. Šematski prikaz nastajanja neutralnog kompleksa anjonskih rastvornih štetnih supstanci i katjonskih polielektrolita  
Figure 8. Scheme of creating neutral complex of anionic soluble harmful substances and cationic polyelectrolytes

Za ocenu opterećenosti disperzije celuloznih vlakana i punioca u vodi sa štetnim supstancama, koje su negativno naelektrisane, koriste se količina utrošenog katjonskog polielektrolita (standardni poliimin SK) za neutralizaciju jednog litra sitove vode. Ako se količina utrošenog poliimina za neutralizaciju jednog litra sitove vode kreće oko 100 mg, disperzija celuloznih vlakana se smatra malo opterećena štetnim supstancama. Kada se za neutralizaciju troši oko 200 mg poliimina voda je srednje, a pri potrošnji oko 300 mg i više voda se smatra jako opterećena štetnim supstancama. Budući da su štetne supstance negativno naelektrisane i da ih, kao što se vidi iz navedenih podataka, ima dosta u sitovoj vodi, a samim tim i u vodenoj disperziji celuloznih vlakana, one mogu značajno da smanje učinak svih katjonskih pomoćnih sredstava, koja se koriste u cilju poboljšanja procesa proizvodnje ili kvaliteta papira. Zbog toga je neophodno dejstvo štetnih supstanci suzbiti pre izlivanja dis-

perzije celuloznih vlakana na sito. Ilustracije radi u jednoj fabrici za proizvodnju papira od 420000 tona godišnje na bazi starog papira i drvenjače i u kojoj se troši 8 dm<sup>3</sup> vode po toni papira neophodno je u sitovoj vodi održavati sadržaj anjonskih štetnih supstanci koje mogu da se neutrališu sa manje od 50 µeq/dm<sup>3</sup> standardnog polietilenimina. Na savremenim papir mašinama, koje su kompjuterski vođene, određivanje sadržaja štetnih supstanci u npr. sitovoj vodi izvodi se kontinualno, a dobijeni rezultati se koriste za doziranje odgovarajuće količine sredstva za fiksiranje, koje će omogućiti da se postavljeni uslov (50 µeq/dm<sup>3</sup>) ostvari [26].

### Flokulaciona sredstva [27,28]

Flokulaciona sredstva se sve više koriste u proizvodnji papira i to sa jedne strane za prečišćavanje ulazne vode, a sa druge strane za delimično prečišćavanje voda, koje se višekratno koriste pri proizvodnji papira (interno prečišćavanje voda u kružnom toku) i za prečišćavanje otpadnih voda pre ispuštanja u vodotokove, kao i za odvodnjavanje mulja izdvojenog pri korišćenju deinking procesa pri regeneraciji vlakana iz starog papira. Svrha obrade vode iz kružnog toka u fabrikama papira je da se iz nje izdvoje vlakna i dobije manje opterećena voda koja će moći uspešno da se dalje koristi pri proizvodnji papira. U svojstvu flokulacionih sredstava se najčešće koriste sintetski katjonski i anjonski polielektroliti, kao i modifikovani prirodni polimeri velike molarne mase (katjonski skrob, karboksimetilceluloza itd.). Uloga flokulata se sastoji u tome da vežu fino dispergovane supstance u vodama kružnog toka pri proizvodnji papira ili otpadnim vodama i olakšaju njihovo uspešno izdvajanje pomoću disk filtra, mikroflotacijom i sedimentacijom [29]. Od sintetskih polimera u navedene svrhe se najčešće koristi čisti poliakrilamid i njegovi kopolimeri sa monomerima koji imaju "permanentne" katjonske grupe tipa estara ili amida. Udeo monomera sa "permanentnim" katjonskim grupama u kopolimerima sa akrilamidom iznosi od 2 do 50%. Ovaj sadržaj može da bude i veći kada se flokulaciona sredstva koriste npr. za odvodnjavanje biomulja. Poliakrilamidi se kao flokulaciona sredstva često koriste i u kombinaciji sa niskomolekulskim koagulantima (soli metala) ili rastvornim niskomolekulskim katjonskim polimerima, kao što je npr. poliimin i tada se nazivaju "dual sistemima".

