



# Uporabnost nanokristalinične celuloze na barierne lastnosti premazanega papirja

## Usability of nanocrystalline cellulose on the barrier properties of coated paper

►► Janja JUHANT GRKMAN\*

### IZVLEČEK

V raziskavi je prikazana možnost uporabe nanokristalinične celuloze (CNC) v premazih za izboljšanje bariernih lastnosti papirja, kot so oljevpojnost, odpornost na olje in maščobo, prepustnost na vodno paro pri različnih pogojih testiranja in prepustnost n-heptana. Pripravili smo premaze polivinil alkohola (PVA) z različnim vnosom CNC. Premaze smo ovrednotili in nanесли na površino dveh različnih osnovnih papirjev s pomočjo laboratorijskega premazovalnika Sumet. Na premazanih papirjih smo določili mehanske, površinske in barierne lastnosti. Rezultati so pokazali, da z vnosom CNC v PVA-premaz, ki je nanesen na površino papirja, lahko izboljšamo barierne lastnosti.

**Ključne besede:** nanokristalinična celuloza, papir, premaz, premazovanje, barierne lastnosti.

### ABSTRACT

The research presents an option of using nanocrystalline cellulose (CNC) in coatings to improve the barrier properties of paper, such as oil absorbency, grease resistance, water vapour transmission rate at different test conditions and heptane vapour transmission rate. Coatings of polyvinyl alcohol (PVA) with different addition of CNC were prepared. Coatings were characterised and applied on two different basic papers with laboratory coater Sumet. The mechanical, surface, and barrier properties were measured on the coated papers. The results show that CNC in the PVA coating applied on the paper surface could improve its barrier properties.

**Keywords:** nanocrystalline cellulose, paper, coating, coating process, barrier properties.

## 1. UVOD

Danes je velik del raziskovanja usmerjen v ohranjanje okolja in zmanjševanje količine odpadkov. Pretežni del odpadkov predstavlja embalaža, ki je namenjena transportiranju oziroma pakiranju osnovnih življenjskih dobrin, kot so različna živila. Za shranjevanje živil se uporablja embalaža iz različnih polimerov na osnovi poliolefinov. Uporaba embalaže se povečuje in s tem tudi količina odpadkov. Trend gre v smeri zmanjšanja odpadkov, iskanja in uporabe okoljsko primernejših surovin, ki bi nadomestile zdajšnje uporabo sintetičnih polimerov. Ena izmed možnosti je uporaba naravnih surovin, kot je embalaža iz papirja ali kartona, sestavljena iz celuloznih vlaken, in je površinsko obdelana z različnimi sintetičnimi ali naravnimi polimeri.

Trenutni razvojni cilj v papirništvu je izboljšanje površinskih lastnosti papirja v smeri bariernih lastnosti, kar pomeni, da je površina papirja bolj zaprta in manj dovzetna za navze-manje vlage, vode, olja, maščob in mineralnih olj. Premazani papirji, ki so na trgu, ne zagotavljajo zadostnih bariernih lastnosti, zato se iščejo materiali, ki bi lahko pripomogli k izboljšanju bariernih lastnosti papirja. Glavne raziskave potekajo v smeri, kako pripraviti premaz, da bo za-

gotavljal zelene končne lastnosti papirja in nadomestil polietilensko folijo.

V zadnjih letih je zanimanje za uporabo nanokristalinične celuloze (CNC) v papirni panogi močno naraslo. Poteka veliko raziskav o uporabi naravnih in obnovljivih biomaterialov in ena izmed možnosti je tudi uporaba CNC. Kar nekaj raziskav je o uporabi nanoceluloze za doseganje bariernih lastnosti embalaže, ki je iz vlakninskih materialov, kot je papir ali karton [1,2,3,4].

Papir je hidrofilen in porozen material, zato lahko pri uporabi papirja za embalažo prenos vode, vodne pare, plinov (kisika, ogljikovega dioksida, dušika), zraka, maščob in olj negativno vplivajo na kakovost pakiranega izdelka.

