

VPLIV NANOKRISTALINIČNE CELULOZE NA POTISKLJIVOST PAPIRJA

INFLUENCE OF NANOCRYSTALLIZED CELLULOSE ON PAPER PRINTABILITY

Sabina MEDVEŠEK¹, Matjaž KUNAVER² in Raša URBAS³

IZVLEČEK

V okviru magistrskega dela in razvojnega projekta podjetja Radeče papir Nova, d. o. o., (RPN) je bila izdelana raziskava, s katero smo želeli proučiti možnost izboljšanja potiskljivosti izbranih vzorcev vrednostnega papirja. V ta namen smo pri površinskem klejenju pogosto uporabljenima škrobnemu (Š) in polivinil alkoholnemu (PVA) klejivu dodali pripravljeno nanokristalinično celulozo (NCC). Wštevne raziskave pričajo o tem, da je z integracijo NCC v samo strukturo papirja ali pa uporabo NCC vsebujočih klejiv mogoče izboljšati dimenzijsko stabilnost papirnih substratov in pozitivno vplivati na zmanjšanje hrapavosti površine, ki omogoča boljše potiskljivost tiskovnega materiala. V raziskavo smo vključili dva različna vrednostna papirja, ki smo ju oplemenitili s pripravljenimi škrobnimi in PVA klejivi, brez dodatka in z dodatkom različnega deleža NCC. Vse neklejene in površinsko klejene vzorce vrednostnih papirjev smo nato potiskali na kapljičnem tiskalniku. Rezultati so pokazali, da je uporaba klejiv z dodatkom NCC omogočila optimizacijo nekaterih površinskih lastnosti vzorcev, s čimer se je na določenih vzorcih izboljšala tudi potiskljivost vzorčnega papirja.

Ključne besede: nanokristalinična celuloza (NCC), škrob, polivinil alkohol (PVA), površinsko klejenje, potiskljivost, personaliziran tisk, vrednostni dokumenti.

ABSTRACT

As part of the master thesis and the development project in the company Radeče papir Nova, d.o.o. (RPN), a research has been conducted with the aim to explore the possibilities to improve the printability of the selected security paper samples. For this purpose, nanocrystalline cellulose (NCC), prepared with a special procedure, was added to starch (Š) and polyvinyl alcohol (PVA) coatings frequently used in practice in surface sizing. Numerous studies have shown that it is possible to improve the dimensional stability of paper substrates with the integration of NCC into the structure of the paper or with the use of NCC coatings, thus positively influencing the reduction of the surface roughness, which enables better printability of the printing substrate. Two different security papers, which were surface sized with the prepared starch and PVA coatings without and with the addition of different NCC concentration, were selected. All unsized and surface sized security paper samples were then printed on by an ink-jet printer. The results have shown that the use of surface sizing with the addition of NCC enabled the optimization of some surface properties of paper samples, which improved the printability of certain paper samples.

Keywords: transmission electron microscopy, atomic resolution, battery materials, EELS

1 UVOD

Papirji, namenjeni kapljičnemu tisku, morajo biti ustrezno oplemeniteni, in sicer s sredstvi, ki zagotavljajo hidrofilno in visoko porozno strukturo, ki zagotavlja dobro in hitro absorpcijo črnin, s čimer je zagotovljena boljše pokrivnost in manjše razlivanje. Številne raziskave so pokazale, da lahko z dodatkom nanokristalinične celuloze v osnovno klejno sredstvo dodatno izboljšamo kakovost fizikalno-mehanskih, površinskih, kot tudi tiskovnih lastnosti površine papirjev namenjenih tako kapljičnemu tisku kot tudi drugim tehnikam tiska [1–4].

Nanoceluloza je naravni material, ki ga je mogoče izolirati iz celulozno vsebujočih obnovljivih virov [5–8]. Postopki pridobivanja so energetsko zahtevni in neprijazni za okolje, med drugim pa je tudi cena NCC izjemno visoka. Na ljubljanskem Kemijskem inštitutu so na osnovi izkušenj in spoznanj številnih raziskav, povezanih z utekočinjanjem lesa oz. biomase, razvili nov postopek pridobivanja NCC, ki je hitrejši in cenejši – z glikolizo v zmesi glikolov in kislin-

skim katalizatorjem in hkrati tudi manj ekološko sporen [9].