Retenciona, sredstva za uklanjanje štetnih supstanci i flokulaciona sredstva spadaju u tri najveće grupe pomoćnih sredstava za poboljšanje procesa proizvodnje papira. Godišnja potrošnja flokulacionih sredstava na bazi poliakrilamida pri proizvodnji papira je oko 50 000 tona. Količina flokulacionih sredstava koja se troši po toni papira zavisi od vrste vlakana koja se koriste, postupka proizvodnje i stanja opreme. Tako se npr. za fine papire i fine premazane pa-

pire (100% beljena celulozna vlakna) troši od 30 do 80 g, dok je za novinski papir izrađen 100% od starog papira neophodno i do 1000 g. Pri izradi papira za ambalažu troši se od 50 do 350 g flokulacionih sredstava. Flokulaciona i koagulaciona sredstva se dodaju ispred uređaja za mikroflotaciju, sedimentaciju ili disk filtera.

Najveća količina korišćenih flokulacionih sredstava se na kraju nađe u izdvojenom mulju i bude zajedno sa muljem spaljena 99 mas.%. Mali deo flokulacionih sredstava (oko 0,5 mas.%) bude odstranjen iz fabrike sa otpadnim vodama, koje se najčešće spajaju sa komunalnim otpadnim vodama i podvrgavaju biološkom postupku prečišćavanja. Katjonski poliakrilamidi se ne mogu potpuno biološki razgraditi, ali se zato dobro vežu na izumrle ćelije i zajedno sa njima završavaju u mulju koji se zatim najčešće spaljuje. Prema tome može se zaključiti da su flokulaciona sredstva koja se koriste pri proizvodnji papira ekološki prihvatljiva.

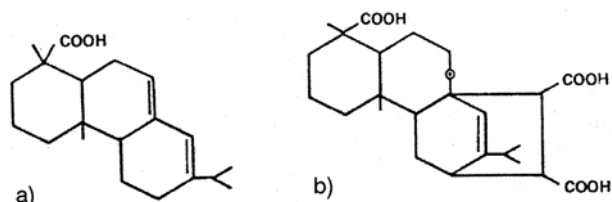
#### Pomoćna sredstva za poboljšanje kvaliteta papira

##### Lepila

Jedno od najvažnijih sredstava za poboljšanje kvaliteta grafičkih papira, papira za ambalažu i kartona su lepila – keljiva [30,31]. Pri lepljenju papira dolazi do hidrofobizacije hidrofilnih celuloznih vlakana papira, čime se sprečava spontano prodiranje vode u papir i obezbeđuje njegova dimenziona stabilnost. To omogućava primenu papira npr. za izradu ambalaže ili štamparskih papira za ofset, injekt ili fleksoštampe sa standardnim bojama, kao i primenu za štampu sa sve više korišćenim ekološkim bojama sa vodom kao disperznim sredstvom. Lepila čine oko 12 mas.% hemijskih pomoćnih sredstava za proizvodnju papira i zauzimaju drugo mesto odmah iza veziva za premaze. Lepila se dele na dve osnovne grupe. U prvu grupu spadaju lepila za lepljenje mase papira, a u drugu lepila za lepljenje površine papira.

U svojstvu lepila za lepljenje mase papira za sada se najčešće koriste: kolofonijum (prirodna smola) i njegovi derivati sa udelom od 67%, alkilketendimer, AKD, i njegovi derivati sa udelom od 16% i alkenilcilibarna kiselina, ASA, sa udelom od 11%, dok se za lepljenje površine papira koristi grupa sintetskih polimera sa udelom od 6 [32–34].

Kolofonijum se dobija kao sporedan proizvod pri proizvodnji celuloznih vlakana iz određenih vrsta četinarskog drveta. To je složen proizvod koji se sastoji od velikog broja niskomolekulskih supstanci od kojih je najviše zastupljena abijetinska kiselina. Na slici 9 je prikazana formula abijetinske kiseline i derivata abijetinske kiseline dobijenog obradom sa anhidridom maleinske kiseline. Derivat kolofonijuma prikazan na slici 9b se dalje obrađuje sa formaldehidom ili se u njega uvode katjonske grupe.