Embalažni materiali za živila zahtevajo bariero za pline (kisik, zrak), maščobe, olja, vodno paro, mineralna olja, kot so nasičeni ogljikovodiki (MOSH) ali aromatski ogljikovodiki (MOAH). Obe spojini, MOSH in MOAH, se lahko absorbirata v hrano ter se kopičita v telesni maščobi in organih. Poleg tega je prisotna zahteva po podaljšanju življenjske dobe pakiranega živila, in to ob hkratnem preprečevanju sprememb v aromi, izgubi vitaminov, barve in okusa [5]. Za določevanje prisotnosti spojin MOSH in MOAH obstaja več analitskih postopkov, kot sta na primer določevanje s plinsko kromatografijo ali gravimetrična analiza [6], ki so jo razvili ameriški in nemški raziskovalci, s katero lahko določamo prehajanje hlapnih spojin, kot sta heksan ali n-heptan. Metoda temelji na gravimetričnem določevanju prepustnosti n-heptana (HVTR), ki v določenem času prodre skozi 1 m<sup>2</sup> testiranega materiala, pri določeni relativni zračni vlažnosti in temperaturi (50 % ± 2RH, 23 °C ± 1 °C). Gaudreault in sodelavci so s to metodo testirali različne barierne materiale in ocenili stopnjo zapore. Ugotovili so, da so materiali različno učinkoviti. Njihova predpostavka je podana v Tabeli 1.

Iz Tabele 1 in članka je razvidno, da vrednost HVTR, ki je višja od 500 g/(m<sup>2</sup>·dan), ni ustrezna barierna zapora za prehajanje mineralnih olj. Najvišjo barierno zaporo imajo materiali oziroma substrati, ki imajo nižjo vrednost HVTR od 10 g/(m<sup>2</sup>·dan).

Zahteve za dobro bariero papirja so odvisne od končne namembnosti. V Sloveniji potekajo testiranja na Inštitutu za celulozo in papir, kjer sledijo zahtevam, kot so odpornost na vodo (Cobb<sub>60</sub>) pod 10 g/m<sup>2</sup>, prepustnost vodne pare (WVTR) pod 10 g/(m<sup>2</sup>·24 h), odpornost na maščobo (KIT 12) in odpornost olja (Cobb Unger) pod 1 g/m<sup>2</sup> [7]. V slovenski papirnici Papirnica Vevče želijo zamenjati plastične folije z njihovim papirjem in doseči enake barierne lastnosti. V študiji so pripravili

Barierni material	Substrat	HVTR po 4 h g/(m <sup>2</sup> ·dan)	Barierna zapora
Alu folija	Enako kot barierni material	0	idealna
Papir (Magnostar, 59,9 g/m <sup>2</sup> )	Enako kot barierni material	8137	nobena
PE film (91 µm)	Enako kot barierni material	818	nezadostna
Epotal A 816 (23 µm)	PE film (91 µm)	103	srednja
Ultramid PA6 film (15 µm)	Enako kot barierni material	2	visoka
Ecovio FS papir (16 g/m <sup>2</sup> )	Sveža vlakna kartona (210 g/m <sup>2</sup> )	1	visoka

Tabela 1: HVTR testiranih materialov [6] / Table 1: HVTR of tested materials [6]

\* Inštitut za celulozo in papir

Embalaza za hrano	WVTR (g/m <sup>2</sup> ·24h)
Pekarski proizvodi	600–1300
Mlečni izdelki (sir)	300–700
Sadje in zelenjava	10–1300
Meso	10–50
Sveže meso	2–4
Arašidi	2–8
Instant kava	0,6–2

Tabela 2: Priporočene vrednosti WVTR za določeno hrano [9] / Table 2: Recommended values of WVTR for certain foods [9]

različne premaze na polimerni osnovi z različnimi dodatki, kot so NFC, CNC itd. Dokazali so, da je možno z različnimi premazi in številom nanosov doseči želene barierne lastnosti. Najboljše barierne lastnosti papirja (WVTR <15 g/m<sup>2</sup>·24 h, KIT 12, Cobb Unger <0,5 g/m<sup>2</sup>) so dosegli z obojestranskim dvojnim nanosom premaza [8]. Wang in sodelavci [9] so preučevali barierne zahteve za kisik in WVTR ter določili priporočila za pakiranje določene hrane, ki so navedena v Tabeli 2. Razvidno je, da je vrednost WVTR odvisna od vrste hrane.

