

# VPLIV NANOCELULOZNIH MATERIALOV NA LASTNOSTI PREMAZANEGA PAPIRJA

## A INFLUENCE OF NANOCELLULOSE MATERIALS ON PROPERTIES OF COATED PAPER

Darja PALATINUS<sup>1</sup>

### IZVLEČEK

V članku smo opisali vpliv uporabe različnih vrst nanoceluloznih materialov na lastnosti premazanega papirja. Pripravili smo premazne mešanice, ki so vsebovale različne vrste in količine nanoceluloznih materialov. Vsaka vrsta materiala je imela specifično velikost in obliko delcev, s tem pa tudi zanjo značilne lastnosti. S tako pripravljenimi premaznimi mešanicami smo premazali papir in mu izmerili optične, površinske, barijerne ter mehanske lastnosti. Ugotovili smo, da je vpliv nanoceluloznega materiala na lastnosti premazanega papirja odvisen tudi od količine sintetičnega veziva (lateksa) v premazni mešanici. Karakteristične lastnosti nekaterih nanoceluloznih materialov oziroma njihov vpliv na lastnosti premazanega papirja so namreč prišli do večjega izraza pri papirjih, premazanih s premazno mešanico, ki je vsebovala manj sintetičnega veziva. Na podlagi rezultatov smo prišli do sklepa, da dodatek nanoceluloznih materialov vpliva na strukturo površine premazanega papirja, ki je postala bolj neenakomerna z vidika povečane hrapavosti in mikroporoznosti. Poleg tega hidrofilna in oleofobna narava teh materialov vplivata tudi na tiskovne in barijerne lastnosti premazanih papirjev.

Ključne besede: Ključne besede: nanoceluloza, premazan papir, NCC, NFC, MFC

### ABSTRACT

*This paper provides a review of the impact of use of different types of nanocellulose materials on the properties of coated paper. Coating mixtures, containing various types and quantities of nanocellulose materials, were prepared. Each type of material had a specific size and shape of the particles, defining its characteristic properties. Paper was coated with the prepared coating mixtures, then optical, surface, barrier and mechanical properties were measured. It was established that the influence of nanocellulose material on the properties of coated paper depends also on the amount of added synthetic binder (latex). Characteristic properties of some nanocellulose materials and their respective influence on the properties of coated paper were more expressed with samples coated with coating colour containing less synthetic binder. Based on the results it has been concluded that the addition of NC materials influences the surface structure of coated paper, which becomes less uniform in terms of higher roughness and microporosity. Additionally the hydrophilic and oleophobic nature of materials also influences the barrier and printing properties of coated paper.*

Keywords: nanocellulose, coated paper, NCC, NFC, MFC

## 1 UVOD

Nanocelulozni material (NC-material) je celuloza, ki ima vsaj eno dimenzijo v območju med 1 in 1000 nm. Po naravi je nanoceluloza biorazgradljiva, biološko kompatibilna, nestrupen nanomaterial, z zavirljivimi lastnostmi kot so nizka specifična teža, dimenzijska stabilnost, velika sposobnost povezovanja med delci, visoka mehanska jakost posameznih delcev... Danes lahko nanocelulozo dobimo v obliki prahu, pene, gela ali suspenzije.

V papirni industriji je možno uporabiti NC-material v premazih in kot polnilo v papirju. Primeri potencialne uporabe so filmi/folije iz nanoceluloze, barierni materiali, pene/aerogeli, veziva, reološki dodatki/modifikatorji, kot strukturna ojačitev v kompozitih [1].

Tekom študija, vpliva uporabe NC-materialov na lastnosti premazanega papirja, smo raziskovali, kako posamezna vrsta in količina NC-materiala vpliva na optične, površinske, barijerne in mehanske lastnosti premazanega papirja. Pri ugotavljanju vpliva NC-materialov na lastnosti premazanega papirja smo uporabili nanokrista-

linično (NCC), nanofibrilirano (NFC) in mikrofibrilirano celulozo (MFC) [2].

