

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE KONINKLIJKE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	369	Personalìa.	380
Jubileumbijdrage.		Verenigingsnieuws	380
Ir. G. van Nederveen, De invloed van de chemie op de papiertechnologie in de eerste helft dezer eeuw.		Mededelingen van het Secretariaat. — Examens voor Analyst. — Commissies.	
Mejuffrouw Dr. Maria E. Stas en Mejuffrouw Anna M. Rohof, De bepaling van vet in lecithine-bevattende producten.		Mededelingen van verwante Verenigingen.	382
Dr. F. Th. van Voorst, Over de analyse van met suiker opgeklote slagroom.		Mededelingen van verschillende aard	382
Octrooien.	374	Wij ontvingen.	383
Openbaar gemaakte Nederlandse Octrooiaanvragen per 15 Februari 1954.		Vraag en Aanbod.	383
Boekbesprekingen.	379	Aangeboden betrekkingen.	384
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	380	Gevraagde betrekkingen.	384
		Correspondentie.	384
		Agenda van vergaderingen	384

*Verhandelingen, Overzichten, Verslagen*De invloed van de chemie op de papiertechnologie
in de eerste helft dezer eeuw

door G. van Nederveen

Vezelinstituut T.N.O., Delft

676.54

A survey is given regarding the influence exerted by chemistry on paper technology during the past fifty years.

In particular this influence proved valuable in order to increase the brightness and the whiteness of paper, to improve the sizing of paper by using a dispersion of rosin which can be precipitated by aluminium sulfate, instead of a solution of glue, to increase the permanency of paper and its durability against moisture and water.

The chemical structure and properties of the cell wall constituents are still partly known at the moment; a clearer insight into this matter will throw more light on the influence of hemicellulose on the beating process.

Voorbeeld van een industrie die bezig is zich te ontwikkelen van het stadium van empirie tot een chemisch geleid bedrijf.

De papierbereiding berust in hoofdzaak op fysische en mechanische veranderingen welke reeds sedert eeuwen op vrijwel dezelfde wijze aan vezelmateriaal, zoals linnen, hennep en katoen worden aangebracht. In tegenstelling hiermee werd de celstofbereiding pas van betekenis toen de studie der chemie voldoende was gevorderd om deze technologie tot ontwikkeling te brengen. Hierdoor is het mogelijk geworden, naast de gebruikelijke lompen, andere materialen zoals hout, stro en espartogras tot papiergrondstof te vormen, en op deze wijze werd de weg geopend tot de enorme hedendaagse papierproductie en -consumptie.

In het onderstaande willen wij ons beperken tot de

invloed welke de chemie de laatste halve eeuw heeft uitgeoefend op de papiertechnologie. De kennis der chemie werd vooral benut om te kunnen voldoen aan bijzondere eisen welke vroeger niet gesteld werden of waaraan slechts ten dele kon worden voldaan. Enige voorbeelden van deze eisen zijn de verhoging van de helderheid en de witheid van papier, het beschrijfbaar maken van papier met een harsdispensie in plaats van met een dierlijke lijmoplossing, de verhoging van de duurzaamheid en van de bestandheid tegen de invloed van water. Het is bij het bestuderen en het tot oplossing brengen van deze vraagstukken dat het chemische onderzoek belangrijke diensten aan de papiermaker heeft bewezen. In het onderstaande

willen wij op enkele aspecten hiervan nader ingaan.

Het verbeteren van de helderheid en de witheid van het papier door middel van het bleken van de papiervezels werd mogelijk gemaakt door de ontwikkeling van de chemie van de oxydatiemiddelen. Vroeger nam men genoegen met de van nature verkregen grijsachtige tint van het lompenpapier of met de snel optredende vergeling van de lignine bevattende papersoorten, doch allengs wilde men fraaiere papersoorten ter beschikking hebben, waarop het drukwerk of de afbeelding beter uitkomt, hetgeen bereikbaar is indien onder andere een wit papieroppervlak zou kunnen worden verkregen. Het bleekproces biedt hiertoe de mogelijkheid, daar op deze wijze de snel verkleurende lignineresten van de ontsloten vezel kunnen worden aangetast en verwijderd.