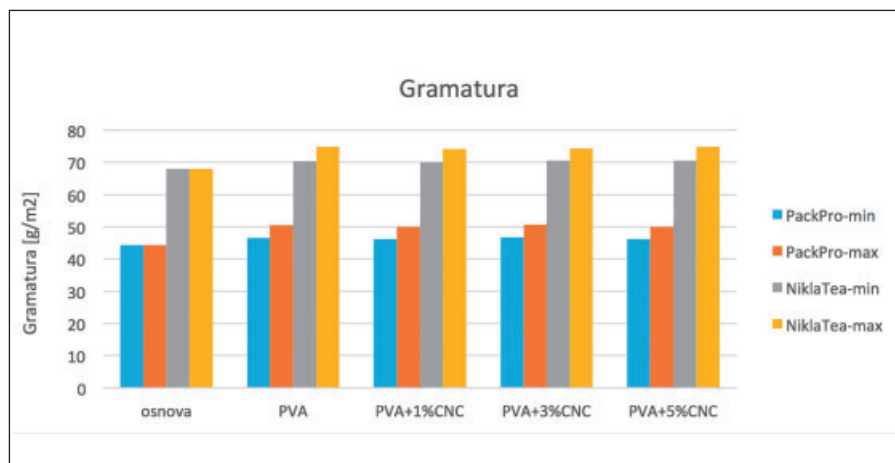
V okviru študije smo preučevali vpliv dodatka nanokristalinične celuloze (CNC) na barierne lastnosti papirja. CNC smo uporabili kot zamenjavo dela polivinil alkohola v premazih, nanosenih na papirno površino, s ciljem izboljšanja odpornosti na maščobo, olja ter obenem zmanjšati prepustnost na vodno paro in prepustnost topil (n-heptana) – migracija mineralnih olj. Z raziskavo smo želeli pomagati slovenskim papirnicam z informacijo, ali lahko z uporabo CNC dosežemo zelene lastnosti papirja. Slovenske papirnice, kot tudi druge papirnice po svetu, iščejo načine, kako izboljšati barierne lastnosti papirju in povečati tržni segment v embalažni industriji.

## 2. MATERIALI IN METODE

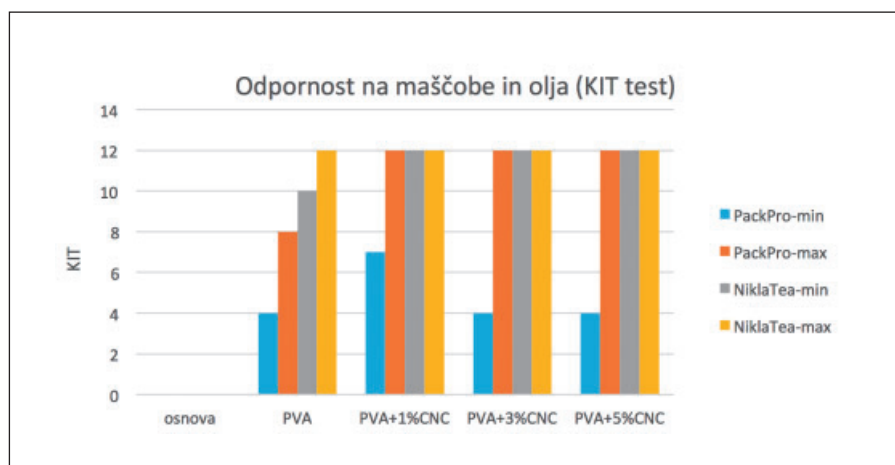
V raziskavi je prikazana možnost uporabe nanokristalinične celuloze (CNC) v premazih za izboljšanje bariernih lastnosti papirja, kot