Slika 9. Hemijska struktura abijetinske kiseline a) pre i b) posle obrade sa anhidridom maleinske kiseline  
Figure 9. Chemical structure of abietinic acid a) before and b) after processing with anhydride of maleic acid

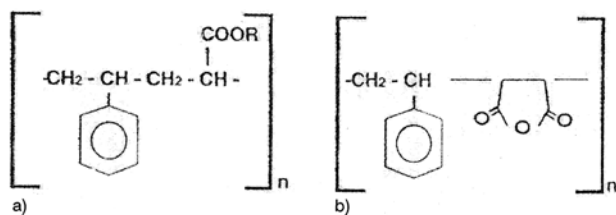
Navedeni derivati kolofonijuma se na tržištu nalaze pod nazivom "ojačani kolofonijum" i to najčešće u obliku disperzije u vodi stabilizovane kazeinom kao zaštitnim koloidom. Kazein je makromolekulska supstanca koja se dobija u obliku taloga zakiseljavanjem odmašćenog mleka sa sumpornom, hlorovodoničnom ili mlečnom kiselinom. U sastav makromolekula kazeina ulazi 17 do 18 aminokiselina od kojih su najzastupljenije alanin, arginin, asparaginska kiselina, histidin, leucin, izoleucin, lizin, fenilalanin, prolin serin, i tirozin. Zahvaljujući svom hemijskom sastavu kazein je nezamenjiv kao zaštitni koloid za kolofonijum. Interesantno je da po potrošnji kolofonijum zauzima prvo mesto među lepilima za lepljenje mase papira (67%), ali da se sa njime lepi samo 31% lepljenog papira. Razlog tome je velika specifična potrošnja kolofonijuma koja je posledica činjenice da se npr. kvalitetno lepljenje kartona može ostvariti samo uz dodatak velike količine kolofonijumskog lepila. Međutim, kolofonijumsko lepilo predstavlja prirodni, a samim tim i biorazgradivi – ekološki proizvod, pa se i pored navedenog nedostatka njegova potrošnja povećava.

Sa kolofonijumom i njegovim derivatima je moguće izvoditi lepljenje mase papira u kiseloj i neutralnoj sredini. Kolofonijum ima anjonski karakter, pa je efikasno lepljenje sa njim moguće samo u prisustvu npr. soli aluminijuma. Proizvodnjom katjonskog kolofonijuma moguće je izvoditi lepljenje i u baznoj sredini i to bez prisustva soli aluminijuma.

Pri lepljenju papira sa kolofonijumom i njegovim derivatima dolazi do njihovog fizičkog vezivanja za vlakna celuloze, što omogućava postepeno lepljenje, odnosno gradaciju lepljenja. Pri korišćenju AKD ili ASA to nije moguće, jer dolazi do relativno brze hemijske reakcije između AKD i celuloznih vlakana.

Određivanjem materijalnog bilansa kolofonijumskog lepila pri proizvodnji papira pri kojoj je u masu papira dodavana količina lepila od 1% konstatovano je da se oko 70% lepila vezalo za papir, 29,5% je prešlo u otpadne vode pri čemu je oko 70% biološki razgrađeno, 8,5% je ostalo u čvrstom otpadu, a samo 1% je zaostao u otpadnim vodama koje napuštaju fabriku. Emisija u gasnu fazu je iznosila 250 do 670  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , što je znatno manje od dozvoljene emisije za tu vrstu supstanci od 150000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Od ukupne količine lepila koja se koriste za lepljenje papira samo 6 mas. % otpada na lepljenje površine papira [35]. Za lepljenje površine papira se koriste samo sintetski polimeri i kopolimeri, koji se dobijaju od sledećih monomera: stiren, akrilna i metakrilna kiselina i njihovi estri, anhidrid maleinske kiseline, diizobuten i akrilonitril. Najčešće korišćena lepila za lepljenje površine papira su rastvorni alternirajući kopolimeri stirena i anhidrida maleinske kiseline i kopolimeri stirena i estara akrilne kiseline, koji su sintetizovani emulzionom kopolimerizacijom i koriste se u obliku disperzija. Na slici 10 su prikazane bruto formule ova dva kopolimera.