De meest gebruikelijke bleekmiddelen zijn oxydatiemiddelen zoals chloor, natrium- of calciumhypochloriet, en waterstofperoxyde, doch onder bepaalde omstandigheden worden ook reductiemiddelen zoals zwaveldioxyde, zinkhydrosulfiet en dergelijke gebruikt. Het is de bedoeling dat de lignineresten, welke nog zijn achtergebleven, door oxydatie of chlorering volledig worden verwijderd, aangezien deze anders toch vroeg of laat de kleur en ook de mechanische eigenschappen van het papier achteruit doen gaan. De bleking kan in dit geval dus meer als een voortzetting en een afwerking van de ontsluiting der vezels worden beschouwd dan als een speciale bewerking fase ter verhoging van de tint van het papier, zoals bij toepassing van de reductiemiddelen het doel is.

Bij het oxydatieve bleekproces is het van belang, de oxydatiepotentiaal van het toegepaste bleekmiddel te kennen, daar gebleken is dat bij een oxydatiepotentiaal hoger dan 0.9 volt de cellulose wordt aangetast. Nu is deze potentiaal o.a. afhankelijk van de pH van het milieu; op grond hiervan zou de bekende hypochlorietbleking bij voorkeur bij een pH van 11 of hoger moeten worden uitgevoerd, daar bij een lagere pH de oxydatiepotentiaal boven deze genoemde waarde stijgt. In de praktijk wordt gebleekt bij een begin-pH van ca. 11, welke als gevolg van de vorming van organische zuren, tijdens het bleken tot ca. 7 kan dalen. De activiteit van het hypochloriet, dat bij een pH lager dan 7 overgaat in onderchlorigzuur, wordt door deze overgang tot vrij zuur dermate vergroot, dat in zuur milieu sterke aantasting van de vezels optreedt, zodat een zure bleking met hypochloriet steeds vermeden moet worden.

Bij bleking met peroxyde of natriumchloriet bereikt men daarentegen ook in zuur milieu niet een dergelijke hoge oxydatiepotentiaal, zodat de vezels in die gevallen veel meer gespaard worden.

Bij het bleken met chloorgas is het voornaamste effect op de papiervezels een substitutie en een oxydatie der lignine, waarbij het chloor vermoedelijk in de methoxylgroep van de lignine wordt ingevoerd, hetgeen resulteert in het afsplitsen van deze groep en het oplosbaar worden van de lignine. De eis dat de cellulose en de hemicellulosen tijdens het bleekproces niet of zo weinig mogelijk aangetast mogen worden, aangezien anders de papierkwaliteit te veel lijdt, heeft er toe geleid, dat de bleking thans niet meer in één trap doch in enkele, soms in 7 of 8 fasen wordt uitgevoerd, waarbij dus een gefractioneerde aantasting der lignine plaats heeft, telkens gevolgd

door een verwijdering van de oplosbaar gemaakte lignineverbinding door middel van water of alkali. Deze belangrijke uitbreiding van het bleekproces is de oorzaak, dat de papiermaker niet langer zijn papiervezels zelf bleekt, doch dat de celstoffabrikant dit proces heeft overgenomen en de papiermaker zich beperkt tot ten hoogste een zeer zwakke nableking met hypochloriet¹⁾.

Het is in de laatste jaren mogelijk geworden, nog op een geheel andere wijze invloed uit te oefenen op de witheid van het papier, namelijk door het verwerken van optische bleekmiddelen in de papierstof vóór de bladvorming. Deze producten der chemische industrie, welke in de textiel-, was- en andere industrieën toepassing vonden, zetten de opvallende ultraviolette stralen om in blauwe, waardoor een eventueel aanwezige gele tint geneutraliseerd wordt. Aangezien deze bewerking geen bleken in de eigenlijke zin van het woord is, is het toepassingsgebied van deze hulpstoffen beperkt tot het verhogen van een tint op het papier, die reeds op zichzelf vrij goed moet zijn geweest.