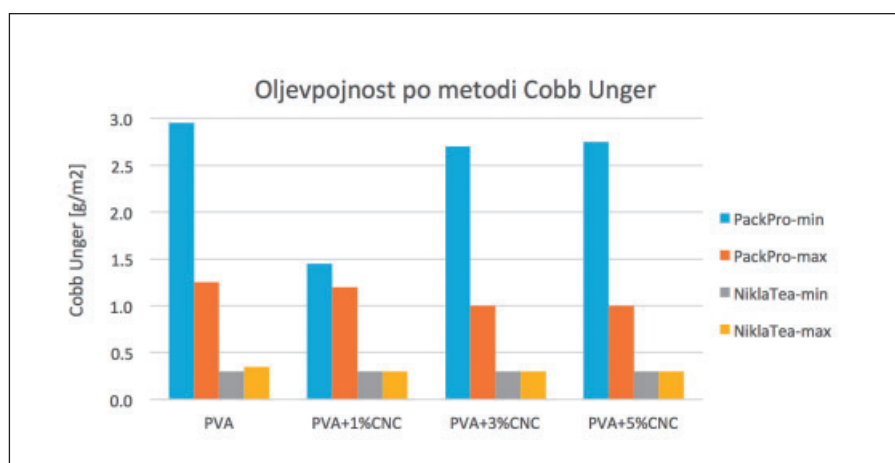
Slika 1: Premazovalnik Sumet CU8/250 / Figure 1: Laboratory coater Sumet CU8/250



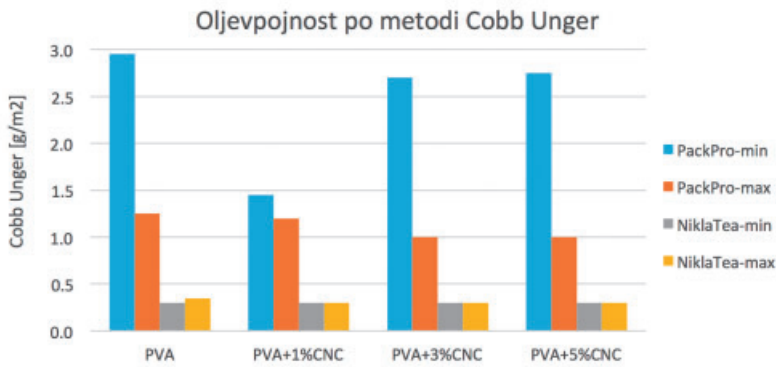
Slika 2: Gramatura testiranih vzorcev papirja / Figure 2: Grammage of tested papers



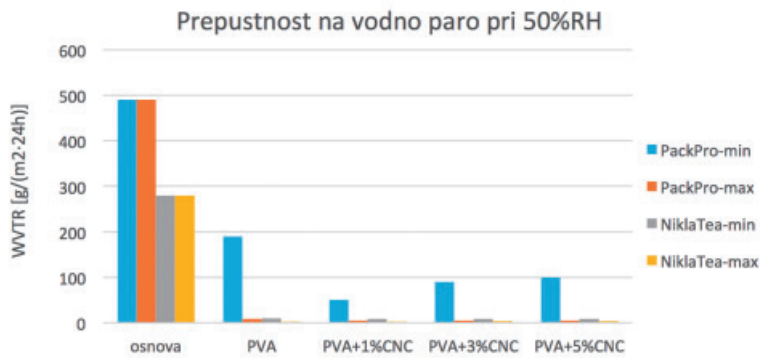
Slika 3: Odpornost na maščobe in olje – KIT-test testiranih vzorcev papirja / Figure 3: Grease resistance – KIT test of tested papers