Glede na dejstvo, da NCC odlikuje izjemne mehanske lastnosti, ki omogočajo njeno široko uporabo na praktično vseh področjih [10–12], jo s pridom uporabljamo tudi v grafični industriji, tako za izdelavo najrazličnejših klejnih sredstev [13–14] kot za izdelavo t. i. nanopapirja [15].

V raziskavi smo zato želeli proučiti, ali lahko z dodatkom deleža NCC, vpliva-

mo na spremembo fizikalno-mehanskih in površinskih lastnosti, ter tako neposredno na kakovostnejši kapljični tisk predlog na vrednostnih dokumentih.

2 MATERIALI IN METODE

V raziskavi smo uporabili dva različna vrednostna papirja podjetja RPN, in sicer 100 % celulozni (C) in mešanico 50/50 % bombažno-celuloznega papirja (BC). Vzorce papirjev smo površinsko oplemenitili s pripravljenimi klejnimi

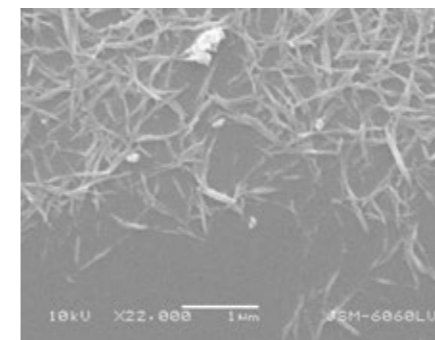
sredstvi in jih med seboj primerjali. Pripravili smo dve osnovni klejivi – škrobnege (C*Film (Cargil, EU) in PVA (Kuraray Poval 28/99 (Kuraray, EU)), v katera smo vmešali dva različna deleža NCC.

Neklejene in površinsko klejene vzorce papirja smo z izbrano predlogo potiskali na kapljičnem tiskalniku in odtise med seboj primerjali. V analizo je bilo tako vključenih skupaj 14 vzorcev (Preglednica 1).

Priprava sredstev za površinsko klejenje

Osnovna klejiva smo pripravili kot 7 % vodno mešanico, v katero smo vmešali 3 in 5 % deleža pridelane NCC. NCC smo izolirali iz surovih bombažnih vlaken, po patentnem postopku SI24656 A [16]. Pri pridobivanju NCC smo uporabili dietilenglikol (DEG), glicerol in metan sulfonsko kislino (MSA), podjetja Aldrich Chemicals, ZDA (vse čistoče p.a.). Reagente smo skupaj z bombažnimi vlakni v steklenem reaktorju segreli do 150 °C in obdelovali 6 ur. Z utekočinjenjem bombaža smo dobili NCC in stranske produkte utekočinjenih delov bombaža. Slednje smo odstranili s 3-kratnim spiranjem in centrifugiranjem v ultracentrifugi (Unversal 320, Hetich – Lab Technology, Germany), pri 8000 obr/min. Za spiranje pridobljene NCC smo uporabili 1,4-dioksan (Aldrich Chemicals, ZDA), čistoče p.a., in destilirano vodo. Končni produkt spiranja in čiščenja je bila rjavo obarvana NCC pastozne oblike, ki smo jo nadalje belili. Beljenje je bilo izvedeno z mešanico destilirane vode, 25 % natrijevega klorata in očetne kisline (Aldrich Chemicals, ZDA), pri 70 °C, v času 30 minut. Po beljenju smo NCC centrifugirali in usedlino ponovno dispergirali v vodi. Postopek smo ponovili štirikrat.

S pomočjo elektronskega vrstičnega mikroskopa (angl. Scanning Eletrone Microscope – SEM) smo izdelani NCC določili morfolologijo. Analiza izoliranih delcev NCC je pokazala, da je njihova velikost med 200 in 300 nm (slika 1). Izmerjene velikosti so potrdile, da smo dejansko izdelali nanokristalinično celulozo.