Vmesna oblika celuloze med NC-materialom in navadno (makro) celulozo je tako imenovana mikrofibrilirana celuloza (MFC), ki je osnova za pridobivanje NC-materiala. MFC in NFC imata strukturo podobno makro celulozi, le da so vlakna bistveno tanjša. Za NFC so značilne celulozne nanofibrile, katerih velikost je v vsaj eni dimenziji manj kot 100 nm. Zaradi velike hidrofilnosti v vodi tvori gel. Medtem ko je NCC visokristalinična celuloza v obliki paličastih kristalov, ki imajo težnjo po združevanju v večje delce [3].

## 2 MATERIALI IN METODE

Eksperimentalni del je potekal v dveh delih. V prvem delu smo pripravili standardno premazno mešanico, ki je vsebovala pigmente, veziva in reološke dodatke. S pomočjo laboratorijskega mešala smo pigmente dispergirali v vodno suspenzijo in po navodilih recepture homogeno vmešali še preostale surovine v točno določenem vrstnem redu. Sledila je priprava premaznih mešanic, katerim smo dodali

NC-material. Vsako izmed vrst NC-materiala smo dodali v treh različnih količinah (preglednica 1).

V drugem delu smo s pripravljenimi premaznimi mešanicami premazali papir (nepremazan, nemokromični osnovni papir za premazovanje, gramature 52,5 g/m<sup>2</sup>, proizvajalca Papirnica Vevče). Sušen papir smo gladili na laboratorijskem kalandru in mu z analiznimi metodami izmerili mehanske, optične in površinske lastnosti.

Na podlagi rezultatov prve serije poskusov, smo se odločili, da poskuse delno ponovimo pri spremenjeni sestavi premaznih mešanic. Vzorce druge serije so se od prvotnih razlikovali v količini dodanega veziva (30 % nižja vsebnost) in količini dodanega NC-materiala (1,5 g / 100 g pigmenta) v premazni mešanici (preglednica 2).

Za določanje lastnosti papirja smo se poslužili sledečih standardnih in nestandardnih metod preskušanja:

- ▶ Meritve gladkosti Bekk smo izvedli v skladu s standardom SIST ISO 5627:1995, na aparatu Messmer K 533.

Preglednica 1. Vzorce iz prve serije poskusov.

Table 1: Samples from the first series of experiments.

Komponenta	Utežni delež (g / 100g pigmenta)	Oznaka vzorca
NCC (Alberta Innovates Technology Futures)	0,5	NC1
	1,5	NC2
	3,5	NC3
MFC (Arbocel)	0,5	MF1
	1,5	MF2
	3,5	MF3
NFC (Paperlogic)	0,5	NF1
	1,5	NF2
	3,5	NF3

Preglednica 2. Vzorce iz druge serije poskusov.

Table 2: Samples from the second series of experiments.

Komponenta	Utežni delež (g / 100g pigmenta)	Oznaka vzorca
NCC	1,5	NC2/2
MFC	1,5	MF2/2
NFC	1,5	NF2/2

- ▶ Meritve sijaja papirja smo izvedli v skladu s standardom Tappi 480 in SIST ISO 8254-1:2009, na aparatu Lehman Glanzmessgerät LGDL-07/1.

- ▶ Meritve tiskovnega sijaja potiskanega papirja smo izvedli v skladu s standardom Tappi 480 oziroma SIST ISO 8254-1, na aparatu Lehman Glanzmessgerät LGDL-07/1. Papir smo pred analizo potiskali na laboratorijskem potiskovalnem aparatu Prüfbau. Uporabili smo tiskarsko barvo Prüfbau picking test ink #2 8002 z nanosom barve 0,60 g (določen s tehtanjem) in pritiskom 1. tiskovnega agregata 1000 N ter kovinsko tiskovno formo za 1. agregat. Hitrost tiskanja je bila 1,0 m/s. Po 24 urah sušenja v temi pri temperaturi 23°C in 50 % relativni vlažnosti, smo izmerili sijaj potiskanega papirja.

- ▶ Odmazovanja tiskarske barve smo izvedli na laboratorijskem potiskovalnem aparatu Prüfbau. Uporabili smo tiskarsko barvo Prüfbau Absorption test ink z nanosom barve 0,30 g (določen s tehtanjem) in pritiskom 1. tiskovnega agregata 1000 N in pritiskom 2. tiskovnega agregata 400 N. Uporabili smo kovinsko tiskovno formo za 1. In 2. agregat. Hitrost tiskanja je bila 1,5 m/s, hitrost odmazovanja pa 0,5 m/s. Za kontrapapir smo uporabili papir Kunstdruckpapier APCO III/II 150 g/m<sup>2</sup> Fa. Scheufelen. B koordinato nepotiskanega in potiskanega kontrapapirja smo izmerili na ELREPHO Lorentzen & Wettre code 070 aparatu.