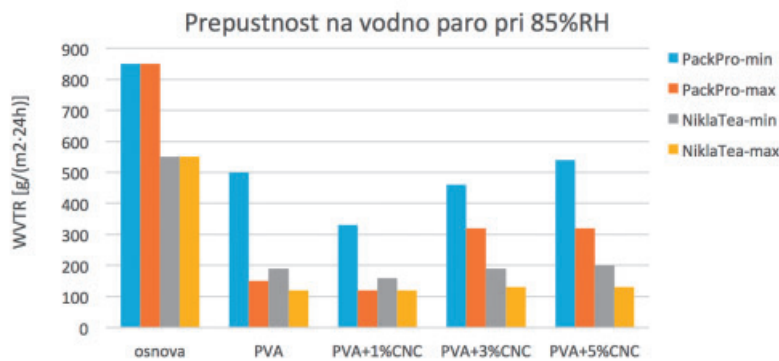
Slika 2: Gramatura testiranih vzorcev papirja / Figure 2: Grammage of tested papers



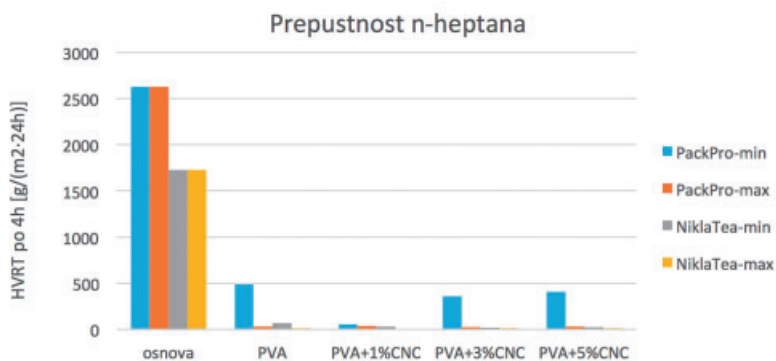
Slika 4: Oljevpojnost po metodi Cobb Unger, merjeno pri 30 s / Figure 4: Oil absorbency according to Cobb Unger measured at 30 s



Slika 5: Prepustnost na vodno paro (WVTR) pri 50-odst. RH / Figure 5: Water vapour transmission rate (WVTR) at 50% RH



Slika 6: Prepustnost na vodno paro (WVTR) pri 85-odst. RH / Figure 6: Water vapour transmission rate (WVTR) at 85% RH



Slika 7: Prepustnost n-heptana (HVTR) / Figure 7: n-heptane transmission rate (HVTR)

Premaze smo s pomočjo laboratorijskega premazovalnika Sumet (Slika 1) nanesli na površino dveh različnih osnovnih papirjev z minimalnim (nanos na osnovni papir PackPro je bil 1,9–2,4 g/m<sup>2</sup>, nanos na osnovni papir NiklaTea je bil 2,1–2,6 g/m<sup>2</sup>) in maksimalnim nanosom (nanos na osnovni papir PackPro je bil 5,7–6,3 g/m<sup>2</sup> in na osnovni papir NiklaTea od 6,2–6,9g/m<sup>2</sup>) z namenom ugotoviti vpliv nanesenega premaza na želene lastnosti.

Cilj je bil izboljšati barierne lastnosti papirja, kot so odpornost na maščobo; KIT 12, odpornost na olje Cobb Unger <1 g/m<sup>2</sup>, obenem zmanjšati prepustnost na vodno paro (WVTR) <100 g/(m<sup>2</sup>·24h) in prepustnost topil (n-heptana) – migracija mineralnih olj (HVTR) <500 g/(m<sup>2</sup>·24h).

Za ovrednotenje premazanih papirjev smo uporabili naslednje standarde: Tappi T559 cm-02 (test odpornosti na maščobe, KIT-test), SCAN-test P37:77 (oljevpojnost Cobb Unger), SIST ISO 2528:2018 in ASTM D 1653-93 (prepustnost vodne pare, WVTR), metoda ICP (prepustnost n-heptana, HVTR).

Pred ovrednotenjem smo vse vzorce kondicionirali skladno s standardom ISO 187; relativna vlaga 50 % ±2 % in temperatura 23 °C ±1 °C.