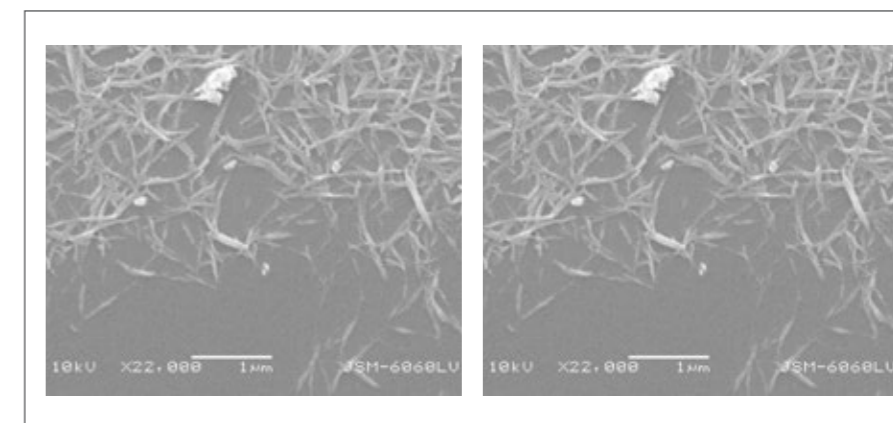


Slika 1: Velikost izoliranih delcev pripravljene NCC (SEM; 22.000x povečava)
Figure 1: Size of prepared isolated NCC particles (SEM; 22.000x magnification)

Pripravljeno NCC suspenzijo smo vmešali v pripravljene klejivi s pomočjo ultrazvočne sonde, saj imata škrobno in PVA klejivo precej visoko viskoznost. Vsebnosti beljene NCC v klejivih smo preračunali na delež čiste NCC.

Površinsko klejenje papirja

Površinsko klejenje izbranih vzorcev B in BC papirja je bilo izvedeno laboratorijsko. Vzorce smo namakali v različno pripravljeno klejivo v laboratorijski stiskalnici s kado. Po površinskem klejenju smo vzorce najprej 4 ure zračno sušili in jih nato vstavili v sušilni boben, kjer smo jih dokončno posušili pri 100 °C. Sledilo je kondicioniranje pri 50 % R.V. in temperaturi 23 °C.



Slika 2: Površina neklejenih vzorcev papirja C (levo) in BC (desno) (SEM; 150x povečava)
Figure 2: Surface of unsized paper samples C (left) and BC (right) (SEM; 150x magnification)

Fizikalne lastnosti papirja

V potrditev izsledkov slikovne analize so bile opravljene tudi meritve klejenosti papirja – površinska absorpcija vode po Cobbu, SIST ISO 535, poroznost papirja po Bendtsenu, SIST ISO 5636-3, suho cepljenje papirja, Tappi 499, Tappi 514, ISO 3783 in kot omočenja – Tappi T558, ki smo ga izvedli s črnim in vodo, merjeni pri 1 sekundi.

Tisk vzorcev papirja

Vzorce papirja smo potiskali na kapljičnem tiskalniku Epson L220 (Epson, ZDA), z anionskim črnim 664 C (Epson Europe B.V.) na vodni osnovi. Za upodobitev izbrane grafične predloge je bila uporabljena FM rasterizacija.

Slikovna analiza odtisov

Predloge smo zajeli z napravo PixelProof (Systemintegration, Germany), v ločljivosti 600 spi. Analizo smo opravili vizualno in s pomočjo programa ImageJ.

Ker smo v okviru raziskave želeli dobiti okvirne vrednosti pokritosti površine, smo meritve izvedli le na določeni točki in ne v celotnem nizu od 0 do 100%. Iz podobnega razloga smo se odločili tudi primerjati med seboj odtise, zato kot referenco nismo vzeli digitalne predloge.

3 REZULTATI Z RAZPRAVO

Slikovna analiza vzorcev papirja

Slikovna analiza neklejenih C in BC papirjev je pokazala, da je njuna površina podobna – pri obeh so bila dobro vidna posamezna daljša vlakna, videti pa je bilo tudi več odprtih delov površine, zaradi česar lahko sklepamo, da bi bila absorpcija črnin kapljičnega tiska velika, kar pa bi lahko rezultiralo v deformacijah odtisov rastrskih pik kot tudi slabi pokrivnosti in posledično celokupni potiskljivosti (slika 2).