Slika 10. a) kopolimeri stirena i estara akrilne kiseline i b) kopolimer stirena i anhidrida maleinske kiseline

Figure 10. a) copolymers of styrene and ester of acrylic acid and b) copolymer of styrene and anhydride of maleic acid

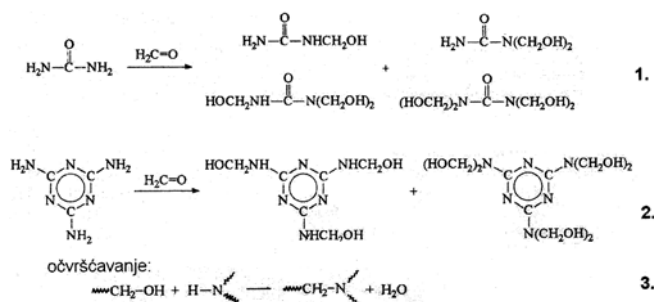
Ovi kopolimeri se najčešće koriste u kombinaciji sa nativnim ili delimično razgrađenim katjonskim skrobom i nanose se na površinu papira pomoću klasične "Leimpresse" ili savremenije "Filmpresse". Iskorišćenje lepila za lepljenje površine papira je daleko veće od iskorišćenja lepila za masu papira i iznosi preko 99 mas. %. U vodi koja se koristi za proizvodnju papira nisu pronađeni ni tragovi lepila za površinsko lepljenje papira iz prostog razloga što ta voda ne dolazi u kontakt sa površinskim lepilima. Oko 1 % korišćenih lepila se nalazi u otpadnim vodama nastalim pri pranju uređaja za nanošenje lepila na površinu papira. U otpadnim gasovima se može naći od 25 do 67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  estara akrilne kiseline. Dozvoljena količina ovih supstanci u otpadnim gasovima iznosi 20000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Lepila pozitivno utiču na sledeća svojstva papira: vezivanje vlage, dimenzionu stabilnost, glatkoću, poroznost, koeficijent trenja, belinu, zateznu čvrstoću, krutost i smanjuju prašenje papira.

### Sredstva za poboljšanje zatezne čvrstoće papira i kartona u vlažnom stanju

Za primenu nekih vrsta papira kao što su filterpapiri, higijenski papiri, papiri za izradu kesa, tapeta, etiketa itd., neophodno je da imaju zadovoljavajuću vrednost zatezne čvrstoće u vlažnom stanju. Pod zateznom čvrstoćom papira u vlažnom stanju se uobičajeno podrazumeva procenat od zaostale zatezne čvrstoće papira u suvom stanju pri relativnoj vlažnosti

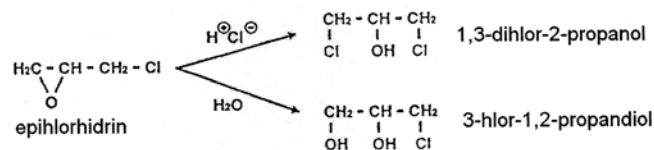
od 50%. Interakcije između celulozних vlakana nisu dovoljne da obezbede zadovoljavajuću zateznu čvrstoću papira u vlažnom stanju. Zbog toga se u disperziju celulozних vlakana, pored već navedenih aditiva, moraju dodati i sredstva za povećanje zatezne čvrstoće u vlažnom stanju [36,37]. U tu svrhu se za sada najčešće koriste tri grupe polikondenzacionih smola: urea-formaldehidne smole, melamin-formaldehidne smole i smole na bazi epihlorhidrina. Polikondenzacija uree i formaldehida (jed. 1) i melamina i formaldehida (jed. 2) se odigrava u kiseloj sredini u prisustvu katalizatora.



Za primenu u proizvodnji papira reakcije polikondenzacije se vode do stepena konverzije pri kome su nastala urea-formaldehidna i melamin-formaldehidna smola rastvorne u vodi (stepen polimerizacije do 20), što omogućava njihovo dispergovane u masi papira. Reakcija očvršćavanja (jed. 3) treba da se odigra u sušnoj partiji papir mašine. Vreme zadržavanja papirne trake u sušnoj partiji je vrlo malo pa se reakcija očvršćavanja, odnosno dostizanje maksimalne zatezne čvrstoće papira dostiže tek posle dve do tri nedelje.

U poslednjih nekoliko godina se povećava potrošnja smola na bazi epihlorhidrina. To je uslovljeno promenom uslova proizvodnje papira iz kisele u baznu sredinu. U baznoj sredini smole na bazi epihlorhidrina imaju bolji efekat na povećanje zatezne čvrstoće papira u vlažnom stanju od urea-formaldehidnih i melamin-formaldehidnih smola.