### 3. REZULTATI Z RAZPRAVO

Dobljeni rezultati so povprečje merjenih vrednosti in so prikazani v diagramih. Za boljši pregled so rezultati predstavljeni za minimalni in maksimalni nanos na obeh osnovnih papirjih PackPro in NiklaTea.

#### Minimalen nanos premaza na osnovni papir PackPro

Z nanosom premaza (1,9–2,4 g/m<sup>2</sup>) na osnovni papir se je povečala gramatura, končna gramatura premazanih vzorcev je bila 46,2–46,7 g/m<sup>2</sup>, ter povišala se je odpornost na maščobo in olje (KIT-test). Najvišjo KIT-vrednost smo dobili z vzorcem PVA +1 % CNC. Podobno je bilo pri testu oljevpojnosti – Cobb Unger, merjeno pri 30 s. Najvišjo vrednost je imela osnova, 17,6 g/m<sup>2</sup>, medtem ko smo najmanjšo oljevpojnost dobili z vzorcem PVA +1 % CNC. Test prepustnosti na vodno paro je pokazal, da smo najmanjšo WVTR dobili prav tako z vzorcem PVA +1 % CNC, testirano pri dveh različnih pogojih relativne zračne vlažnosti (RH). Tudi prepustnost n-heptana (HVTR) je bila najnižja pri vzorcu PVA +1 % CNC.

#### Maksimalen nanos premaza na osnovni papir PackPro

Z nanosom premaza 5,7–6,3 g/m<sup>2</sup> (končna gramatura premazanih vzorcev je bila 50,0–50,6 g/m<sup>2</sup>) na papir smo zvišali odpornost na maščobo in olje. Z dodatkom CNC smo zvišali odpornost na maščobo in olje, prav tako je bila oljevpojnost nižja. Dosegli smo zeleno KIT-vrednost (KIT = 12) in nižjo oljevpojnost (Cobb Unger = 1 g/m<sup>2</sup>). Prepustnost na vodno paro smo zmanjšali s premazi. Najnižjo prepustnost na vodno paro pri pogoju testiranja 85 % RH in 23 °C smo dosegli z vzorcem PVA +1 % CNC (120 g/(m<sup>2</sup>·24h)). Prepustnost n-heptana smo prav tako znižali z vsemi premazi. Dosegli

smo nižje vrednosti od zelenih vrednosti (<500 g/(m<sup>2</sup>·24h), merjeno po štirih urah).

### Minimalen nanos premaza na osnovni papir NiklaTea

Že z minimalnim nanosom premaza, ki je bil 2,1–2,6 g/m<sup>2</sup>, se je zvišala odpornost na maščobe in olje in z vnosom CNC v premaz smo dosegli zeleno vrednost KIT 12. Oljevpojnost premazanih papirjev je bila prav tako nižja z nanosom premaza, v primerjavi z osnovnim papirjem, ki je bil 2,25 g/m<sup>2</sup>. Med premazanimi papirji ni bilo razlike, tudi če je bil prisoten delež CNC v premazu v primerjavi s premazom PVA. V vseh primerih smo dosegli zeleno vrednost <1 g/m<sup>2</sup>. Prepustnost na vodno paro je bila nižja z nanosom premaza. Z vnosom CNC (1 %) v premaz smo dosegli vrednost 160 g/(m<sup>2</sup>·24h) pri pogojih testiranja 85-odst. RH in 23 °C. Prepustnost n-heptana se je prav tako znižala s premazi, dosegli smo zeleno vrednost <500 g/(m<sup>2</sup>·2h), merjeno po štirih urah.

### Maksimalen nanos premaza na osnovni papir NiklaTea

V vseh primerih smo z maksimalnim nanosom premaza, ki je bil 6,2–6,9 g/m<sup>2</sup>, dosegli najvišjo odpornost na maščobo in olje, KIT 12, in dosegli zeleno vrednost oljevpojnosti <1 g/m<sup>2</sup>. Približali smo se zeleni vrednosti prepustnosti na vodno paro, ki je 100 g/(m<sup>2</sup>·24 h) pri pogojih testiranja 85-odst. RH in 23 °C. Prav tako smo dosegli nižjo zeleno vrednost prepustnosti n-heptana, ki je 500 g/(m<sup>2</sup>·24h), merjeno po štirih urah.