Slikovna analiza klejenih vzorcev C papirjev je pokazala, da vsa klejiva homogenizirajo in zaprejo relativno hrapavo

površino papirja. Učinek je bil bolj opazen pri PVA kot pa pri škrobu, dodatek NCC pa je učinek še povečal. Pri klejivih s 5% deležem NCC je bila površina vzorcev skoraj popolnoma zaprta, zaradi česar smo predvidevali, da bi bila lahko potiskljivost, v primerjavi z vzorci, kjer je bila dodana le 3% delež NCC, na ta račun slabša. Za zagotovitev dobre potiskljivosti mora namreč struktura papirja ostati dovolj odprta in hidrofilna, da je omogočena dobra absorpcija črnin in vezava pigmentnih delcev. Rezultati BC papirja so bili podobni, s to razliko, da je strukturo papirja bolj homogeniziralo škrobno klejivo, kar smo pripisali morfološkim lastnostim mešanice bombaža in celuloze (Slika 3).

Fizikalne lastnosti vzorcev papirja

Rezultate slikovne analize smo potrdili z drugimi opravljenimi meritvami. Iz teorije je znano, da mora imeti papir za kapljični tisk vrednosti absorpcije vode med 35–40 g/m². Meritve klejenosti papirja so pokazale, da so imeli vzorci C in BC klejeni s PVA klejivom prenikne lastnosti absorpcije (pod 22 g/m²) in so manj primerni za tisk. Vzorce površinsko klejeni s škrobom so boljši, pri čemer se je kot optimalen izkazal škrobno klejen vzorec na BC papirju, s 3% dodatkom NCC (42 g/m²). Do po-

dobnih zaključkov smo prišli tudi z *merjenji hrapavosti oz. prepustnosti zraka*, kjer so imeli vzorci s PVA tako na C kot BC papirju, z dodatkom ali brez dodatka NCC nizko prepustnost na zrak (pod 33 ml/min). Škrobno klejivo je zagotovilo višjo poroznost (124 ml/min za C papir in 267 za BC papir), ki pa se je z dodatkom 3% NCC nekoliko znižala (116 ml/min za C papir in 215 za BC papir). Tudi s temi meritvami smo potrdili, da je boljši BC papir s škrobnim klejivom in dodatkom 3% NCC. *Meritve suhega cepljenja* pri najvišji hitrosti IGT aparata niso pokazale vidnih poškodb, s čimer smo potrdili prejšnje ugotovitve, da je površina zelo odprta in ustrezna za absorpcijo črnila, klejiva pa hitro in močno zamrežita površino, da do poškodb pri cepljenju ne pride. *Meritve kota omočenja* so pričakovano pokazale, da so znatno večji koti omočenja doseženi z vodo (med 88° in 122° za vzorce C papirja; med 56 in 88° za vzorce BC papirja) kot pa s črnilom (med 51° in 17° za škrobno klejene vzorce in 30° in 13° za vzorce klejene s PVA). Koti omočenja (tako z vodo kot s črnilom) so bili pri PVA klejenih vzorcih nižji kot pri škrobnih, iz česar je bilo mogoče sklepati, da so bili PVA vzorci bolj absorptivni. Nadalje so rezultati pokazali, da je dodatek 3% NCC v klejivih dal najnižji izmerjene vrednosti kota omočenja (17° pri škrobnem in 13° pri PVA klejivu), dodatek 5% NCC pa je kota omočenja povečal (13° pri škrobnem in 30° pri PVA klejivu). Iz rezultatov smo zato skleпали, da so za kapljicni tisk najprimernejši vzorci papirja površinsko klejeni s PVA in dodatkom 3% NCC.

Preglednica 2: Izmerjene RTV vrednosti (izražene kot A) z izračunanimi pripadajočimi prirasti oz. izgubami odtisov na neklejenih in površinsko klejenih vzorcih celuloznega (C) in bombažno-celuloznega (BC) papirja. Table 2: Measured RTV values (expressed as A) with calculated dot gain or dot loss of prints made on unsized and surface sized samples of cellulose (C) and cotton-cellulose (BC) paper

Vzorec C papirja	A (%)	Prirast/izguba A (%)	Vzorec BC papirja	A (%)	Prirast/izguba A (%)
C	30,06	/	BC	33,87	/
C-Š	31,05	3,29	BC-Š	33,38	-1,45
C-Š-3NCC	32,61	8,49	BC-Š-3NCC	33,72	-0,46
C-Š-5NCC	32,81	9,16	BC-Š-5NCC	/	/
C-P	32,16	7,01	BC-P	33,84	-0,10
C-P-3NCC	33,36	11,00	BC-P-3NCC	33,52	-1,03
C-P-5NCC	32,31	7,51	BC-P-5NCC	34,32	1,31

