

IZVLEČEK

Nanotehnologija kot panoga je stara le dobrih trideset let, njeni začetki namreč segajo v osemdeseta leta dvajsetega stoletja. Prvih dvajset let se je razvijala predvsem v okviru raziskovalnih laboratorijev, tržno zanimivi materiali pa so se začeli pojavljati po letu 2000. Tako so iz prvega obdobja najbolj znane ogljikove nanostrukture, kot so fullereni ali pa ogljikove nanocevke. Začetke komercialne uporabe povezujemo s pojavom nanodelcev srebra v materialih z antibakterijskim učinkom.

Čeprav nanotehnologijo praviloma povezujemo z izdelki, ki imajo visoko dodano vrednost, je njena uporaba prisotna tudi pri izdelkih, kot je papir. V proizvodnji papirja se uporabljajo naravni materiali, ki po svoji strukturi že lahko sodijo med nanomaterialne (na primer najfinejši kaolini, titanov dioksid), hkrati pa je v zadnjem desetletju prišlo do hitrega razvoja »umetnih« nanomaterialov, kot so različni nanopigmenti, polimerni nanomateriali, nanoceluloza ... Vsi ti materiali v papirništvu prinašajo možnosti za razvoj novih lastnosti papirja, odpirajo nova področja uporabe in v papirno industrijo vnašajo tudi nekatere povsem nove proizvodne koncepte. Ker gre za novo tehnologijo in nove materiale, katerih vplivi na okolje in zdravje ljudi še niso dovolj znani, je treba izdelati tudi ustrezne ocene tveganja njene uporabe.

Ključne besede: nanotehnologija, nanomateriali, papirna industrija, nanoceluloza, nanopigmenti.

ABSTRACT

Nanotechnology as a branch is only about thirty years old. Its beginnings go as far back as the 1980s. During the first two decades, most of the developments were achieved by research institutes, whereas the first commercial products did not emerge until 2000. Carbon nanostructures such as fullerenes or carbon nanotubes are the most well-known materials from the first era. However, first commercial uses can only be associated with the use of nanosilver as an antibacterial agent. Although nanotechnology is generally associated with products of high added value, it is being used for other products as well, e.g. paper. Although natural nanoscaled materials had already been used in papermaking (e.g. finest clays or titanium dioxide), new "synthetic" nanomaterials such as various nanopigments, polymeric nanomaterials, nanocellulose etc. were also developed in the last decade. All these materials enable papermakers to develop new paper properties, create new fields of paper use and define some new production concepts in this industry. As we are dealing with new technologies and new materials where all environmental and health impacts are not sufficiently defined, risk assessments of its use are required at all times.

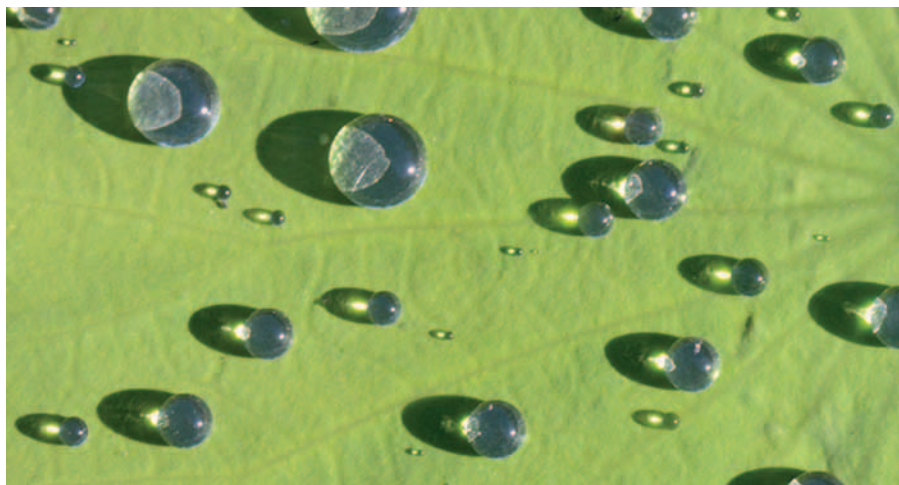
Keywords: nanotechnology, nanomaterials, paper industry, nanocellulose, nanopigments.

