



**CELKROG**  
Zavrženi potenciali biomase

Program Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov

## Nanoceluloza v papirništvu



REPUBLIKA SLOVENIJA  
MINISTRSTVO ZA IZOBRAŽEVANJE,  
ZNANOST IN ŠPORT

Janja Juhant Grkman, Inštitut za celulozo in papir

23.11.2017



**EVROPSKA UNIJA**  
EVROPSKI SKLAD ZA  
REGIONALNI RAZVOJ  
NALOŽBA V VAŠO PRIHODNOST

Izbrani raziskovalno razvojni program na prednostnem področju S4:

## **Mreže za prehod v krožno gospodarstvo.**

Konzorcij partnerjev vodi ICP

- **13 podjetij** papirne, kemijske, tekstilne, lesne in avtomobilske industrije, gradbeništva, inženiringa in energetike
- **9 raziskovalnih organizacij** - vrhunske raziskovalne skupine iz različnih področij materialov, kemijskega inženirstva, predelovalnih in procesnih tehnologij, biotehnologije in nanotehnologije

Štiriletni program - skupna vrednost **8,6 mio EU**; sofinanciranje države **5,9 mio EUR**.

**Program obsega pet vsebinskih sklopov, ki se povezujejo v celotnem krogotoku kaskadne rabe biomase:**

**Sklop 1:** Vrednotenje potenciala in razvoj novih produktov iz biomase: nanoceluloza in zelene kemikalije

**Sklop 2:** Razvoj naprednih in večfunkcionalnih materialov z integrirano nanocelulozo in okoljsko sprejemljivimi aditivi: papir, karton in preja

## Sklop 2: WP2.1.2. Uporaba (modificirane) nanoceluloze v papirništvu

Razdeljen na obdobje 4 leta raziskovanja:

- Uporaba tržne nanoceluloze
- Uporaba (modificirane) tržne nanoceluloze
- Uporaba nanoceluloze pridobljene iz Sklopa 1
- Uporaba (modificirane) nanoceluloze iz Sklopa 1

Mejnik:

- Analiza vpliva dodatka (modificirane) tržne NC v končne produkte (24 mesec)
- Analiza vpliva dodatka (modificirane) NC (Sklop 1) v končne produkte (42 mesec)

Rezultat:

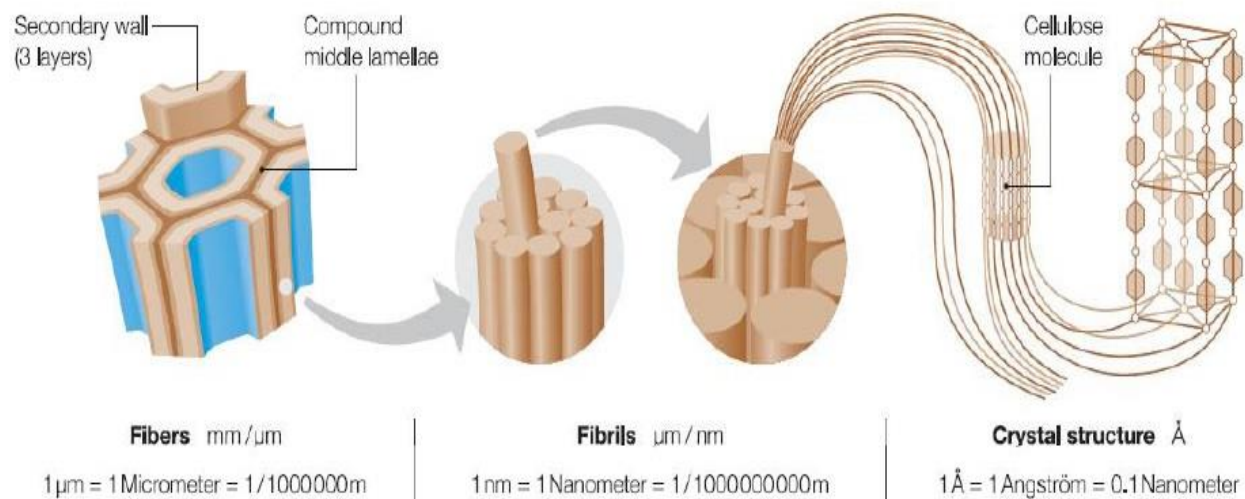
- Optimalna količina modificirane tržne nanoceluloze (24 mesec)



## Nanoceluloza

Uporaba v različne namene:

- Kompozitni materiali
- Tekstil
- V papirni industriji kot dodatek v vlakninski suspenziji ali kot nadomestek veziv v premazni mešanici
- Prehrambno industrijo
- Kozmetični industriji
- Dodatek v barvah, pigmentih itd.



Zimmermann et al. Adv. Eng. Mater. 6 754-761 (2004)

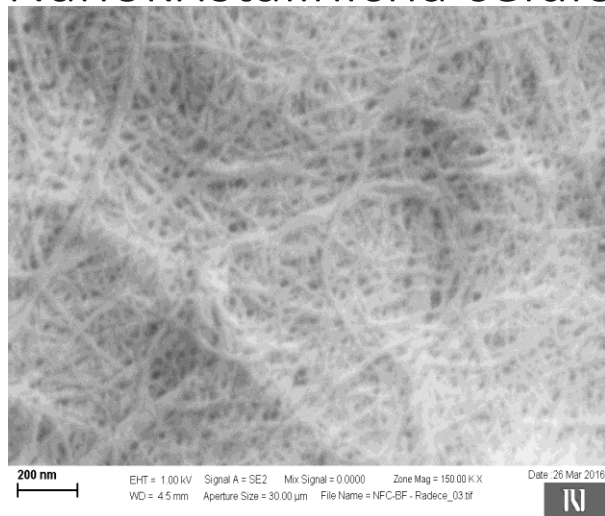
Slika 1: Shematski prikaz celuloze/vlakno/fibrila/kristalna struktura



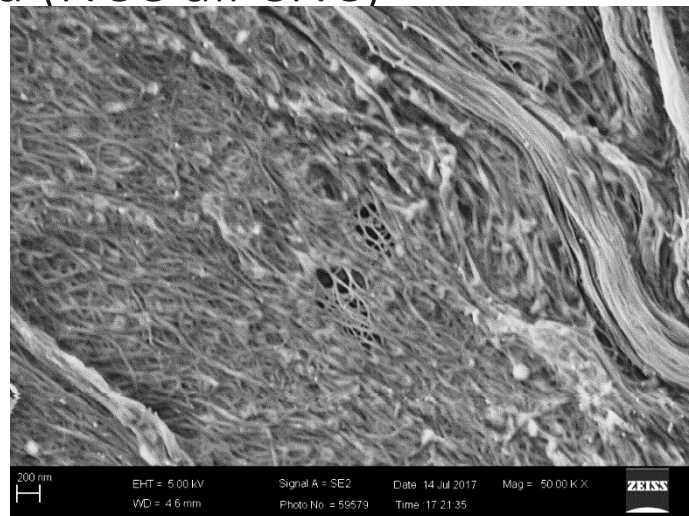
## Vrste nanoceluloz

Nanofibrilna celuloza (NFC)