Slikovna analiza odtisov

Meritve pokritosti površine (Area (%)) so pokazale, da so izmerjene vrednosti pokritosti površine nekoliko nižje na C papirju. Na teh vzorcih je večji tudi prirast RTV, medtem ko na BC papirju pride do izgube RTV. Povprečni prirast in izguba RTV sta bila manjša pri odtisih s škrobom. Dodatek NCC je pri vzorcih celuloznega papirja malenkostno povečal RTV, kar bi lahko pripisali večjemu prirastu. Le-ta je bil večji pri višjem 5% deležu NCC. Na bombažno-celuloznem papirju bistvenih sprememb RTV ni bilo opaziti, malenkostna nihanja pa bi lahko pripisali majhnim vrednostim izgube RTV (Preglednica 2).

Rezultate potrjuje tudi vizualna primerjava izbranega elementa odtisov BC-N in BC-Š-3NCC, kjer je vidno malenkostno odstopanje v kakovosti upodobitve (lepši poltonski prehodi pri BC-Š-3NCC odtisu) (Slika 4).



Slika 4: Vizualna primerjava izbranega elementa odtisa za vzorca BC papirja (levo) in BC-Š-3NCC (desno) Figure 4: Visual comparison of the selected printed element for a sample of BC paper (left) and BC-Š-3NCC (right)

Vizualna analiza odtisov glede vpliva vrste površinskega klejiva na odtis s pomočjo proučevanja razlivanja kapljic črnila je pokazala, da rezultati sovpadajo z rezultati meritev RTV in pripadajočega prirasta oz. izgube RTV. Ugotovljeno je

bilo, da lepše odtise dobimo na vzorcih BC papirja in škrobnem klejivom, saj uporaba PVA klejiva povzroči večje razlivanje črnila (Slika 5). Odtisi so lepši,

ostrejših robov pri vzorcih z dodatkom 3% NCC, medtem ko dodatek 5% NCC povzroči razlivanje črnila.

Papir	Klejivo	Delež dodane NCC (%)		
		0	3	5
C	N	LEN	/	/
	Š	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN
	PVA	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN
BC	N	LEN	/	/
	Š	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN	Vzorca ni bilo možno klejiti zaradi previsoke viskoznosti klejiva
	PVA	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN	LEN LEN LEN

Slika 5: Vizualna primerjava odtisov na neklejenem (N) celuloznem (C) in bombažno-celuloznem papirju (BC) in površinsko klejenih papirjih s škrobom in PVA ter 3% in 5% dodatkom NCC Figure 5: Visual comparison of prints on unsized (N) cellulose (C) and cotton-cellulose paper (BC) and surface sized papers with starch and PVA with 3% and 5% addition of NCC

4 ZAKLJUČKI

V raziskavi vpliva 3 in 5% dodatka NCC v škrobnem in PVA površinskem klejivu na potiskljivost izbranih vzorcev celuloznih in bombažno-celuloznih rezultatov smo prišli do zanimivih rezultatov. Dodana NCC poveže vlakna papirja v trdnejšo strukturo, jih dodatno zamreži ter hkrati omogoči bolj hidrofilno površino, ki je primernejša za absorpcijo črnila na vodni osnovi. Izsledki slikovne analize so si bili ponekod nekoliko nasprotujoči, vendar so pokazali koristne smernice za nadaljnje raziskave. Ugotovljeno je bilo, da dodatek večjega deleža NCC (5%) precej poveča viskoznost klejiva in posledično ne izboljša potiskljivosti. Potiskljivost je bila boljša v primeru uporabe škrobnega klejiva, saj smo pri tisku dobili konstantno pokritost in izboljšanje kakovosti odtisa detajlov. Vsekakor se zavedamo, da bo v prihodnje potrebno opraviti dodatno raziskavo, s katero bi lahko natančneje opredelili, ali bi boljše rezultate lahko dosegli z dodatkom še manjšega deleža NCC, ki bi pozitivno vplival na industrializacijo postopka površinskega oplemenitenja in potiskljivosti.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se podjetju Radeče papir Nova, d.o.o., ki nam je omogočilo izdelavo raziskave v okviru magistrskega dela.