Istini za volju treba napomenuti da primena smola na bazi epihlorhidrina značajno doprinosi povećanju AOX – vrednosti otpadnih voda. AOX – vrednost predstavlja količinu hlorovanih ugljovodonika u otpadnim vodama, koja se može adsorbovati. Epihlorhidrin, koji predstavlja kancerogenu supstancu se u otpadnim vodama nalazi u bezopasnim količinama od nekoliko ppm-a. Međutim, u disperziji celulozних vlakana dolazi do reakcije epihlorhidrina sa hlorovodoničnom kiselinom ili vodom i nastajanja 1,3-dihlor-2-propanola i 3-hlor-1,2-propandiola:



Ove supstance imaju vrlo mali afinitet prema celuloznim vlaknima pa se ukupna nastala količina nađe u otpadnim vodama i značajno doprinosi porastu AOX – vrednosti (AOX = 0,8 mas.%). 1,3–dihlor–2–propanol i 3–hlor–1,2–propandiol su 1986. godine svrstani u grupu opasnih hemikalija. Hemijska industrija je na ovu odluku reagovala tako što je već 1990. godine proizvela smolu na bazi epihlorhidrina sa vrednošću AOX = 0,22 mas.%, a već 1994. godine smolu sa vrednošću AOX < 0,01 mas.% što sada čini ove smole ekološki potpuno prihvatljivim. Ova činjenica je bitno doprinela povećanju primene smola na bazi epihlorhidrina kao aditiva za povećanje zatezne čvrstoće papira u vlažnom stanju.

Sredstva za povećanje zatezne čvrstoće papira u vlažnom stanju čine oko 8 mas.% od svih pomoćnih sredstava. U svetu se godišnje utroši oko 220000 tona ovih sredstava. U toj količini urea–formaldehidne smole učestvuju sa 36 mas.%, smole na bazi epihlorhidrina sa 33 mas.%, melamin–formaldehidne smole sa 27 mas.%, a sve ostale supstance koje se koriste u ovu svrhu učestvuju sa 4 mas.%.

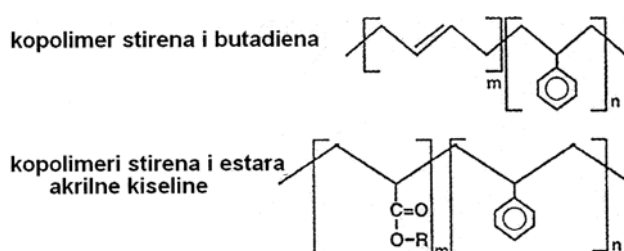
Za objašnjenje mehanizma delovanja aditiva za povećanje zatezne čvrstoće papira u vlažnom stanju postoje dva modela. Po prvom modelu ova sredstva hemijski reaguju sa celuloznim vlaknima i povezuju se etarskim vezama pri čemu dolazi do hemijskog umrežavanja celuloznih vlakana i povećanja zatezne čvrstoće papira u vlažnom stanju. Po drugom modelu dodate smole pri povišenoj temperaturi na cilindrima za sušenje papira se umrežavaju, lociraju na mestima kontakta celuloznih vlakana i tako sprečavaju njihovo bubrenje i prodiranje vode u papir, a samim tim i povećavaju zateznu čvrstoću papira u vlažnom stanju ali isto tako i u čvrstom stanju. Za razliku od sredstava za lepljenje papira sredstva za povećanje zatezne čvrstoće u vlažnom stanju ne hidrofobizuju papir.

#### Veziva u premazima za poboljšanje površinskih svojstava papira i kartona

Papir sa izuzetno glatkom i belom površinom pogodan za štampu najvišeg kvaliteta se proizvodi tako što se na njegovu površinu nanosi premaz, koji se sastoji od belih pigmenata (kalcijumkarbonat, kaolin, titan–dioksid itd.), veziva i drugih dodataka u koje spadaju i umreživači. Veziva za premaze čine 56 mas.% od svih hemijskih pomoćnih sredstava koja se dodaju papiru. Najvažnija funkcija veziva, pored već navedenih, je da omogućе ravnomernu raspodelu pigmenata u premazu, vezivanje premaza za papir i ravnomernu raspodelu premaza po površini papira pri velikim brzinama nanošenja. Uobičajene količine veziva koje se sa premazima nanose na površinu papira se kreću od 2 do 5 mas.%, računato na suv premazni papir. Gramatura premaznih papira pri tome može da se poveća i za 35 g/m<sup>2</sup>. Vrsta i količina primenjenog veziva je prvenstveno uslovljena vrstom