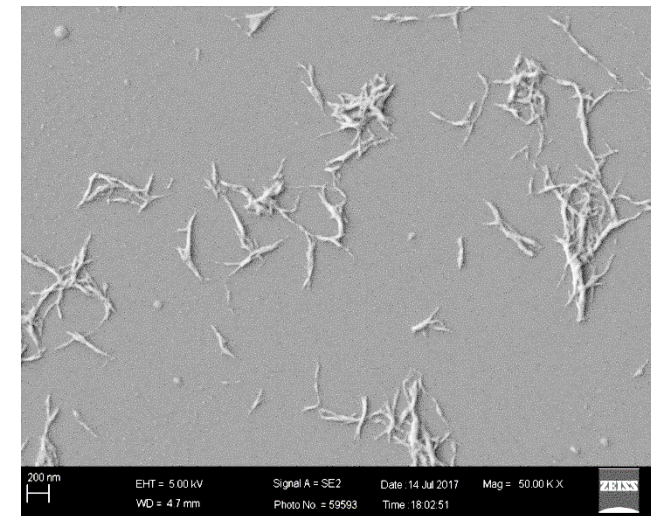
Nanokristalinična celuloza (NCC ali CNC)



a) NFC -BF



b) NFC-tržna



c) NCC-KI

Slika 2: Mikroskopski posnetek nanoceluloz

## Pridobivanje nanoceluloze-nanokristalinične celuloze

100 g glikol (etilenglikol,  
dietilenglikol)  
3 g metansulfonska kislina  
20 g mleta suha biomasa



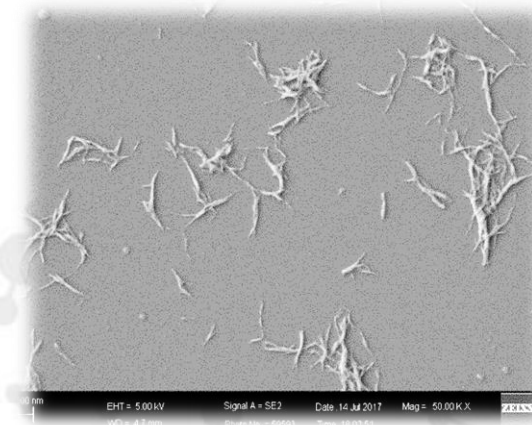
**Kemijska reakcija v reaktorju**  
Temperatura: 140-160°C  
Reakcijski čas: 60-180 min



**Centrifugiranje, spiranje**  
(zmes dietilenglikol in voda)  
beljenje, 3-5 krat spiranje z  
vodo

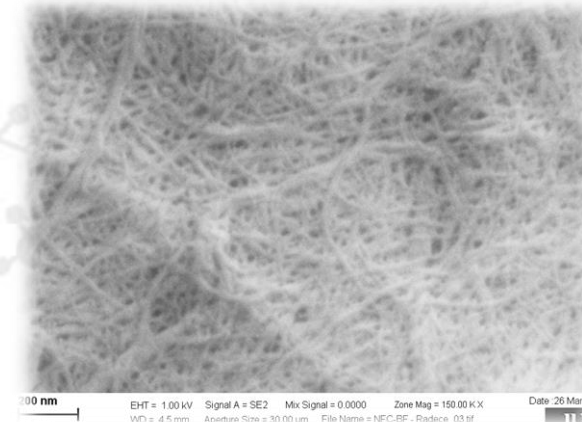
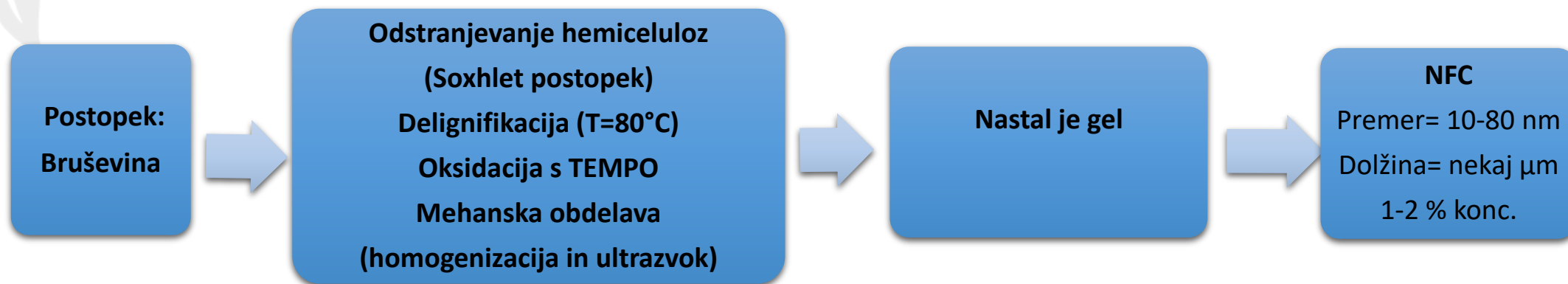


**NCC**  
Premer= 10-20 nm  
Dolžina= 40-200 nm  
4-6 % konc.





## Pridobivanje nanoceluloze-nanofibrilne celuloze



200 nm EHT = 1.00 kV Signal A = SE2 Mix Signal = 0.0000 Zone Mag = 150.00 K X Date = 26 Mar 2011  
WD = 4.5 mm Aperture Size = 30.00  $\mu\text{m}$  File Name = NFC-BF - Radece\_03.tif

## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji

Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji za izboljšanje mehanskih lastnosti na papirju:

- Tržna nanofibrilna celuloza (NFC- z oznako PCF-515)
- Nanofibrilna celuloza, proizvedena na Sklopu 1 (NFC-BF)
- Tržna nanokristalinična celuloza (NCC- z oznako BGB Ultra)
- Nanokristalinična celuloza, proizvedena na Sklopu 1 (NCC-KI)

Nanoceluloza	NFC-515	NFC-BF	NCC-BGB	NCC-KI
Proizvajalec	Paperlogic	Biotehniška fakulteta	Blue Goose Biorefineries	Kemijski inštitut
Delež suhe snovi (%)	4	1,6	8	6
Povprečna velikost delcev	Premer 10-200 nm dolžina 1-50 $\mu\text{m}$	Premer 10-80 nm dolžina nekaj $\mu\text{m}$	Premer 9-14 nm dolžina 100-150 nm	Premer 10-20 nm dolžina 40-200 nm





## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji

Laboratorijsko testiranje se je izvedlo v dveh korakih:

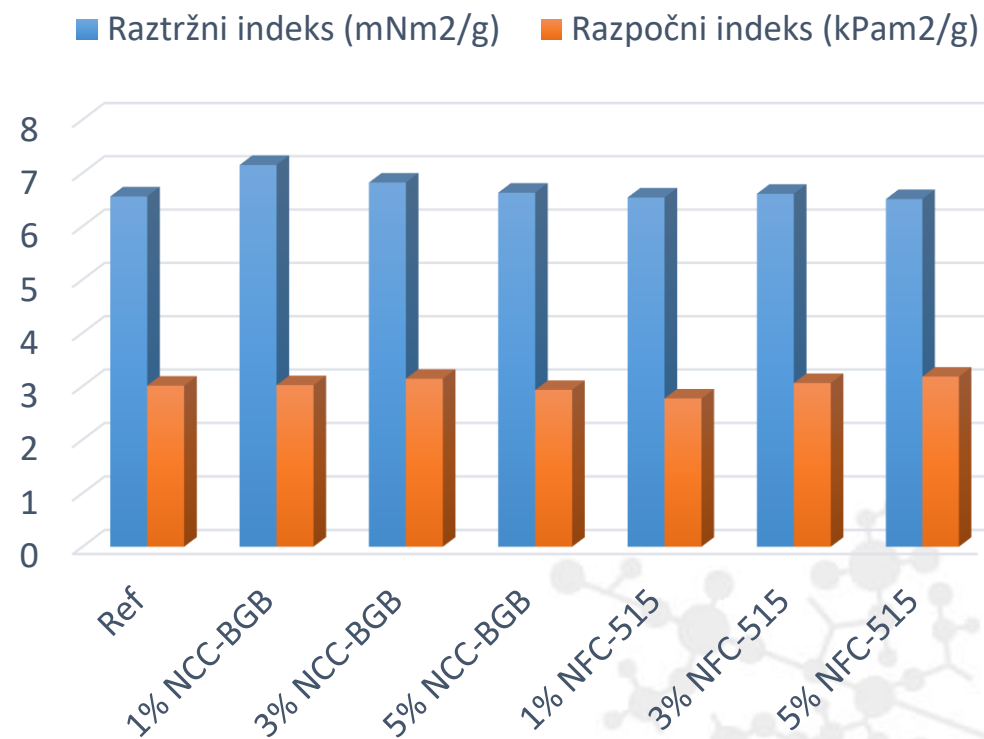
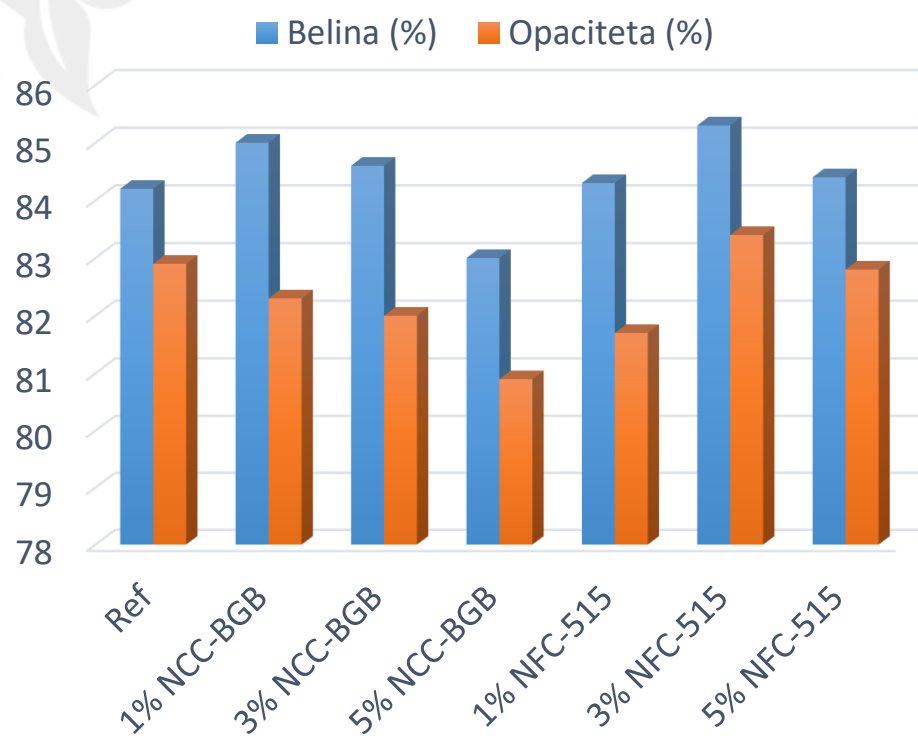
- Izdelava laboratorijskih listov brez uporabe polnila, gramature 65 g/m<sup>2</sup>
- Izdelava laboratorijskih listov z uporabo polnila, gramature 65 g/m<sup>2</sup>

V vlakninsko suspenzijo (standardna-mleta virgin-v razmerju 80/20 evkaliptus/iglavci), mleta na 30° SR smo dodali:

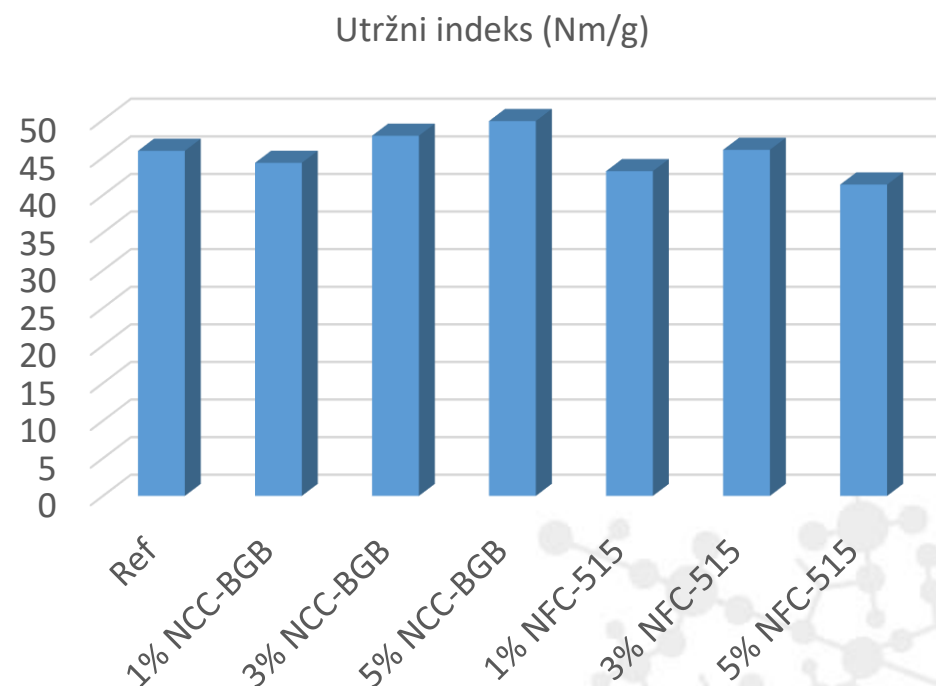
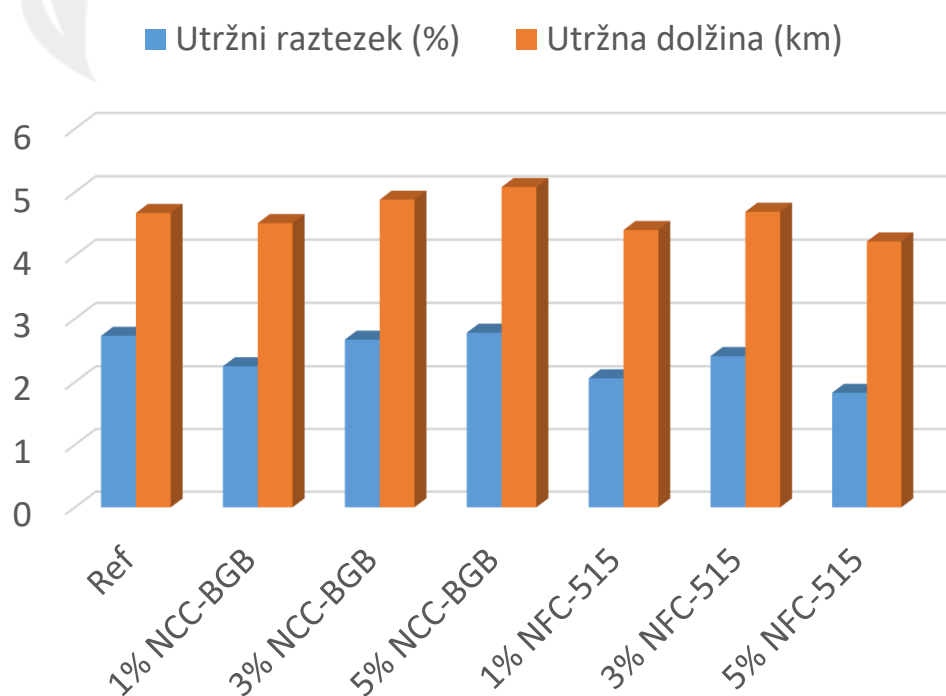
- kationsko oziroma anionsko retencijsko sredstvo
- različen dodatek NC (1%, 3%, 5%)