1 UVOD – KAJ JE NANOTEHNOLOGIJA IN KAJ SO NANOMATERIALI?

Začetki nanotehnologije segajo dobrih trideset let v preteklost, ko je bil izdelan prvi vrstični elektronski mikroskop, ki je sploh omogočil vpogled na nano nivo. Z razvojem panoge se je pokazala tudi potreba po natančnejši definiciji, kaj nanomateriali sploh so. Med mnogimi definicijami velja izpostaviti tisto iz priporočila Evropske komisije 2011/696/EU [1], da »nanomaterial pomeni naravno, mešano ali umetno snov, ki vsebuje delce v nevezanem stanju ali v obliki agregatov ali aglomeratov, in pri kateri je ena ali več zunanjih dimenzij – za 50 % ali več delcev pri razporeditvi snovi po velikosti glede na število – v razponu velikosti od 1 do 100 nm«. Čeprav se tega morda ne zavedamo, se v vsakdanjem življenju z naravnimi in

sintetičnimi nanomateriali srečujemo že tisočletja. Pri gorenju nastajajo nanodelci prahu (dim), na dnu morja iz vulkanskih razpok izhajajo nanodelci železa, luske

nanometrskih dimenzij dajejo osupljive barve metuljevim krilom, nanometrski izrastki preprečujejo zadrževanje vode na površini lotosovega lista ...



Slika 1. Učinek »lotosovega lista«.
Figure 1. The »Lotus leaf« effect.

Človek je že od nekdaj poznal lastnost koloidnih raztopin zlata, ki v odvisnosti od koncentracije spreminjajo barvo. Koloidno zlato ali baker so uporabljali za barvanje stekla in keramike, nekdanji magnetni trakovi in danes magnetni diski imajo na površini nanosene magnetne nanodelce ... Začetek načrtnega razvoja nanodelcev predstavlja izdelava vrstičnega tunnelskega mikroskopa v letu 1981, čemur so do konca 20. stoletja sledile številne bazične raziskave na področju nanodelcev ter izdelava nanomaterialov v laboratorijskem merilu – odkritje fullerenov (1985), ogljikovih nanocevk (1991) in drugih nanomaterialov. Hkrati je močno napredoval razvoj polindustrijskih in industrijskih postopkov za izdelavo nanomaterialov, prvi primeri komercialne uporabe nanomaterialov (nanosrebro, titanov dioksid) so se pojavili po letu 2000. V zadnjih desetih letih se je proizvodnja teh močno razmahnila, pojavlja pa se vedno več aplikacij na različnih področjih. Glavni vir nanomaterialov predstavlja kemijska industrija, ki pa je hkrati tudi eden izmed njihovih glavnih uporabnikov (večina katalizatorjev je nanomaterialov).

Njihove lastnosti se lahko bistveno razlikujejo od lastnosti enakega materiala, ki je na voljo v obliki makrostrukture. Prva pomembna lastnost nanomaterialov je njihova velika specifična površina (deset do nekaj sto kvadratnih metrov na gram), drugače so lahko tudi njihove mehanske lastnosti. Nanodelci imajo lahko sposobnost samoorganizacije, drugače se odzivajo na kemijske, svetlobne ali električne dražljaje iz okolja. Dodatek nanodelcev v kompozitu bistveno spremeni (praviloma izboljša) lastnosti celotnega kompozita, saj do interakcij oziroma sinergije med posameznimi sestavinami kompozita prihaja na nanoskopskem oziroma skoraj molekularnem nivoju.

Ne da bi se tega v resnici zavedali, se nanomateriali že dolgo uporabljajo tudi v papirni industriji. Takšen primer sta pigmenta kaolin in titanov dioksid, ki zaradi dimenzije svojih delcev sodita med nanomaterialne. Res pa je, da gre v teh primerih za dva materiala, pri katerih so nanodelci nastali naključno, po naravni poti ali med samim proizvodnim procesom.