### Ugotovitve

Na osnovnem papirju PackPro, premazanem s premazom PVA in dodatkom CNC, smo dosegli zelene vrednosti, kot sta odpornost na maščobo in olje ter prepustnost n-heptana. Prav tako smo se približali zeleni vrednosti oljevpojnosti (Cobb Unger), ki je <1 g/m<sup>2</sup>. V vseh primerih so bile vrednosti dosežene z maksimalnim nanosom 5,7–6,3 g/m<sup>2</sup>. Premazani papirji so dosegli WVTR v območju 120–320 g/(m<sup>2</sup>·24h) (pri 85-odst. RH in 23 °C).

Osnovni papir NiklaTea, premazan z višjim nanosom, bi lahko bil primeren kot barierni papir, saj smo dosegli tri ključne parametre (Cobb Unger, KIT in n-heptan). Predvidevamo, da bi lahko z višjim nanosom ali obojestranskim nanosom dosegli tudi zeleno vrednost WVTR, ki je 100 g/(m<sup>2</sup>·24h). Premazani papirji so dosegli WVTR v območju 120–130 g/(m<sup>2</sup>·24h) (pri 85-odst. RH in 23 °C).

### 4. SKLEPI

Raziskave so pokazale, da dodatek CNC v PVA-premazu pripomore k izboljšanju bariernih lastnosti, predvsem odpornosti na olje in

maščobo (test KIT), odpornost na olje (Cobb Unger), prav tako se znižajo vrednosti prepustnosti vodne pare pri dveh različnih pogojih testiranja (50-odst. in 85-odst. RH pri 23 °C) in prepustnost n-heptana.

Ugotovili smo, da je ključnega pomena izbira osnovnega papirja za doseganje bariernih lastnosti na papirju. Najboljše rezultate smo dosegli s premazi na osnovnem papirju NiklaTea. Izkazalo se je, da poleg izbire osnovnega papirja vpliva na doseganje bariernih lastnosti tudi nanos premaza. Z višjim nanosom premaza smo pri obeh vrstah papirja dosegli boljše barierne lastnosti v primerjavi z nižjim nanosom.

Na osnovi vseh rezultatov ugotavljamo, da smo na osnovnem papirju PackPro, premazanem s premazom PVA in dodatkom CNC, dosegli zelene vrednosti, kot sta odpornost na maščobo in olje ter prepustnost n-heptana. Približali smo se zeleni vrednosti oljevpojnosti (Cobb Unger), ki je bila <1 g/m<sup>2</sup>. Premazani papirji so dosegli WVTR v območju 120–320 g/(m<sup>2</sup>·24h) (pri 85-odst. RH in 23 °C) z vnosom 1 %, 3 % in 5 % CNC v PVA-premaz.

Na osnovnem papirju NiklaTea, premazanem z višjim nanosom, smo dobili še boljše rezultate, saj smo dosegli tri ključne parametre (Cobb Unger, KIT in n-heptan), ki so bili cilj raziskovalnega dela. Prav tako smo dosegli WVTR v območju 120–130 g/(m<sup>2</sup>·24h) (pri 85 % RH in 23 °C) in predvidevamo, da bi lahko z višjim nanosom ali z obojestranskim premazom papirja dosegli tudi zeleno mejno vrednost WVTR, ki je bila 100 g/(m<sup>2</sup>·24h).

Dobljene vrednosti nakazujejo, da bi bili premazani papirji lahko primerni za nadaljnjo uporabo, kot je na primer pakiranje pekarskih izdelkov, mlečnih izdelkov (sira), sadja in zelenjave, na podlagi priporočljivih vrednosti iz člankov.