ter izdelali laboratorijske liste na laboratorijskem oblikovalniku.

## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji brez dodatka polnila-rezultati



## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji brez dodatka polnila-rezultati





## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji brez dodatka polnila-rezultati

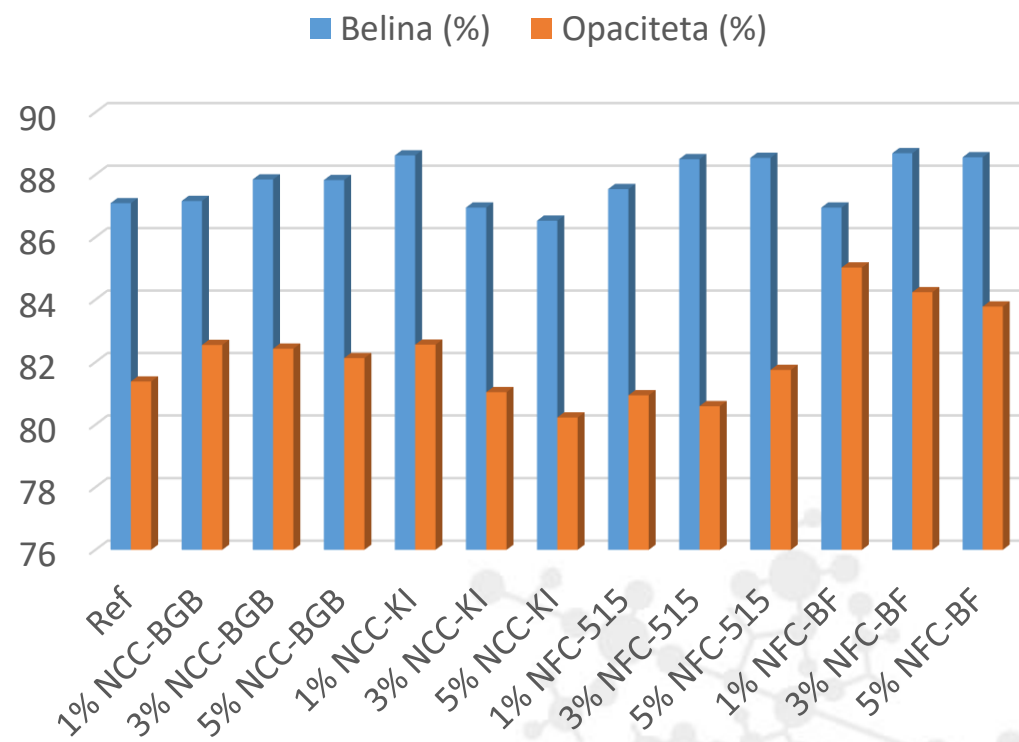
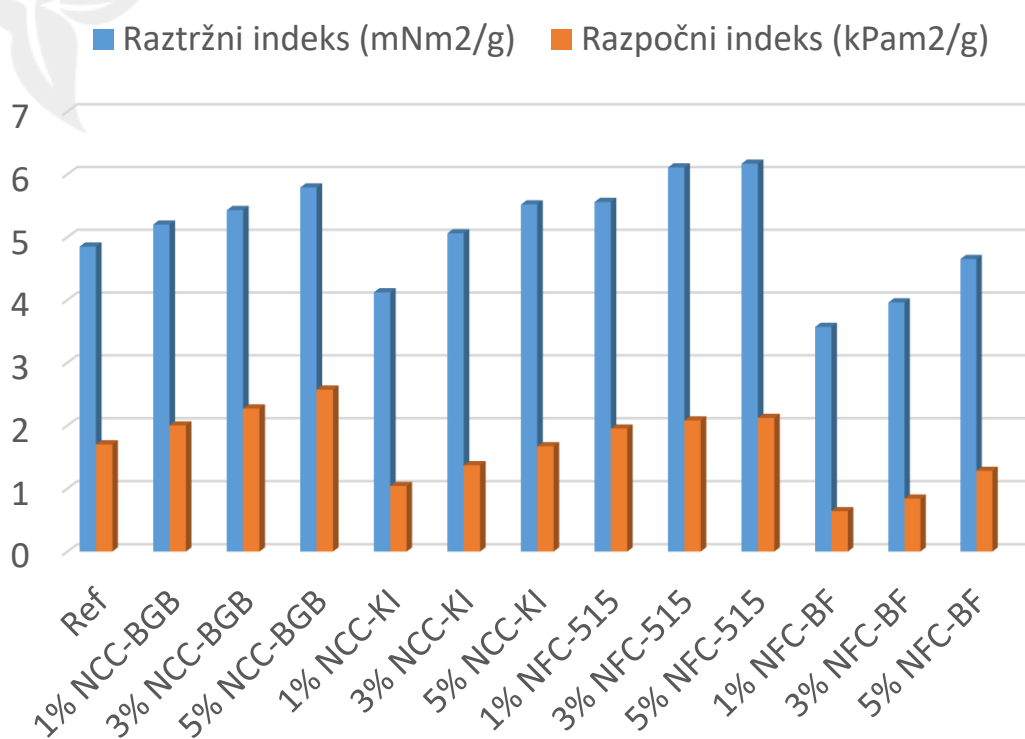
Vpliv vnosa NFC-515:

- Izboljšamo belino papirju že z 1% vnosom, a znižamo opaciteto
- Primerljive/slabše mehanske lastnosti