V zadnjem desetletju pa smo bili priča tudi načrtnemu razvoju nanomaterialov na področju industrije celuloze in papirja. Največ raziskav je bilo opravljenih na področju nanoceluloze, nano(strukturiranih) pigmentov in polimernih materialov. Hkrati se izvaja vedno več poskusov, kako bi bilo možno pri že znanih (naravnih ali umetnih) nanodelcih njihove lastnosti načrtno izkoristiti v proizvodnji papirja.

2 NANOMATERIALI V PAPIRNIŠTVU

2.1 Nanoceluloza

Pojem nanoceluloza označuje skupino nanomaterialov na osnovi celuloze. Mednje prištevamo nanokristalinično celulozo (NCC), nanocelulozna vlakna (NCF) in nanofibrilirano (NFC) celulozo. Nanokristalinična celuloza je sestavljena iz 10–100 nm velikih kristalov celuloze brez amorfni delov. Nanocelulozna vlakna vsebujejo visok delež kristalinične celuloze, dimenzije pa so večje od nanokristalov celuloze. Njihov premer je



Slika 2. Nanocelulozni gel [4].
Figure 2. Nanocellulose gel [4].

v nanometrskem območju, dolžina pa lahko znaša tudi do 100 µm. Nanofibrilirana celuloza je sestavljena iz daljših celuloznih vlaken (po nekaj sto µm), ki imajo na površini nanofibrile. Glavne značilnosti nanoceluloze so visoka mehanska jakost, visoka togost, zelo dobra termična stabilnost, velika specifična površina, prosojnost in dobra sposobnost absorpcije vode [2]. Na voljo je v različnih agregatnih stanjih, najpogostejše kot prah, suspenzija, gel ali pena. Zaradi svojih lastnosti ima nanoceluloza velik potencial za uporabo kot material za izboljšanje mehanskih lastnosti, kot barierni sloj v embalaži, predstavlja lahko delno zamenjavo za veziva v premazih, lahko je sestavni del kompozitov s polimeri ... [3].

2.2 Nanopigmenti

Naravni in sintetični pigmenti, ki vsebujejo nanodelce, so znani že sorazmerno dolgo, z modernimi postopki obdelave pa jih je možno ciljno obdelati in na ta način v njihovi sestavi bistveno povečati delež nanodelcev s sorazmerno natančno določenimi dimenzijami. Drugo možnost obdelave predstavlja ciljna obdelava njihove površine, kjer

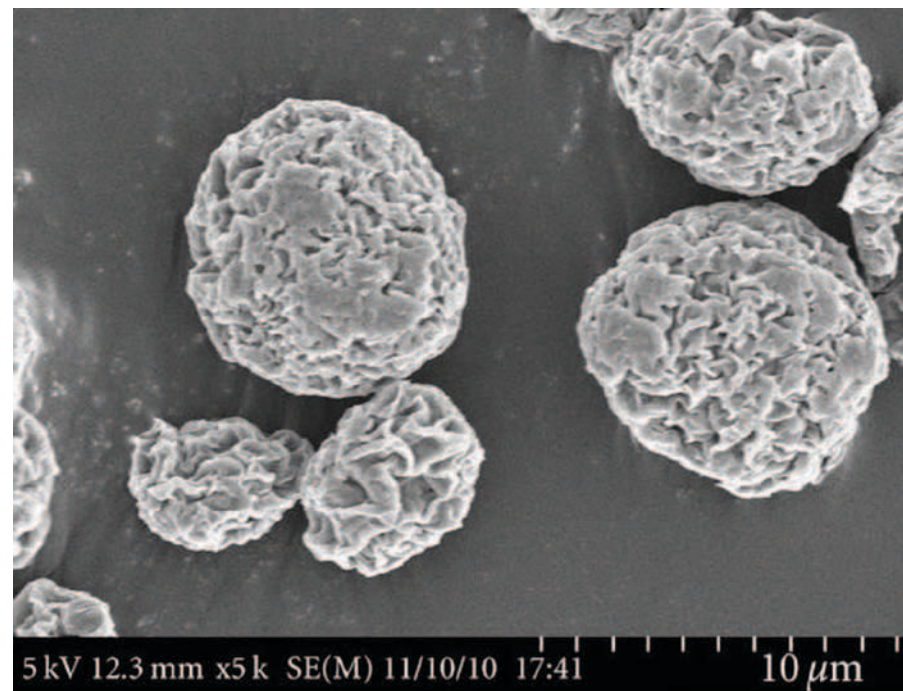
na mikrodolcih pigmenta ustvarimo nanostrukturirano površino. Rezultat obeh procesov so pigmentni delci želenih oblik in velikosti v nanometrskem področju. Primeri takšnih pigmentov so nanostrukturirani kalcijev karbonat (GCC ali PCC), nanokaolin, kompoziti kaolina in titanovega dioksida, kompoziti PCC in silike [5] ipd. Nanostrukturiran PCC ima bistveno višji lomni količnik, kar ob nespremenjeni količini polnil poveča opaciteto papirja [6]. Možno je pripraviti tudi kompozite nano PCC in celuloze ter na ta način bistveno povečati retencijo polnil v papirju. Nanokaolin je že v uporabi pri proizvodnji plastičnih