- ▶ Določanje površinske absorpcije vode Cobb 60 sekund smo izvedli po standardu SIST EN ISO 535:2014.

- ▶ Določanje površinske absorpcije olja po Cobb-Ungerju smo izvedli po standardu SCAN P 37:77.

## 3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Na podlagi rezultatov analiznih metod, smo ugotavljali kako z dodatkom NC-materialov vplivamo na strukturo površine premazanega papirja oziroma kako hidrofilna in oleofobna narava NC-materialov vplivata na njegove tiskovne in barijerne lastnosti.

### Lastnosti površine

#### Gladkost

Na podlagi rezultatov gladkosti Bekk je razvidno, da je pri vzorcih, ki vsebujejo NC-materiale gladkost v primerjavi s standardnim vzorcem nižja ali primerljiva (slika 1).

Znižanje gladkosti je najbolj očitno pri vzorcu NF2. Spremembo lahko pojasnimo z velikostjo in obliko nanofibril oziroma težjo umestitvijo le teh v medprostore med pigmenti. Možno je tudi, da nanofibrile izzovejo zelo fino aglomeracijo pigmentov v premazni mešanici. Posledica je manj enakomerna površina premazanega papirja in s tem nižja gladkost.

Pri vzorcu MF2 je znižanje gladkosti manjše v primerjavi s vzorcem NF2. Manjše znižanje gladkosti pri vzorcu z dodanim MFC, lahko razložimo s podobnim velikostnim razredom MFC in pigmentnih delcev kar v primerjavi z NFC omogoča lažje umeščanje MFC v medprostore med pigmenti.

Manjši vpliv na gladkost površine pri vzorcu NC2 lahko pojasnimo z značilno obliko nanokristalov NCC, ki se lažje umestitvijo v medprostore pigmentov.

Pri vzorcih NC2/2 in NF2/2 lahko zaznamo manjši vpliv NCC in NFC na znižanje gladkosti površine. V obeh primerih manjša vsebnost veziva verjetno dopušča več prostora za umestitev NCC in NFC delcev v medprostore med pigmenti.

Pri vzorcu MF2/2, pa zaznamo večje znižanje gladkosti v primerjavi s vzorcem MF2. Ta pojav lahko razložimo z večjo aglomeracijo pigmentnih delcev na površini MFC.

### Sijaj

Vpliv NC-materialov na sijaj premazanega papirja ponazarja slika 2. Iz slednje lahko vidimo, da smo z dodajanjem NC-materiala v premazno mešanico pri večini vzorcev dosegli znižanje sijaja premazanega papirja glede na standardne vzorce brez dodatka NC-materiala.

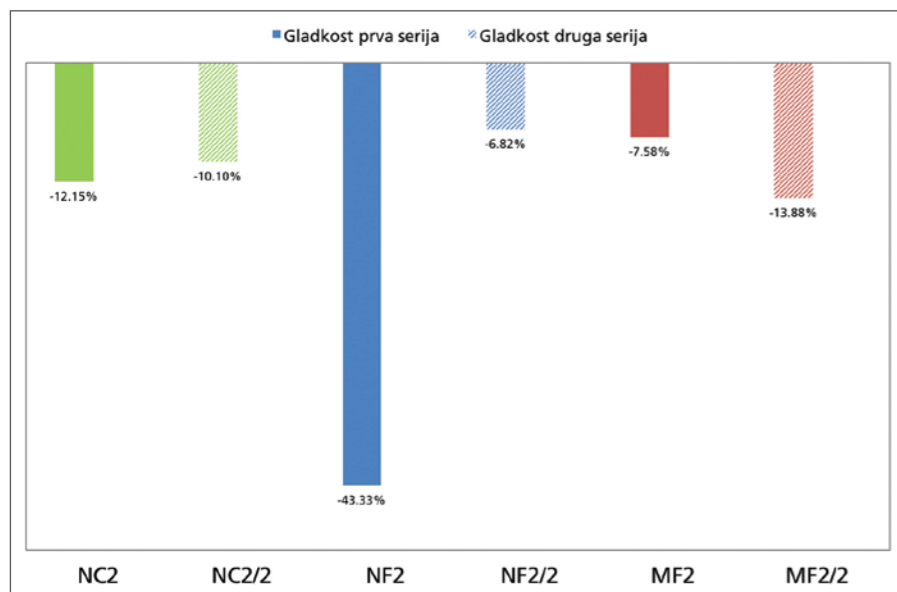
Posebej izstopajo vzorce, ki vsebujejo NFC, kjer je pri njih upad sijaja največji. Na sijaj vpliva tudi količina NFC, saj se sijaj papirja niža z višanjem dodatka NFC v premazno mešanico.