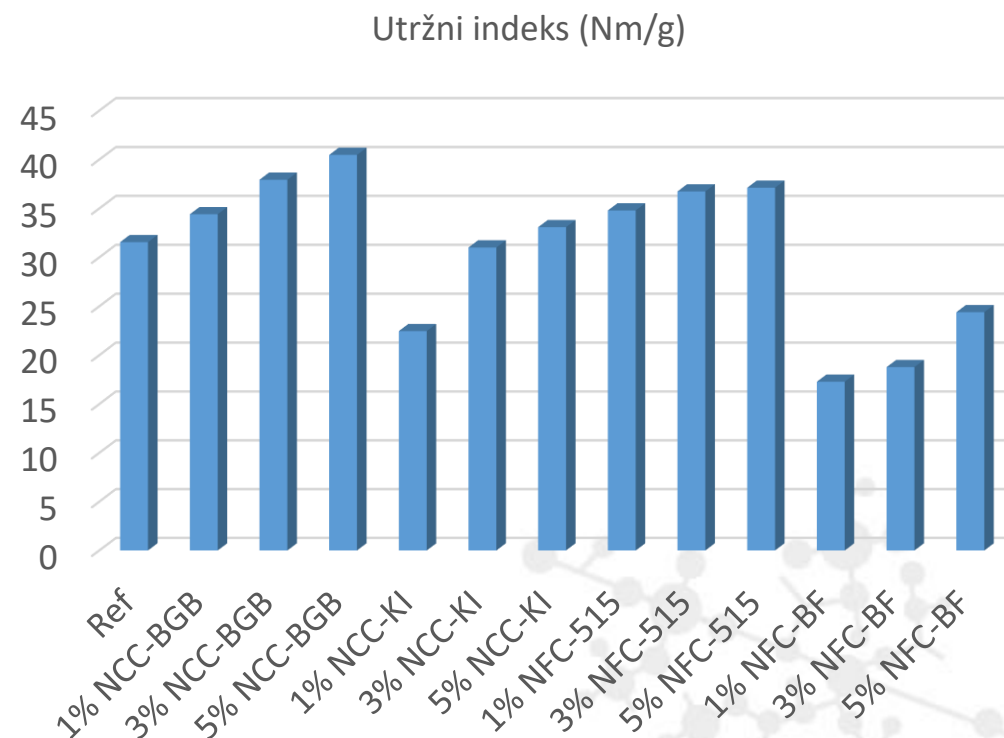
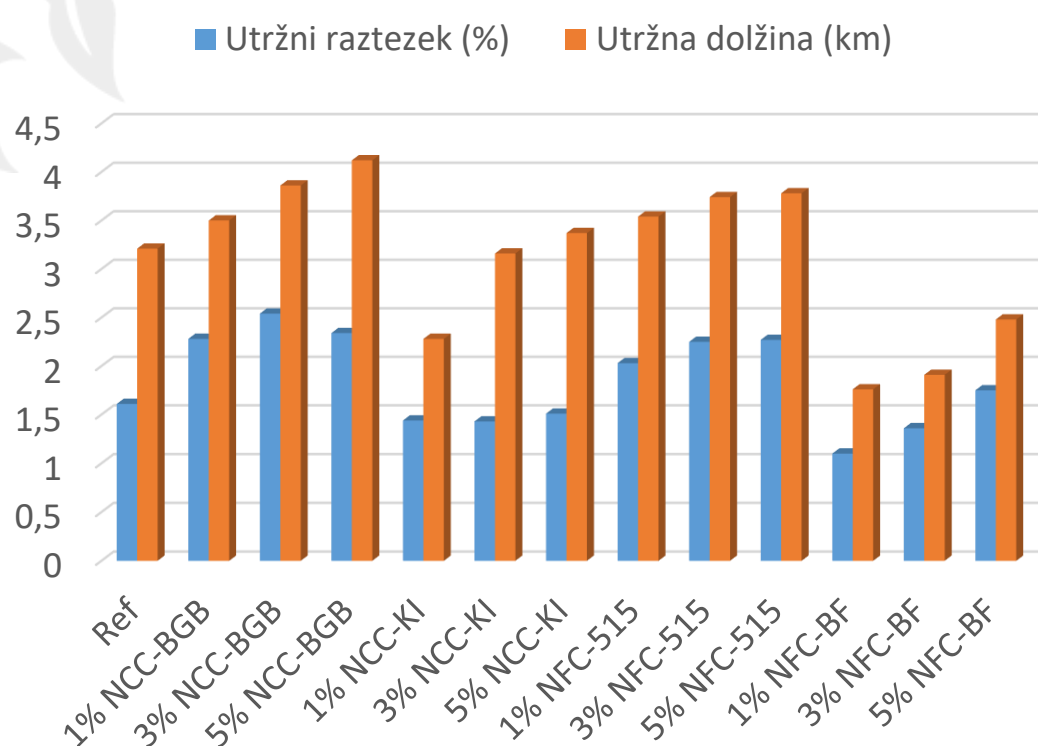
Vpliv vnosa NCC-BGB :

- Izboljšamo belino in opaciteto papirju z 3% vnosom
- Boljše mehanske lastnosti z 3% vnosom nanoceluloze

## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji z dodatkom polnila-rezultati