De harslijming van de meeste papersoorten waarbij de vezels minder hydrophil gemaakt worden en dus minder gemakkelijk door water of waterige inkten bevochtigd kunnen worden, is een proces, dat kolloïdchemisch bestudeerd kan worden, doch tot op heden nog niet in alle opzichten tot klaarheid is gebracht. Bij dit proces wordt een suspensie met harsdeeltjes met behulp van een aluminiumsulfaatoplossing op de papiervezels vóór de bladvorming neergeslagen. Hierbij neemt echter het aluminiumsulfaat een zeer bijzondere plaats in, aangezien dezelfde proeven uitgevoerd met andere drie- en tweewaardige precipitanten, zoals ijzerzouten, zwavelzuur en dergelijke geen „lijming” opleveren, die evengoed is als die, welke met aluminiumsulfaat wordt verkregen. Het is derhalve wel de algemene opvatting, dat een aluminiumzout essentieel is, doch in hoeverre het Al-ion dan wel het aluminiumhydroxyde hierbij de voornaamste rol vervult, is nog niet geheel duidelijk. Analyse²⁾ met behulp van randhoekmetingen aan films bestaande uit abietinezuur en aluminiumzouten van dit zuur toonden aan, dat de randhoek van water met het zuur ca. 71° en met het aluminiumdiabietaat ca. 87° bedroeg, terwijl de beschrijfbaarheid van gelijmd papier beter is, wanneer een randhoek groter dan ca. 85° wordt gevonden. Hieruit wordt geconcludeerd, dat voor de verbetering van de beschrijfbaarheid deze aluminiumabietaatvorming de meest belangrijke reactie zou zijn.

Bij bestudering van dit proces van de kolloïdchemische zijde wil men de ζ -potentiaal van het vezeloppervlak en van de harsdeeltjes kennen, daar beide een negatieve lading hebben, welke door toevoeging van het aluminiumzout verandert. In een recente studie³⁾ is deze zijde van het lijmingsprobleem uitvoerig onderzocht met behulp van electro-endosmotische metingen aan celstof, waaraan al dan niet een harsemulsie en aluminiumsulfaat waren toegevoegd. Hierbij kon nu o.a. aangetoond worden, dat de celstof op zich zelf reeds invloed uitoefent op het chemisme van de lijming, namelijk doordat de negatief geladen vezels de positief geladen aluminiumhydroxyde deeltjes binden, waardoor bij de precipitatie meer aluminium wordt verbruikt dan voor de vlokking in afwezigheid der vezels wordt vereist. Wordt nu uitgevlokt met aluminiumsulfaat bij een pH welke niet

beneden de waarde 4.5 ligt, dan blijkt, dat de aluminiumhydroxyde, welke door hydrolyse van het aluminiumsulfaat in dat milieu is ontstaan en electrisch positief is, op de cellulosevezels neerslaat en dat hierdoor de ζ -potentiala tot nul wordt gereduceerd.

Is echter het milieu zuurder dan overeenkomt met een pH van 4.5, dan is geen aluminiumhydroxyde aanwezig, doch Al^{+++} -ionen, welke de negatieve waarde der ζ -potentiala slechts geleidelijk verlagen en daardoor de lijming tot stand doen komen.

Het uiteindelijke effect der „goede lijming” d.w.z. een zodanige verlaging der hydrophilie, dat water of waterige inkten zó langzaam in het papier trekken, dat geen uitvloeiing optreedt, werd het beste bereikt met celstofsoorten, welke een sterke aluminiumabsorptie vertoonden en de hoogste ζ -potentiala bezaten. Zorgvuldig uitwassen of een behandeling van de celstof met zuur had eveneens een verhoging dezer potentiala en een betere lijming ten gevolge. Een nadeel van de lijming met hars en aluminiumsulfaat is het feit, dat ten gevolge van de hydrolyse geringe hoeveelheden zwavelzuur in het papier achterblijven, die op de duurzaamheid van het papier een ongunstige invloed uitoefenen.

Een belangrijke bijdrage tot het minder gevoelig maken van papier voor water is verkregen door het toepassen van thermohardende vloeistoffen, speciaal de ureum- en melamineformaldehydharzen bij de papiervorming. Hiertoe worden monomeren van de hars vooraf tot een geringe graad van condensatie gebracht (z.g. B-stadium), en deze wordt daarna met de vrijwel neutrale suspensie van papiervezels gemengd. Wordt daarna aluminiumsulfaat aan dit mengsel toegevoegd, dan slaan de negatief geladen B-deeltjes op de vezels neer en condenseren daar onder invloed van de aangebrachte zuurgraad en de droogtemperatuur van het papier, welke ca. 80° C bedraagt. De op deze wijze verkregen volledige condensatie van de hars heeft ten gevolge, dat het gedroogde papier, bekend onder de naam van „wet-strength” papier, bij nat worden nog ca. 30 à 40 procent van zijn sterkte in droge toestand heeft behouden, hetgeen voor verschillende toepassingen zoals stafkaarten, meerwandige zakken en dergelijke, belangrijke voordelen heeft.