Pri ostalih vzorcih, ki vsebujejo NCC in MFC prav tako zaznamo trend nižanja sijaja, vendar v manjši meri.

Predvidevamo, da pri vzorcih, ki vsebujejo NFC nanofibrile izzovejo zelo fino aglomeracijo pigmentov (nastanek zelo finih skupkov) v premazni mešanici. Posledica je manj enakomerna površina premazanega papirja, zaradi česar pride do večjega sipanja svetlobe oziroma nižjega sijaja.

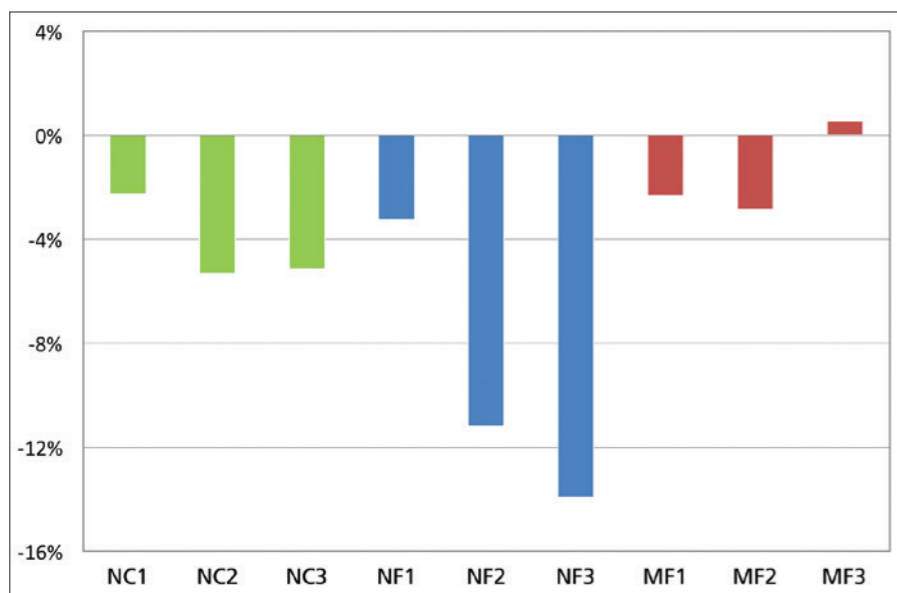
Pri meritvah tiskovnega sijaja v prvi seriji (slika 3), izstopajo vzorce z dodatkom NCC. V primerjavi s standardnim vzorcem in vzorci, ki smo jim dodali NFC in MFC, vzorce z dodatkom NCC dosegajo bistveno višje vrednosti tiskovnega sijaja.

Sklepamo lahko, da je pri nižjih dodatkih NCC (NC1), poroznost (mikroporoznost) površine premazanega papirja v primerjavi s standardnim vzorcem nižja. Poleg tega imajo tiskarske barve oljno osnovo, narava NC-materialov pa je oleofobna. Zaradi obeh opisanih razlogov se upočasnijo prodiranje tiskarske barve v papir. Zaradi počasnejšega prodiranja, več tiskarske barve ostane na površini, slednje pa izmerimo kot višji tiskovni sijaj. Primerjava standardnih vzorcev iz prve in druge serije pokaže, da vsebnost veziva vpliva na vrednost tiskovnega sijaja. Manjša kot je vsebnost veziva, večja je poroznost površine premazanega papirja, nižji je tiskovni sijaj.



Slika 1. Razlika v gladkosti prve in druge serije vzorcev v % glede na standardna vzorca (STD1 = 2713 s, STD2 = 2802 s).