štampe za koju se papir proizvodi. U svojstvu veziva u premazima ranije su korišćeni uglavnom prirodni polimeri i njihovi derivati, dok se danas prevashodno koriste sintetski kopolimeri u smeši sa nekim prirodnim polimerima (skrob i njegovi derivati, derivati celuloze itd.). Od sintetskih polimera najčešće se koriste disperzije polimera u vodi, koje se dobijaju emulzionom kopolimerizacijom sledećih parova monomera: stiren–butadijen, stiren–estri akrilne kiseline, akrilna kiselina–vinilacetat [38]. Na slici 11 je prikazana hemijska struktura dva najčešće korišćena kopolimera u svojstvu veziva u premazima za papir i karton.

Veziva prikazana na slici 11 čine 57 mas.% svih veziva u premazima za papir.



Slika 11. Hemijska struktura dve grupe sintetskih veziva  
Figure 11. Chemical structure of two groups of synthetic binders

Na drugom mestu po zastupljenosti u vezivima za premaze se nalazi skrob, katjonski skrob i neki drugi derivati skroba sa udelom od 28 mas.%. Skrob se u premaze dodaje sa jedne strane u svojstvu kompatibilizatora sintetskog veziva i pigmenata sa površinom papira, a sa druge strane da omogućе zadržavanje određenog procenta vlažnosti u premazu i poboljša štamparska svojstva premazanog papira. Udeo svih drugih veziva je 15 mas.% [39].

Treba napomenuti da sve disperzije polimera sadrže i ostatke monomera, koji pri nanošenju premaza na papir i sušenju mogu da otpare i doprinesu zagađenju vazduha u radnim prostorijama. Na osnovu merenja koncentracije pojedinih monomera u radnim prostorijama konstatovano je da su ove koncentracije daleko ispod zakonom dozvoljenih. Oko 2 mas.% veziva se nađe u postrojenju za prečišćavanje vode.

Disperzije polimera nisu biorazgradive i adsorbuju se na prisutnoj biomasi u bazenima za biološko prečišćavanje otpadnih voda i zajedno sa izumrlim ćelijama dospeva u mulj. Prisustvo polimerne disperzije u biomasi ne utiče na kvalitet komposta, koji se proizvodi od biomase izdvojene iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda.

Jedan od dodataka premazima za papir su i umreživači, koji se dodaju premazu da bi omogućili da vezivo i kovezivo ispune svoju ulogu [40]. U svojstvu

koveziva se koriste skrob, karboksimetil–celuloza ili polivinilalkohol. Zbog prisustva u premazu ovih polimera, koji su rastvorni u vodi i premaz je osetljiv na dejstvo vode. To može da stvara probleme npr. pri ofset štampi na tako premazanim papirima koji dolaze u kontakt sa vodom na štamparskoj formi. Da u tome slučaju ne dođe do deformacije i čupanja premaza sa površije papira u premaz se dodaju umreživači koji reaguju sa hidrosilnim i amino grupama koveziva i time ih stabilizuju i čine pogodnim i za ofset štampu. Konstatovano je da vrlo mala količina umreživača omogućava da se značajno smanji količina sintetskog veziva u premazu i poboljšaju negova svojstva. Kao umreživači se koriste melaminformaldehidne smole, glioksalne smole, amino smole i epoksidne smole, a u specijalnim slučajevima i soli cirkonijuma. U principu, mogu se koristiti sve smole koje se koriste za povećanje zatezne čvrstoće papira u vlažm stanju, ali prilagođene ovoj nameni.