Aanvankelijk werd verondersteld, dat de harsdeeltjes de vezels doordrongen en daardoor de vezels zelf minder gevoelig voor water maken, doch er kon worden aangetoond¹⁾, dat de harsdeeltjes als zeer kleine partikeltjes de vezeloppervlakken onderling aan elkaar verbinden en de hydrophiele „normale” plakstof van de papiervezels, die vermoedelijk uit hemicellulosen bestaat, ten dele vervangen. Daar deze kunstharcondensaten gevoelig zijn voor de inwerking van zuur, is het mogelijk het „wet-strength” papier door opkoken met zuur of met een zuur-zout zoals

aluminiumsulfaat weer te doen uiteenvallen in zijn oorspronkelijke vezels. Dit is van groot belang voor de verwerking van oud papier van dit type tot nieuw papier, aangezien anders een volledige vervezeling niet meer mogelijk is. Wanneer men bedenkt dat ongeveer een vierde van alle verschillende soorten papier weer naar de papierfabrieken terugkomt, is het duidelijk dat de aanwezigheid van deze „wet-strength” papiersoorten ernstige moeilijkheden veroorzaakt en een aparte sortering noodzakelijk maakt.

De celwand der gebleekte papiervezels is voor een groot deel opgebouwd uit cellulosemoleculen, terwijl in ongebleekte vezels maar vooral in de houtslip ook een belangrijk percentage lignine aanwezig is. Het is derhalve reeds lang duidelijk dat de kennis van de bouw en de chemische eigenschappen zowel van cellulose als van lignine ook voor de papiertechnoloog van groot nut is. Naast cellulose komen echter ook andere hexosanen en pentosanen voor, welke met de verzamelnaam hemicellulosen worden aangeduid, doch waarvan de chemische samenstelling nog slechts ten dele is opgehelderd. Wel weet men dat de aanwezigheid van deze hemicellulosen van groot belang is voor het gedrag der vezels voor het „maalproces”⁵⁾. Zo is gebleken, dat naaldhoutcelstof, welke speciaal geschikt is gemaakt voor de rayonindustrie door de hemicellulosen grotendeels te verwijderen, een niet-gewaardeerde celstof is geworden voor de papierindustrie door de afwezigheid van deze hemicellulosen. Een nader onderzoek naar hun chemische samenstelling en eigenschappen zal stellig meer licht kunnen werpen op hun invloed op het genoemde maalproces.

Velen onder de chemici die momenteel in de Nederlandse papierindustrie werkzaam zijn hebben hun opleiding geheel of grotendeels genoten aan de Technische Hogeschool in Delft, waar de onderzoekingen, colleges en vooral de practicumcursussen van Prof. Dr. G. van Iterson Jr. op het Laboratorium voor Technische Botanie van uitzonderlijke betekenis voor hen zijn geweest. De studie der plantaardige celwand, welke aldaar op zovele uiteenlopende wijzen werd vervolgd is onder anderen in het Chemisch Weekblad van 9 April 1927, p. 166, onder de titel: De wording van de plantaardige celwand, door Prof. Dr. G. van Iterson Jr. weergegeven. In dit verband moet ook de inleiding van Prof. van Iterson tot het Cellulose-Symposium, welke in het Chemisch Weekblad van 7 Januari 1933 is opgenomen, worden genoemd.

De opleiding tot papiertechnoloog is eveneens aan de Technische Hogeschool in Delft geconcentreerd en sedert 1937 toevertrouwd aan een bijzondere leerstoel welke tot 1950 door Prof. Ir. E. Selleger en sindsdien door Prof. Ir. T. Tromp wordt bezet.

¹⁾ Giertz, H. W., Development in bleaching processes Tappi 34, 209 (1951).

²⁾ Back, E. & Steenberg, B., Isolation and properties of aluminiumdi- and mono-abietaate. Svensk Papperstidning 54, 510 (1951).

³⁾ Ninck Blok, C. J. J., Het lijmen van papier als colloïd-chemisch verschijnsel. Diss. Delft, 1952.

⁴⁾ Nederveen, G. van, De toepassing van kunststoffen in de papierindustrie. Mededeling No. 99 van het Vezelinstituut T.N.O. Delft (1949).

⁵⁾ Cottrill, L. C., The influence of hemicellulose in wood pulp fibres on their papermaking properties. Tappi 33, 471 (1950).