Figure 1: Difference in the smoothness of the first and the second series of samples (in %) relative to the standard samples (STD1 = 2713 s, STD2 = 2802 s).



Slika 2. Razlika v rezultatih sijaja prve serije vzorcev v (%), od standardnega vzorca (STD1 = 82,95 %).

Figure 2: Difference in the results of the gloss of the first series of samples (in %) relative to the standard sample (STD1 = 82.95%).

### Odmazovanje tiskarske barve

Nižje kot so izmerjene vrednosti odmazovanja tiskarske barve počasnejše je odmazovanje oziroma počasnejše je sušenje barve na papirju (manjša penetracija).

Na podlagi slike 4 vidimo, da z dodajanjem NC-materiala v premazne mešanice, vplivamo na počasnejše odmazovanje v primerjavi s standardnim vzorcem.

Pri medsebojni primerjavi vzorcev iz prve serije vidimo, da je odmazovanje najpočasnejše pri vzorcih, ki smo jim dodali NCC. Večja kot je količina dodane NCC, manjša je penetracija tiskarske barve v papir. Sklepamo lahko, da je na hitrost odmazovanja vplivala nižja mikroporoznost ter povečana oleofobnost površine premaza, zaradi dodatka NCC.

Pri vzorcih, ki vsebujejo NFC je pri nižjih vrednostih dodane NFC hitrost odmazovanja primerljiva z vzorci, ki vsebujejo NCC. Z naraščanjem vsebnosti NFC v vzorcih, pa se izmerjene vrednosti odmazovanja višajo oziroma se penetracija tiskarske barve v papir poveča in je primerljiva z vrednostjo standardnega vzorca. Slednje je verjetno posledica aglomeracije pigmentov pri višjih dodatkih NFC, zaradi česa se poveča mikroporoznost premaznega sloja. Vpliv povečanja mikroporoznosti ob tem prevlada nad vplivom oleofobnosti NFC, rezultat pa je hitrejša penetracija tiskarske barve v papir.

Vzorci, ki vsebujejo MFC imajo počasnejše odmazovanje v primerjavi s standardnim vzorcem. Količina dodane

MFC ne vpliva bistveno na penetracijo barve v papir. To nakazuje, da gre pri MFC verjetno predvsem za vpliv oleofobnosti, kar se kaže v upočasnjeni penetraciji tiskarske barve. Vpliv oleofobnosti je verjetno močnejši od vpliva aglomeracije delcev (na katero nakazujejo rezultati meritev pri gladkosti in sijaju) in zato se penetracija tiskarske barve upočasnjuje navkljub verjetnemu povečanju mikroporoznosti površine premaza.

Zmanjšanje deleža veziva, ki samo po sebi upočasnjuje penetracijo tiskarske barve, pokaže zanimiv vpliv (slika 4). Pri vzorcu, ki vsebuje NFC (NF2/2) pride zaradi manjše vsebnosti veziva narava NFC bolj do izraza, saj s svojo značilno strukturo dolgih nanofibril prevzame vlogo veziva. Nanofibrile se umestijo v medprostore, jih s tem delno zaprejo in upočasnijo penetracijo tiskarske barve skozi površino papirja.

### Površinska absorpcija vode in olja

#### Površinska absorpcija vode po Cobb-u

Površinska absorpcija vode Cobb, dosega pri vseh vzorcih iz prve serije (slika 5.), v primerjavi s standardnim vzorcem, primerljive ali nižje vrednosti. Čeprav smo z dodatkom NC materiala v premazni sloj vgradili hidrofilen material, je njegov vpliv na sposobnost vpijanja vode v primerjavi z vplivom hidrofobnega veziva (lateksa) relativno majhen, saj so razlike v izmerjenih Cobb vrednostih v okviru napake merske metode.

