UNIWERSYTET PRZYRODNICZY W POZNANIU
WYDZIAŁ TECHNOLOGII DREWNA
INSTYTUT CHEMICZNEJ TECHNOLOGII DREWNA

Emil Patelski

Wybrane właściwości wytworów papierniczych z udziałem nanokrystalicznej celulozy (CNC) oraz mieszaniny nanowłókien PLA/P3HB

Rozprawa doktorska
napisana pod kierunkiem:
dr hab. inż. Izabeli Modzelewskiej

Poznań 2020 r.

1. STRESZCZENIE

Powyższa praca dotyczy badań nad wybranymi właściwościami papierów wytworzonych z udziałem zmielonych nanowłókien oraz nanokrystalicznej celulozy (CNC). Za materiał badawczy posłużyły masy celulozowe bielone: liściasta, iglasta oraz bawełniana z różnym procentowym udziałem (lub bez udziału) nanowłókien wytworzonych z mieszaniny PLA/P3HB lub CNC. Celem utylitarnym badań było otrzymanie papieru o zmienionych, lepszych właściwościach mechanicznych. Zmiana parametrów wytrzymałościowych, ale również i innych właściwości wytworów papierniczych może być kluczowa w zależności od ich finalnego przeznaczenia.

Zakres pracy objął wytworzenie arkusików laboratoryjnych papierów z masy celulozowej bielonej liściastej, iglastej oraz bawełnianej bez żadnych dodatków jako próba referencyjna, z 2% oraz z 5,5% zawartością nanowłókien PLA/P3HB lub CNC. Kolejnym etapem prac było wytworzenie arkusików z masy liściastej oraz iglastej o różnym stopniu zmielenia z 10% dodatkiem CNC. W ostatniej fazie badań wytworzono papiery powlekane 5% roztworem nanokrystalicznej celulozy przy użyciu prętów Mayera nr 3 oraz 5. Ocenę wpływu nanocząstek na właściwości papierów badano jako zmianę samozerwalności, rozciągliwości, odporności na przepuklenie, odporności na przedarcie, odporności na zginanie oraz jako przepuszczalności powietrza, a także gładkości oraz kąta zwilżania. Stopień zmielenia nanowłókien analizowano przy użyciu mikroskopu elektronowego.

Jednoznacznie potwierdzony został znaczący wpływ dodawanych nanocząstek na parametry otrzymanych wytworów papierniczych. Rezultaty uzyskane w niniejszej pracy są ściśle zależne od zawartości nanocząstek, ich rodzaju oraz typu masy celulozowej. Obiektywna interpretacja uzyskanych wyników możliwa była dzięki zestawieniu wyników z różnych badań właściwości wytrzymałościowych oraz ochronnych.

Z przeprowadzonych badań wyciągnięto kilka najważniejszych wniosków:

1. Wykazano, iż zawartość nanocząstek w masie papierniczej wpływa znacząco na właściwości otrzymanych wytworów papierniczych. Znajomość tego wpływu i zależności może przyczynić się do rozwoju kontrolowania właściwości wytworów papierniczych przy pomocy nowych, biodegradowalnych nanomateriałów.
2. Nanowłókna mogłyby zostać zastosowane do produkcji papierów, które muszą charakteryzować się wysokimi parametrami wytrzymałościowymi, takimi jak samozerwalność i rozciągliwość. W przypadku masy celulozowej liściastej oraz iglastej

nanowłókna PLA/P3HB mogą znaleźć zastosowanie w wytworach papierniczych, od których wymagana jest podwyższona wytrzymałość na przedarcie.

3. Dwuprocentowy dodatek nanowłókien wpływa korzystnie na polepszenie takich właściwości jak liczba podwójnych zgięć o około 4,5% dla masy celulozowej bielonej liściastej i iglastej oraz o około 8% dla masy celulozowej bielonej bawełnianej. Wzrost dodatku nanowłókien do 5,5% spowodował wyraźnie mniejszy wzrost liczby podwójnych zgięć i wyniósł on około 1% dla masy liściastej i iglastej oraz 4,5% dla bawełnianej.
4. Wzrost odporności na przepuklenie był zależny od metody suszenia arkusików laboratoryjnych. Niższa temperatura procesu miała korzystny wpływ na ten parametr wytrzymałościowy zwiększając go średnio o 47 kPa dla papierów uzyskanych z masy liściastej oraz o 52 kPa dla mas iglastej. Grubość powłok nanocelulozowych oraz temperatura ich suszenia również miały istotny wpływ na przepuklenie.

2. SUMMARY

The above thesis concerns research on selected properties of papers produced with the addition of ground nanofibers and cellulose nanocrystals (CNC). Bleached cellulose pulp: softwood, hardwood and cotton with different addition (or without) of nanofibers produced from the PLA/P3HB mixture or CNC was used as the research material. The utilitarian goal of the research was to obtain paper characterised by changed and improved mechanical properties. It can be crucial to change the strength parameters and also other properties of paper products with dependence on their final destination.

The scope of work included the production of laboratory sheets of paper from bleached deciduous, coniferous and cotton pulp without any additions as a reference test, with 2% and with 5.5% content of PLA/P3HB nanofibers or CNC. The next stage of work was the production of sheets of deciduous and coniferous pulp with varying degrees of refining with a 10% of CNC addition. In the last phase of the research, papers coated with a 5% solution of nanocrystalline cellulose were produced using Mayer rods No. 3 and 5. The assessment of the impact of nanoparticles on the properties of paper was examined as a change in breaking length, extensibility, bursting strength, tearing resistance, bend resistance and air permeability as well as smoothness and contact angle. The degree nanofibers grinding was analysed with the use of an electron microscope.

It has been unambiguously confirmed that the added nanoparticles had a significant impact on the parameters of the obtained paper products. The results presented in this work are strictly dependent on the content of nanoparticles, their type and type of the pulp. It was possible to make an objective interpretation of the results obtained due to the combination of the end results taken from various tests of strength and protective properties.

Based on the conducted research, the following conclusions were drawn as the most important ones:

1. It has been shown that the content of nanoparticles in the paper pulp significantly affects the properties of the obtained paper products. Recognition of this impact and its dependences may contribute to the development of controlling the properties of paper products using new biodegradable nanomaterials.
2. Nanofibers could be used for the production of paper that would need to be characterized by high strength parameters such as breaking length and extensibility. In the case

of hardwood and softwood pulp the PLA/P3HB nanofibers can be used in paper products with increased tearing resistance.

3. The addition of two percent nanofibers has a positive effect on the improvement of the properties such as the number of double bends by about 4.5% for bleached hardwood pulp and softwood pulp, and by about 8% for bleached cotton pulp. The increase in the addition of nanofibers to 5.5% caused a clearly smaller increase in the number of double bends and amounted to about 1% for hardwood pulp and softwood pulp and 4.5% for cotton pulp.
4. The increase in bursting strength was dependent on the drying method of laboratory sheets. Lower temperature of the process had a beneficial effect on this strength parameter by increasing it by 47 kPa on average for papers obtained from deciduous pulp and by 52 kPa for coniferous pulp. The thickness of nanocellulose coatings and the temperature of drying them also had a significant impact on bursting strength.