mas, ker poveča njihovo opaciteto in obstojnost proti UV-žarkom. Kompoziti kaolina in (nano)titanovega dioksida so uporabljeni kot polnilo v ofsetnem papirju, ker izboljšajo tiskovne lastnosti. Omenjeni pigmenti so zelo uporabni tudi v premazih za papir, saj lahko z njihovo pomočjo bistveno spremenimo tiskovne lastnosti papirja, uporabni pa so tudi pri izdelavi bariernih premazov.

2.3 Polimerni nanomateriali

Prednost polimernih nanomaterialov je ta, da jim z izbiro ustreznih izhodnih surovin in pogojev polimerizacije skoraj poljubno določamo njihove lastnosti. Ustvarimo lahko materiale, ki so sposobni samoorganizacije, na primer polimere, ki ob poškodbi (na primer razpoki) sprostijo monomer in na takšen način »zacementirajo« razpoke v svoji strukturi [8]. Polimerni materiali z omenjeno sposobnostjo »celjenja« so zato zanimivi za izdelavo različnih barier v embalažni industriji. Polimerne molekule lahko vsebujejo radikale, ki se odzivajo na fizikalne ali kemijske spremembe v okolju ali pa celo oboje hkrati. Takšen primer so barvila, ki spreminjajo barvo v odvisnosti od spremembe koncentracije določene

kemikalije v okolici [9]. Polimerni materiali se uporabljajo tudi kot gradniki mikro- ali nanokapsul, v katerih je zaprta aktivna snov. Na osnovi takšnih nanokapsul lahko izdelamo biološke ali kemijske senzorje, ki se odzivajo na spremembe temperature, pH ali koncentracije določenih kemikalij v okolju. Nanokapsule so lahko nosilci aktivnih snovi, ki se iz njih sproščajo pod točno določenimi pogoji v okolju. Primer uporabe takšnih kapsule je aktivna embalaža, ki podaljša rok uporabnosti živila. Pogosto so polimerni materiali (tudi nanodelci) sestavni del kompozitov z drugimi nanomateriali, lahko so nosilna plast za funkcionalni sloj nanodelcev ali pa jih kot nanosloj naneseemo na drug nosilni material. Primer takšne uporabe so fotovoltaične celice, kjer je sloj polprevodnega polimera debeline nekaj deset nanometrov natisnjen na površino polimerne folije ali zelo gladkega papirja – rezultat je natisnjena fotocelica za proizvodnjo električne energije



Slika 3. Nanostrukturiran kaolin [7].
Figure 3. Nanostructured clay [7].

2.4 Nanomateriali prinašajo nove lastnosti

Vsi omenjeni nanomateriali s seboj prinašajo tudi kopico novih lastnosti. Že omenjeni nanodelci srebra in titanovega dioksida imajo na primer antibakterijski učinek [10], spremenijo pa tudi površinsko napetost površine, na katero so naneseni, zato jih lahko uporabimo za antibakterijske ali za samočistilne premaze. V kolikor površine neposredno obdelamo z nanodelci, lahko nadzorujemo penetracijo kapljev in plinov skozi, spremenimo jim površinsko napetost ter absorptivne sposobnosti [11]. Na takšen način lahko ustvarimo različne bariere površine, superhidrofobne ali superhidrofilne površine, oleofobne ali oleofilne površine [3] ... Nanodelce na