¹Radeče papir Nova, d. o. o., Radeče, ²Kemijski inštitut, Ljubljana, ³Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, Ljubljana

Papir	Klejivo	Delež dodane NCC (%)		
		0	3	5
C	Š			
	PVA			
BC	Š			Vzorca ni bilo možno klejiti zaradi previsoke viskoznosti klejiva
	PVA			

Slika 3: Površina površinsko klejenih vzorcev C in BC papirja s škrobom (Š) in PVA (P), brez dodatka in z dodatkom 3 in 5% NCC (SEM; 150x povečava) Figure 3: Surfaces of surface sized C and BC paper samples with starch (Š) and PVA (P), without and with 3% and 5% NCC (SEM; 150x magnification)

5 LITERATURA

[1] SKOK, A. Vpliv nanokristaline celuloze na lastnosti premazov (The influence of the nanocrystalline cellulose on the coatings properties) : diplomsko delo. Slovenj Gradec, 2017, Fakulteta za tehnologijo polimerov.

[2] PUČKOVIČ, N., HOOIMEIJER, A. in LOZO, B. Cellulose nanocrystals coating – A novel paper coating for use in the graphic industry. Acta graphica, 2015, vol. 26, št. 4, str. 21–26.

[3] BOŽIČ, M. in STANA-KLEINSCHKEK, K. Novosti o nanocelulozi in površinskih modifikacijah, Papir, 2015, vol. 14, št. 43, str. 36–40.

[4] HOENG, F., DENNEULIN, A. in BRAS, J. Use of nanocellulose in printed electronics: a review. Nanoscale, 2016, št. 8, str. 13131–13154.

[5] DURAN, N., LEMES, A.P., SEABRA, A.B. Review of Cellulose Nanocrystals Patents: Preparation, Composites and General Application. Recent Patents on Nanotechnology, 2012, vol. 6, št. 1, str. 16–28.

[6] KUNAVER, M., ANŽLOVAR, A. in ŽAGAR, E. The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. Carbohydrate Polymers, 2016, vol. 148, str. 251–258.

[7] TEIXEIRA, E.M., CORRÊA, A.C., MANZOLI, A., LEITE, F.L., OLIVEIRA, C.R. in MATTOSO L.H.C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. Cellulose, 2010, vol. 17, str. 595–606.

[8] VRTAČNIK, T. Uporaba papirniških odpadkov za pridobivanje nanoceluloze : diplomsko delo. Slovenj Gradec, Fakulteta za tehnologijo polimerov, 2016, 35 str.

[9] KUNAVER, M., KOS, T., ANŽLOVAR, A., ŽAGAR, E. in HUSKOVIC, M. Metoda za izdelavo nanokristalinične celuloze. Patent SI 24656 (A). Datum objave patenta 30. 9. 2015. 15 str.

[10] ŽEPIČ, V., POLJANŠEK, I. in OVEN, P. Nanoceluloza: terminologija, lastnosti in postopki pridobivanja. Papir, 2015, vol. 14, št. 43, str. 40–44.

[11] CHARREAU, H., FORESTI, M.L. in VAZQUEZ A. Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. Recent Patents on Nanotechnology, 2013, vol. 7, str. 56–80.

[12] ZIMMERMANN, T., BORDEANU, N. in STRUB, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. Carbohydrate Polymers, 2010, vol. 79, str. 1086–93.

[13] SAINI, S., YÜCEL FALCO, Ç., BELGACEM, M.N. in BRAS, J. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. Carbohydrate Polymers, 2015, vol. 135, str. 239–247.

[14] MEDVEŠEK, S. Vpliv nanokristalinične celuloze na potiskljivost papirja (Influence of nanocrystallized cellulose on paper printability) : magistrsko delo. Ljubljana, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za tekstilstvo, grafiko in oblikovanje, 2017, 86 str.

[15] YANG, S., TANG, Y., WANG, J., KONG, F. in ZHANG, J. Surface Treatment of Cellulosic Paper with Starch-Based Composites Reinforced with Nanocrystalline Cellulose. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, vol. 53, št. 36, str. 13980–13988.

[16] LAVOINE, N., DESLOGES, I., DUFRESNE, A. in BRAS, J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. Carbohydrate Polymers, 2012, vol. 90, št. 2, str. 735–764.