#### Površinska absorpcija olja po Cobb-Ungerju

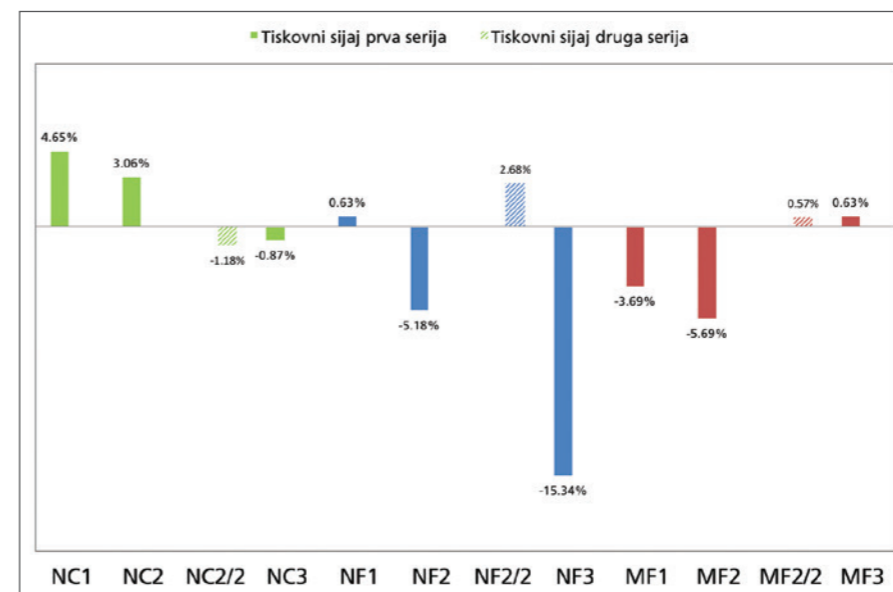
Pri vseh vzorcih iz prve serije je vpojnost za olje Cobb-Unger v primerjavi s standardnim vzorcem nižja, kar je posledica oleofobne narave NC-materialov. Vpliv oleofobnosti NC-materialov je tako izrazil, da karakterne lastnosti posameznega NC-materiala ne pridejo do večjega izraza.

Na vpojnost olja v papir pa v veliki meri vpliva enakomernost premaznega sloja, saj količina premazne mešanice vpliva na neporoznost premazane površine.

### 4 SKLEPI

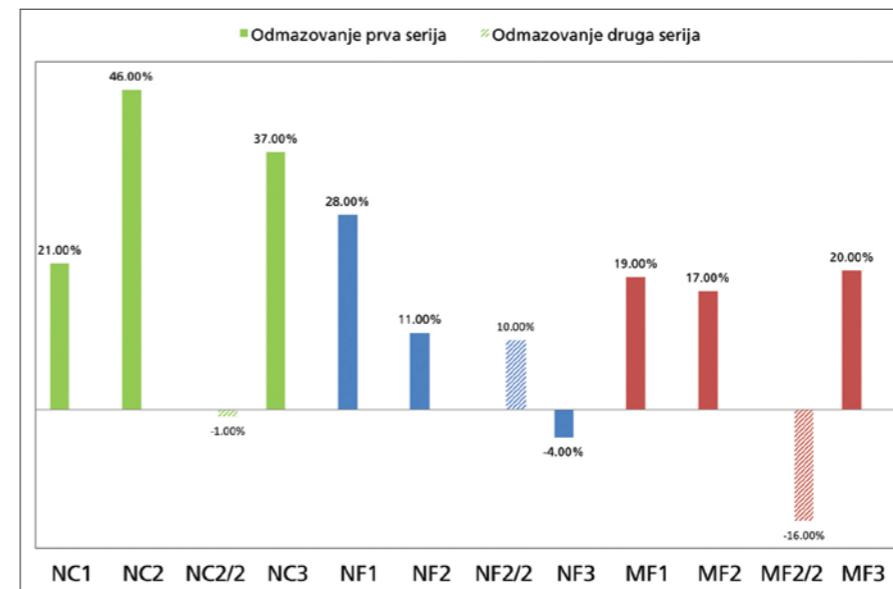
Z dodatkom NC-materiala se gladkost in sijaj premazanega papirja znižata, kar je posledica vpliva NC-materiala na strukturo površine premazanega papirja.

Vpliv NC-materiala na tiskovni sijaj in odmazovanje ni enoznačen. Z vidika tiskovnega sijaja je vpliv NC-materiala na prodiranje tiskarske barve manjši v primerjavi z vplivom, ki ga ima količina dodanega veziva.