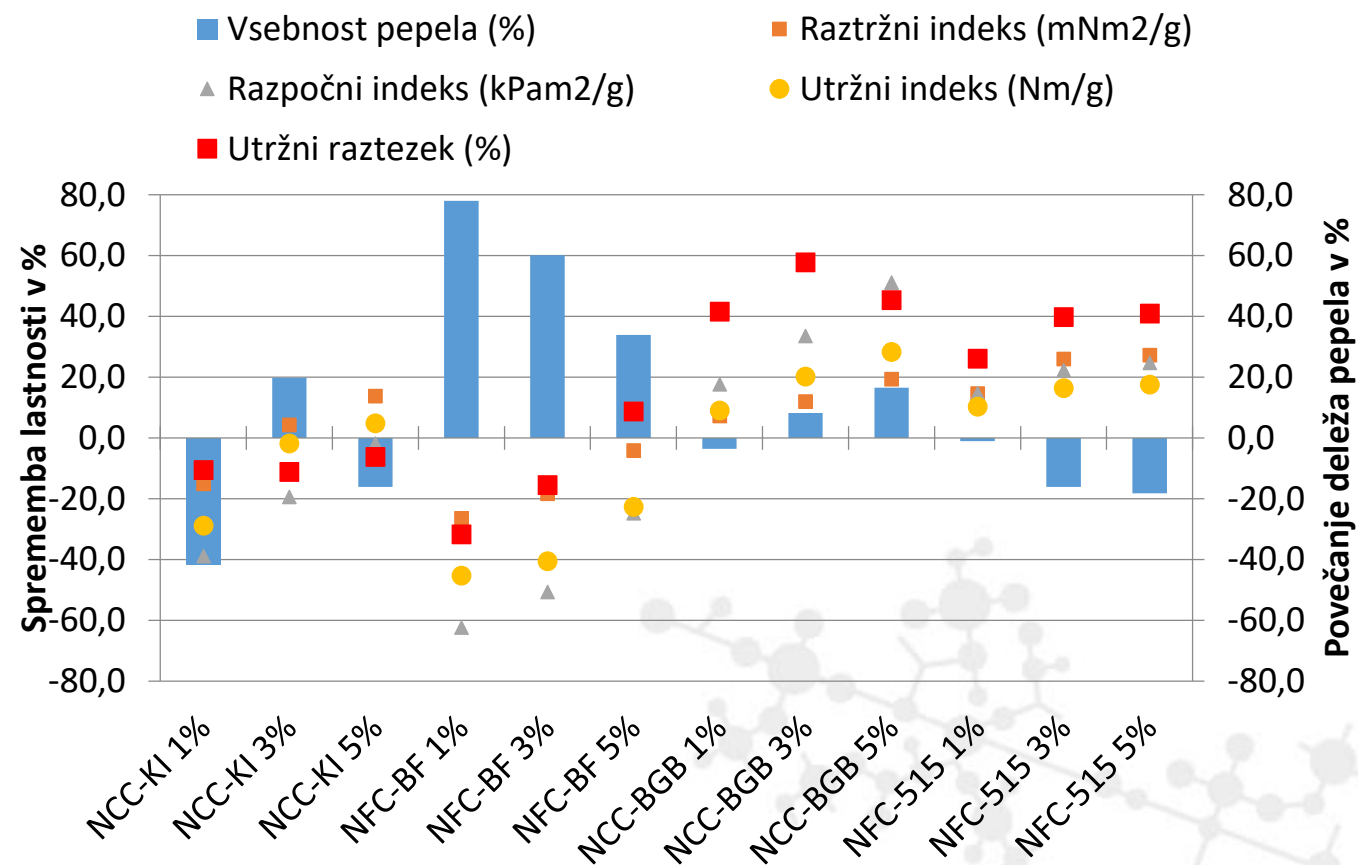
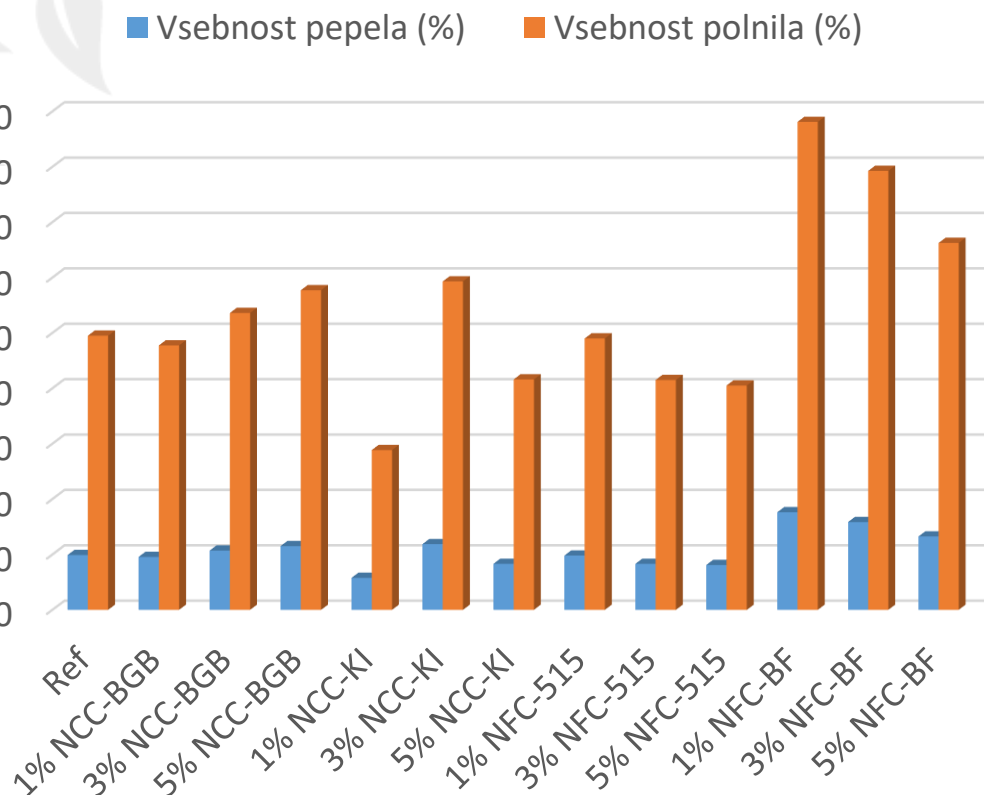


## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji z dodatkom polnila-rezultati





## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji z dodatkom polnila - rezultati



## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji z dodatkom polnila-rezultati

Vpliv vnosa NCC-BGB:

- Boljše mehanske lastnosti
- Višja belina in opaciteta ob enakem zadržku pepela/polnila

Vpliv vnosa NCC-KI:

- Dosežemo enake mehanske lastnosti ob vnosu 3% oz. 5%
- Dosegli višjo belino in opaciteto ob 1% vnosu, zadržalo se je manj polnila v papirju

Vpliv vnosa NFC-515:

- Boljše mehanske lastnosti
- Višja belina, a nižja opaciteta ob enakem zadržku pepela/polnila

Vpliv vnosa NFC-BF:

- Slabše mehanske lastnosti
- Višja belina, opaciteta in največ se je zadržalo polnila v papirju



## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji za izdelavo kartona

Uporaba tržne nanoceluloze v vlakninski suspenziji za izboljšanje mehanskih lastnosti kartona:

- Tržna nanofibrilna celuloza (NFC- z oznako PCF-515)
- Mikrofibrilna celuloza (MFC- z oznako UFC 100)

Nanoceluloza/mikroceluloza	NFC-515	UFC 100
Proizvajalec	Paperlogic	JRS
Delež suhe snovi (%)	4	99
Povprečna velikost delcev	Premer 10-200 nm dolžina 1- 50 $\mu\text{m}$	6-12 $\mu\text{m}$





## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji za izdelavo kartona

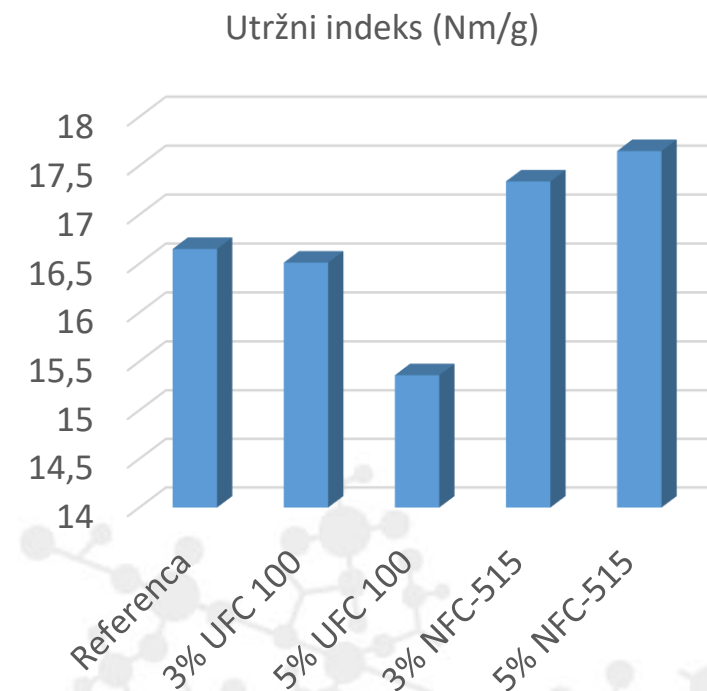
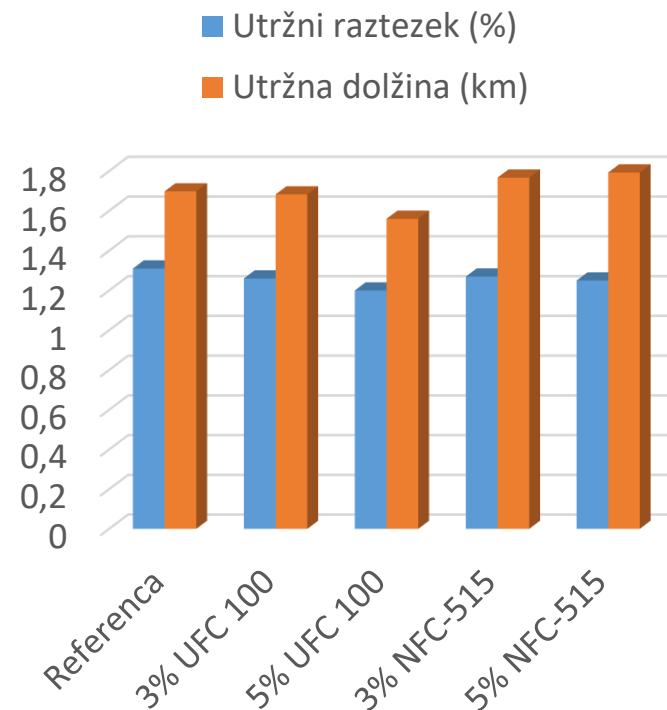
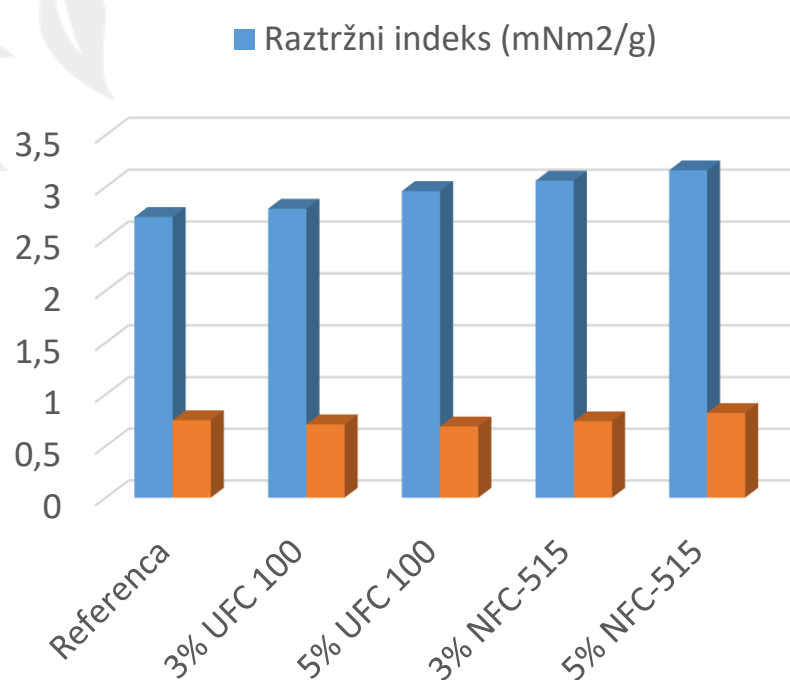
Karton je sestavljen iz treh plasti:

- Zgornja plast sestavljena iz celuloze (vsebnost kratkih/dolгих vlaken; 60/40, gramatura 36 g/m<sup>2</sup>)
- Srednja plast sestavljena iz bruševine (gramatura 208 g/m<sup>2</sup>)
- Spodnja plast sestavljena iz celuloze (vsebnost kratkih/dolgin vlaken; 70/30, gramatura 27 g/m<sup>2</sup>)

V vlakninsko suspenzijo (bruševina), mleta na 47° SR smo dodali:

- Retencijsko sredstvo in različen dodatek NFC oziroma MFC (3%, 5%)
- ter izdelali laboratorijske kartone na laboratorijskem oblikovalniku.

## Uporaba nanoceluloze v vlakninski suspenziji za izdelavo kartona



Mehanske lastnosti so se izboljšale ob dodatku NFC-515 v vlakninsko suspenzijo



## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici

Uporaba tržne nanoceluloze v premazni mešanici za izboljšanje mehanskih, tiskovnih in bariernih lastnosti na papirju:

- Tržna nanofibrilna celuloza (NFC- z oznako PCF-515)
- Nanokristalinična celuloza (NCC)

Nanoceluloza	NFC-515	NCC
Proizvajalec	Paperlogic	Alberta Innovates Technology
Delež suhe snovi (%)	4	99
Povprečna velikost delcev	Premer 10-200 nm dolžina 1-50 $\mu\text{m}$	100-230 nm



## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici

	B1	B2	B3	B4	B5
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Kalcijev karbonat 1	40	40	40	40	40
Kaolin	20	20	20	20	20
Kalcijev karbonat 2	40	40	40	40	40
Dispergirno sredstvo	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
NCC			0,5	0,5	
NFC-515				0,5	0,5
Škrob	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Lateks	8,5	7	7	7	8
NFC-515		0,5			
Pomožno sredstvo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
NaOH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PVA	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Optično belilo	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9



## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici-rezultati

	B1	B2	B3	B4	B5
Visk. (mPas)	195	225	180	268	260
pH	8,97	9,04	9,03	9,05	9,03
Konc. (%)	63,4	62,2	62,4	61,5	61,6

Dodatek nanoceluloze NFC-515:

- Zniža koncentracijo premazne mešanice
- Zviša se viskoznost premazne mešanice
  
- Dobra stran → zmanjšali dodatek lateksa do 18%

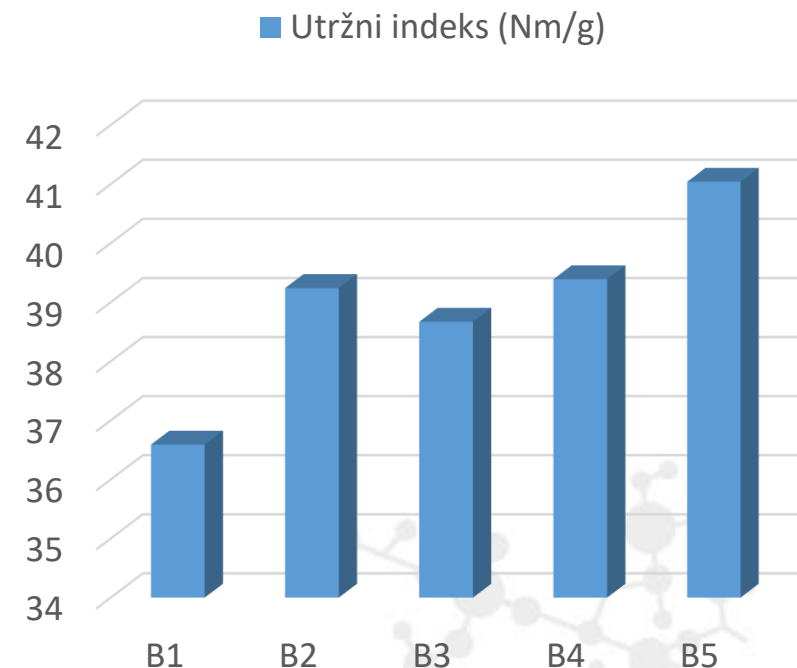
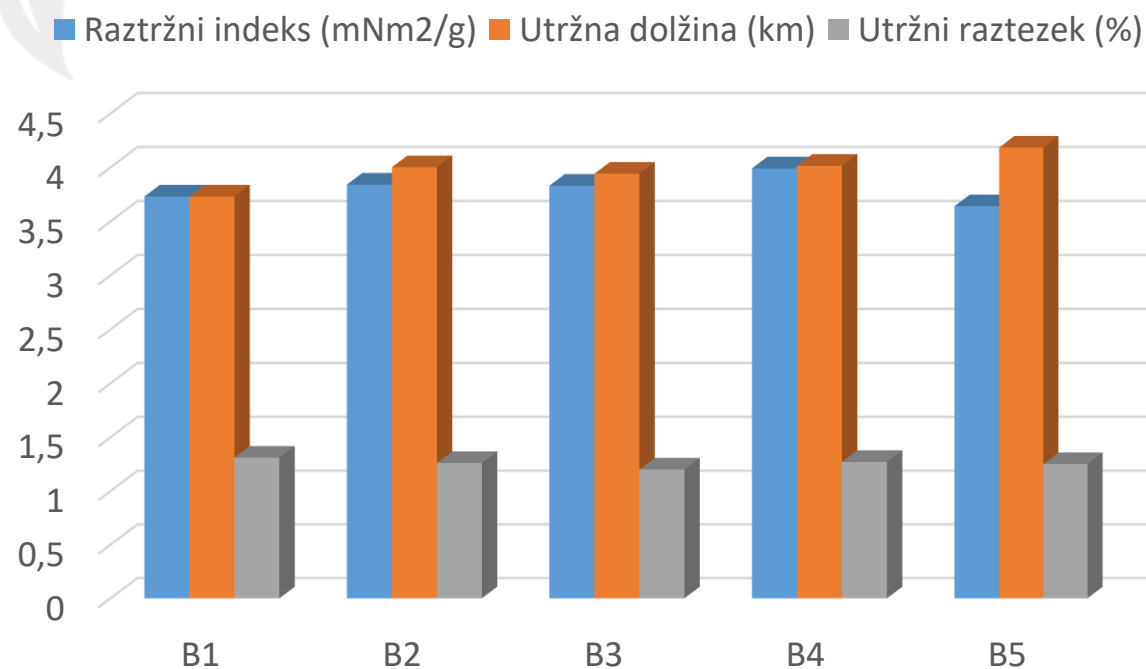
Premazne mešanice smo nanесли na osnovni papir, gramature 47 g/m<sup>2</sup> s pomočjo laboratorijskega premazovalnika. Nanos premazne mešanice je bil 8 g/m<sup>2</sup>.

Premazani papirji so bili glajeni na polindustrijskem gladilniku.





## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici-rezultati





## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici-rezultati

	B1	B2	B3	B4	B5
Belina (%)	83,01	82,80	82,88	82,94	82,49
Opaciteta (%)	94,61	94,11	94,64	94,03	93,34
Gladkost-Bekk (s)	190	173	175	212	203
Poroznost ( $\mu\text{m}/\text{Pas}$ )	0,179	0,255	0,235	0,239	0,221
Cobb ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	49	48	48	46	44
COBB Unger ( $\text{g}/\text{m}^2$ )	3,05	3,38	3,20	3,25	3,02
Suho cepljenje-IGT ( $\text{cm}/\text{s}$ )	37,6	38,4	40,0	34,2	41,4
Sijaj papirja (%)	26,3	28,1	29,0	29,9	28,1
Sijaj odtisa (%)	33,8	34,1	33,0	34,6	33,3
Motling- neenakomernost odtisa	Korelacija:0,702 Entropija:5,983 Energija:0,006 Homogenost:0,299	Korelacija:0,728 Entropija:5,682 Energija:0,007 Homogenost:0,312	Korelacija:0,782 Entropija:6,027 Energija:0,006 Homogenost:0,298	Korelacija:0,764 Entropija:5,821 Energija:0,007 Homogenost:0,306	Korelacija:0,745 Entropija:5,926 Energija:0,007 Homogenost:0,307



## Uporaba nanoceluloze kot dodatek v premazni mešanici-rezultati

Na premazanih papirjih so se z dodatkom NFC-515 in NCC:

- Izboljšale mehanske lastnosti
- Višjo poroznost papirja
- Nižjo vpojnost vode
- Višji sijaj papirja in sijaj odtisa po offsetnem tisku ostane primerljiv z referenco
- Bolj homogeno površino po potisku
- Obdržali oz. izboljšali odpornost suhega cepljenja

Z vnosom nanoceluloze v premazno mešanico smo znižali vnos lateksa do 18%



## Zaključki

Uporabili smo 5 različnih vrst nanoceluloze za različne namene:

- Kot dodatek v vlakninski suspenziji za izboljšanje mehanskih lastnosti papirju in kartonu
- Kot dodatek v premazni mešanici za izboljšanje mehanskih, tiskovnih in bariernih lastnosti

Trenutni rezultati kažejo:

- Da z vnosom nanoceluloze lahko izboljšamo mehanske lastnosti papirju in kartonu
- Lahko jo uporabimo kot dodatek v premazni mešanici in vplivamo na reologijo premazne mešanice (lahko zmanjšamo vnos sintetičnega lateksa in naredimo premazno mešanico ekološko bolj sprejemljivo)
- Lahko vplivamo na končne lastnosti premazanega papirja → bolj zapremo površino papirju in izboljšamo tiskovne lastnosti
- Na barierne lastnosti ni bilo efekta z uporabo le-teh, zato bodo aktivnosti potekale v nadaljevanju tudi v tej smeri, poleg aktivnosti uporabe nanoceluloze ali modificirane, da bomo dosegli zastavljene cilje



## Partnerji v delovni skupini

Izr. prof. dr. Matjaž Kunaver, Kemijski inštitut, Ljubljana

Prof. dr. Primož Oven, Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Ljubljana

dr. David Ravnjak, Papirnica Vevče, Ljubljana

Milena Resnik, Vipap Videm Krško, Krško

dr. Andrej Kovič, Količevo Karton, Količevo

Delo je potekalo v okviru razvojno-raziskovalnega programa CEL.KROG: »Izkoriščanje potenciala biomase za razvoj naprednih materialov in bio-osnovanih produktov« (številka pogodbe: OP20.00365), sofinancirano s strani Republike Slovenije, Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport in Evropske Unije, Evropski sklad za regionalni razvoj, 2016–2020.