V nadaljnjih raziskavah bi bilo smiselno raziskati potiskljivost premazanih papirjev, saj bi se lahko izkazalo, da bo tisk na teh papirjih slabši. V tem primeru bo treba poiskati najboljšo rešitev, kot je izbira tehnike tiska, ali pa se osredotočiti, da bi bila barierna stran primerna za shranjevanje živil, in to potrditi z nadaljnjimi testi, kot je stik z živili. Prav tako bi bilo treba raziskati, ali se bodo pojavile kakšne težave pri nadaljnji obdelavi papirja, ko gre papir skozi proces glajenja. Temperatura in tlak gladilnih valjev bi lahko povzročila površinske poškodbe na papirju, kar bi vplivalo na barierne lastnosti papirja. Raziskati bi bilo treba tudi, ali se barierne lastnosti poslabšajo v primeru, ko se barierni papir predela v embalažo. Pri predelavi papirja v embalažo lahko pride do mehanske poškodbe in s tem vpliva na barierne lastnosti papirja. Navsezadnje bi bilo treba narediti še test biorazgradljivosti premazanega papirja.

### LITERATURA

- [1] M. A. Hubbe, A. Ferrer, P. Tyagi, Y. Yin, C. Salas, L. Pal. O. J. Rojas, Nanocellulose in thin film, coatings, and plies for packaging applications: A Review. *BioResources* (2017), vol. 12, issue 1, str. 2143–2233.
- [2] L. Lang, S. Lu, J. Li, F. Zhang, R. Cha, Nanocrystalline cellulose-dispersed AKD emulsion for enhancing the mechanical and multiple barrier properties of surface-sized paper, *Carbohydrate Polymers* (2016), vol. 136, str. 1035–1040.
- [3] J. Juhant Grkman, T. Kapun, P. Oven, M. Božič, Nanocellulose as an additive in coating color to improve paper properties. *Zbornik radova = Proceedings, Dvadeset prvi mednarodni simpozijum iz oblasti celuloze, papira, ambalaže i grafike*. Zlatibor, Beograd: Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta, Centar celulozno-papirne, ambalažne i grafičke industrije Srbije, 2016, str. 123–128.
- [4] J. Juhant Grkman, M. Kunaver, P. Oven, Using nanocellulose to improve paper properties. V: *Paper & biorefinery: abstracts & list of participants, conference 5-6 June 2019, Graz*, 2019, str. 31.
- [5] V. K. Rastogi, Bio-based coatings for paper applications, *Coatings* (2015), Vol.5, Issue 4, str. 887–930.
- [6] R. Gaudreault, C. Brochu, R. Sandrock, P. Deglmann, H. Seffer, A. Tetreault, Overview of practical and theoretical aspects of mineral oil contaminants in mill process and paperboard. *Trans. Of the Fund. Res. Symp. Cambridge*, Manchester, 2018, str. 907–925.
- [7] T. Kapun, J. Juhant Grkman, Materiali in tehnologije za doseganje večfunkcionalnosti papirne oziroma kartonske embalaže, *Razvoj embalaže v krožnem gospodarstvu, priročnik, Fit media*, Celje, 2019, str. 99–102.
- [8] A. Palatinus, D. Ravnjak, J. Juhant Grkman, Barierni papirji kot alternativa plastični embalaži. *Zbornik povzetkov : spletni dogodek = Book of abstract*, str. 21. <https://www.gzs.si/Portals/183/Vsebine/prionke/2020/ZBORNIK%202020.pdf>.
- [9] J. Wang, D. J. Gardner, N. M. Stark, D. W. Bousfield, M. Tayvidi, Z. Cai, Moisture and oxygen barrier properties of cellulose nanomaterial-based films, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* (2018), Issue 1, Vol. 6, str. 49–70.

### ZAHVALA

Raziskava je bila izvedena v sklopu magistrske naloge. Zahvaljujem se Inštitutu za celulozo in papir za finančno pomoč in možnost izobraževanja ter sodelavcem za lažjo izvedbo magistrskega dela. Zahvaljujem se Papirnici Vevče Proizvodnja za podarjeni osnovni papir in podjetju Navitas za nanokristalinično celulozo.