#### Sredstva za dispergovanje punioca i pigmenata za premaze

Za proizvodnju oko 375 miliona tona papira u toku 2005. godine utrošeno je i oko 30 miliona tona mineralnih supstanci kao punioca za papir i pigmenata u premazima za papir [41]. Zbog lakše upotrebe, transporta i lagerovanja, punioci i pigmenti se po pravilu prevode u disperzne sisteme. Da bi se to ostvarilo neophodno je koristiti sredstva za dispergovanje – disperzante. Samo u prisustvu sredstava za dispergovanje mogu se dobiti stabilne disperzije punioca ili pigmenata u vodi sa zadovoljavajućim sadržajem čvrste supstance i postojanom viskoznošću. U svojstvu disperzionog sredstva za pripremu stabilnih disperzija punioca i pigmenata koriste se u 91% slučajeva soli poliakrilne kiseline relativno male molarne mase (< 20000 g/mol). Pored akrine kiseline za stabilizaciju disperzija se koriste i polifosfati (5%) i poliaspargati (4%). Za dobijanje stabilne disperzije oko 30 miliona tona punioca i pigmenata u toku 2005. godine je utrošeno 420000 tona sredstava za dispergovanje, odnosno polimernih materijala. Mehanizam dejstva sastoji se u tome što se oko 80% dodate soli akrilne kiseline ireverzibilno adsorbuje na površinu mineralnih čestica i na taj način površinu hidrofilnom (zaštitni koloid) i naelektrisanom što sprečava koagulaciju čestica i čini disperzni sistem stabilnim. Interesantno je da se pri razblaživanju disperzije i manipulacije sa njom pri korišćenju adsorbovane soli akrilne kiseline ne desorbuju. Ta činjenica je interesantna i stoga što se najveći deo soli akrilne kiseline na kraju nađe u papiru. Oko 20% soli akrilne kiseline nađe se u uređajima za biološko prečišćavanje otpadnih voda. Poliakrilna kiselina molarne masa manjih od 5000 g/mol se biorazgrađuje u uređajima za biološko prečišćavanje voda dok se ostatak od oko 6% zadržava u otpadnim vodama, a oko 3% ostaje u biomulju [42].

#### ZAKLJUČAK

Na osnovu onoga što je izloženo u ovome radu može se konstatovati da bi proizvodnja papira, kartona i lepenke, pri sadašnjem stepenu razvoja tehnologije i sve oštrijim zahtevima, koji se odnose na njihova svojstva, bila praktično nemoguća bez primene znatne količine prirodnih i sintetskih polimera kao aditiva. Prema sadašnjim saznanjima, potrošnja polimernih materijala po toni suvog papira će se i pored povećanja njihove efikasnosti u sledećem periodu blago povećavati zbog sve veće upotrebe starog papira kao osnovne sirovine za proizvodnju papira, kartona i lepenke. U istom periodu, ukupna potrošnja polimernih materijala u ovoj oblasti značajno će se povećavati, kao posledica sve veće proizvodnje papira, kartona i lepenke u svetu. Zbog toga je značajno sagledati potrebe primene prirodnih i sintetskih polimera pri proizvodnji papira, kartona i lepenke u svetu, ali i razmisliti o mogućnostima obnavljanja proizvodnje polimera za potrebe fabrika za proizvodnju papira, kartona i lepenke u našoj zemlji.

#### LITERATURA

- [1] F. Wulsch, Hilfsmittel und ihre Anwendung in der Papiererzeugung, Günter–Staib Verlag, Biberach/Riss, 1966.
- [2] R. Gächter, H. Müller, Plastics additives handbook, 4.Aufl., München, 1993.
- [3] W. Baumann, B. Herberg–Liedtke, Papierchemicalien, Springer, Berlin, 1993.
- [4] S. Klemann, Wochenblatt für Papierfabrikation, **134** (22) (2006) 1297–1299.
- [5] ZAHLEN UND FAKTEN ZUR STÄRKE–INDUSTRIE; Fachverband der Stärke–Industrie e.V., Bonn, 2004.
- [6] G. Ebert, BIOPOLYMERE, B.G. Taubner, Stuttgart, 1993.
- [7] H. Denne, D. Krysig, NATÜRLICHE ORGANISCHE MAKROMOLEKÜLE; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaftler, Berlin, 1982.
- [8] Bericht des Bundes und der Länder über Nachwachsende Rohstoffe, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster–Hiltrup, 1995, s. 30–55
- [9] M. Möller, R. Wilken, Nachwachsende Rohstoffe für die Chemie, 7. Symposium Dresden, Dresden, 2001, s. 175–203.
- [10] J. Bauer, Wochenblatt für Papierfabrikation, (3) (2000) 129–135.
- [11] N.O. Bergh, H. Röper, H. Koebernick, Wochenblatt für Papierfabrikation, (1) (1997) 1–5.
- [12] T. Gliese, Das Papier, (2003) T173–T179.
- [13] W.J. Auhorn, Das Papier, (2003) T180–T186.
- [14] St. Kleemann, Das Papier, **6A** (1997) V106.
- [14] T. Kahl, Das Papier, (4) (1992) 166–171.
- [15] S. Klemann, Wochenblatt für Papierfabrikation, (9) (2001) 564–571.
- [16] M. Gercke, D.Kannengieer, R.Scholz, J.Arnold, Wochenblatt für Papierfabrikation, (9) (1997) 452–458.