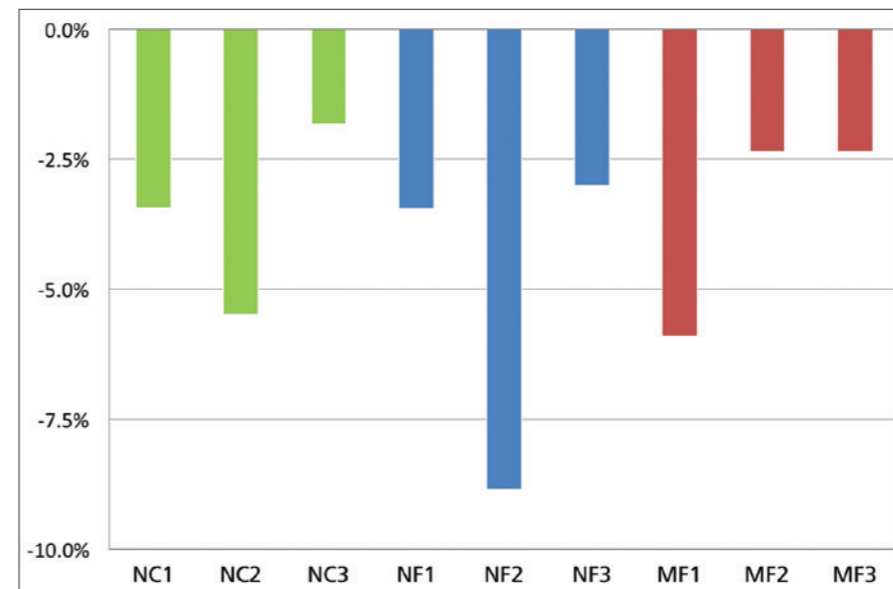
Slika 2. Razlika v rezultatih sijaja prve serije vzorcev v (%), od standardnega vzorca (STD1 = 82,95 %).

Figure 2: Difference in the results of the gloss of the first series of samples (in %) relative to the standard sample (STD1 = 82.95%).



Slika 2. Razlika v rezultatih sijaja prve serije vzorcev v (%), od standardnega vzorca (STD1 = 82,95 %).

Figure 2: Difference in the results of the gloss of the first series of samples (in %) relative to the standard sample (STD1 = 82.95%).



Slika 2. Razlika v rezultatih sijaja prve serije vzorcev v (%), od standardnega vzorca (STD1 = 82,95 %).

Figure 2: Difference in the results of the gloss of the first series of samples (in %) relative to the standard sample (STD1 = 82.95%).

Pri odmazovanju NC-material vpliva na počasnejše odmazovanje oziroma manjšo penetracijo tiskarske barve v papir, kar je posledica vpliva mikroporoznosti in oleofobnosti na površino premaza.

Pri odmazovanju vsebnost veziva nima tako velike vloge kot pri tiskovnem sijaju. Ugotovili smo, da pri nižji vsebnosti veziva narava NFC pride do večjega izraza oziroma da NFC prevzame vlogo veziva.

Vpliv oleofobnosti NC-materialov je pri vpojnosti za olje tako izrazil, da karakterne lastnosti posameznega NC-materiala ne pridejo do večjega izraza. Na vpojnost olja v papir vplivamo tudi z enakomernostjo premaznega sloja in količino dodanega veziva.

Pri ugotavljanju vpliva NC-materialov na absorpcijo vode smo ugotovili, da je hidrofilni vpliv NC-materiala v primerjavi s hidrofobnim vplivom veziva relativno majhen.

### ZAHVALA

Zahvaljujem se dr. Davidu Ravnjaku, Papirnici Vevče d.o.o. in Inštitutu za celulozo in papir, ker so mi omogočili izdelavo diplomskega dela.

### 5 VIRI IN LITERATURA

[1] RAVNJAK, D., Nanotehnologija za industrijo celuloze in papirja – danes ali šele pojutrišnjem?, ([http://icp-lj.si/uploads/icp/public/custom/Nanotehnologija-KOCPI\\_25-08-2015.pdf](http://icp-lj.si/uploads/icp/public/custom/Nanotehnologija-KOCPI_25-08-2015.pdf)), zadnji dostop 9.8.2016

[2] PALATINUS, D., Diplomsko delo, FKKT, Ljubljana, 2016

[3] HUSKIČ, M., Hibridni materiali in polimerni nanokompoziti, Visoka šola za tehnologijo polimerov, Slovenj Gradec, 2014

Kontaktne podatki:  
darja.palatinus@gmail.com