- [17] F. Müller, U. Beck, *Das Papier*, 10A (1979) V89–V94.
- [18] W.J. Auhorn, *Das Papier*, 51, (6a) (1997) V91–V127.
- [19] R. Pelzer, *Das Papier*, T146 (2003) 27–33.
- [20] F. Linhart, W. Auhorn, *Das Papier*, 10A V38–V45.
- [21] D. Kannengieer, R. Tresch, J. Arnold, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, (7) (1994) 243–252.
- [22] Prüfung Restpolymerkonzentration nach A.00WE.710–2.0/1, internes Prüfverfahren der Stockhausen GmbH & Co. KG.
- [23] L. Haman, J. Strauss, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, (11) (2003) 652–663.
- [24] S. Gruber, R. Berger, A. Reichert, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, (12) (2003) 700–711.
- [25] E. Gruber, J. Gattermayer, R. Pätzold, *Das Papier*, (5) (2000) T74–T80.
- [26] U. Künzel, M. Prinz, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 134, (22) (2006) 1324–1328.
- [27] M. Hocking, K. Klimchuk, S. Lowen, *J.M.S.–Rev. Macromol. Chem. Phys. C39* (2) (1999) 177–203.
- [28] D. Mönch, P. Lorenčak, F. Linhart, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 659 (1994)
- [29] R. Pelzer, U. Künzel, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 134, (22) (2006) 1320–1323.
- [30] W.S. Schultz, *Das Papier*, 6A (1997) V106.
- [31] M. Prinz, W.S. Schultz, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 134 (2006) 1329–1335.
- [32] T. Lindström, G. Söderberg, *Svensk Papperstidn*, 86 (3) (1983) R25–R30.
- [33] M.C. Peck, M.A. Markillie, *Tappi Press*, 1 (1994) 165–168.
- [34] U. Riebeling, H.F. Jeurissen, A. De Clercq, M. Prinz, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 124 (22) (1996) 997–1002.
- [35] P. Müller, E. Gruber, Ch. Brossmer, D. Bischoff, *Das Papier*, (2000) T22.
- [36] U. Hamm, *Das Papier*, 6A (1997) V118.
- [37] L. Pelzer, P. Hentschel, P. Pellegrini, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 125, (1997) 740–743.
- [38] A. Gürtler, *Das Papier*, 6A (1997) V123.
- [39] A.M. Heibling, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 123 (9) (1995) 390–394.
- [40] W. Scholtz, W. Kamutzki, R. Pelzer, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 134 (22) (2006) 1343–1346.
- [41] T. Gliese, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 134 (22) (2006) 1314–1319.
- [42] R. Larson, E. Bookland, R. Williams, *J. Environ. Polymer Degradation*, 5 (1997) 4148.

## SUMMARY

### APPLICATION OF NATURAL AND SYNTHETIC POLYMERS IN A PRODUCTION OF PAPER

Slobodan Jovanović<sup>1</sup>, Milorad Krgović<sup>1</sup>, Danijela Ošap<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade

<sup>2</sup>Factory of Carboard "Umka", Belgrade

(Review paper)

This work gives the review of most frequently used natural and synthetic polymers in production of paper, board and cardboard. Physical and chemical interaction of natural and synthetic polymers with cellulose fibers, and thus the way these polymers influence the improvement of both production process and the paper characteristics, have been presented.

Key words: Natural and synthetic polymers • Application in paper production •

Ključne reči: Prirodni i sintetski polimeri • Primena u proizvodnji papira •