lahko površino papirja nanašamo tudi z različnimi tiskarskimi tehnikami, kar odpira nove možnosti za izdelavo tiskanih vezij, fotovoltaičnih celic ali tiskanih senzorjev na papirju [12]. Posebno zanimive so lastnosti nanoceluloze – njena natezna trdnost (200 MPa) je podobna natezni trdnosti jekla, ima tudi zelo visoko togost in dobre barierne lastnosti. Nanocelulozna vlakna so zaradi visokega razmerja med dolžino in premerom vlaken primerna za izboljšanje mehanske jakosti, raztezka ob utrgu in termične stabilnosti tako papirja kot kompozitov [13]. Premaz oziroma folija iz nanoceluloze je zelo dobra bariera za kisik, ki ima hkrati tudi zelo visoko natezno trdnost in je še posebej uporabna v embalažni industriji. Z dodajanjem nanodelcev v druge materiale dobimo kompozite [14], ki združujejo lastnosti posameznih sestavin, pri tem pa so nove lastnosti praviloma boljše, kot bi bila vsota lastnosti izhodnih sestavin.

izdelavo morebitnih ocen tveganja [15]. Znano je, da imajo v odvisnosti od velikosti in strukture kemijsko enaki materiali različne učinke. Tako zaradi svoje velikosti lahko nanodelci prehajajo skozi celično steno in vstopajo v celične strukture ter z njimi reagirajo. Zaradi takega obnašanja nanomaterialov klasične ocene tveganja, ki upoštevajo predvsem časovno in količinsko izpostavljenost neki določeni snovi, niso več ustrezne. Potreben je nov pristop k oceni tveganja, ki poleg lastnosti materiala samega upošteva tudi načine njegove obdelave in predelave, predvidene načine uporabe izdelka, predvideno končno obdelavo ter odstranjevanje. Samo s takšno kombinacijo klasične ocene tveganja in analize življenjskega cikla izdelka bo mogoče pri uporabi nanotehnologije zajeti vsa možna tveganja za zdravje in okolje [16].

3 SKLEP

3.1 Lastnosti papirjev

Nanotehnologija je sorazmerno nova panoga, katere začetki segajo na področje fizike in kemije. V zadnjih dvajsetih letih se je razvila v interdisciplinarno panogo, saj se nanomateriali pojavljajo v vseh vejah industrije, tudi v proizvodnji celuloze in papirja. Čeprav se v tej proizvodnji že sorazmerno dolgo uporabljajo naravni, pa vse bolj pomembni postajajo sintetični nanomateriali, kot so nanoceluloza, nanopigmenti in polimerni nanodelci. Vsi ti materiali prinašajo nove lastnosti in nove možne načine uporabe. Poleg tega gre za večfunkcionalne materiale, ki lahko v odvisnosti od njihove medsebojne kombinacije končnemu izdelku dajejo zelo različne lastnosti. Ker so to sorazmerno novi materiali, katerih učinki še niso dovolj raziskani, je pri njihovi uporabi potrebna določena previdnost. Pred prenosom v množično uporabo je treba zanje izdelati celovito oceno tveganja, da se lahko izognemo morebitnim do sedaj nepoznanim škodljivim vplivom na okolje in zdravje ljudi.

4 LITERATURA

- [1] Uradni list EU L 275, 20. 10. 2011, str. 38–40.
- [2] Peng, B. L., Dhar, N., Liu H. L., Tam, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. Can. J. Chem. Eng., 2011, vol. 89, št. 55, str. 1191–1206.
- [3] Siró, I., Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. Cellulose, 2010, vol. 17, št. 3, str. 459–494.
- [4] Spletna stran: <http://eandt.theiet.org/magazine/2012/09/military-branches.cfm>.
- [5] Gamelas, J. A. F., Lourenco A. F., Ferreira, P. J. New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate. J. Sol-Gel Sci Techn., 2011, vol. 44, št. 2, str. 477–482.

[6] Kouvunen, K., Niskanen I., Peiponen, K-E., Paulapuro, H. Novel nanostructured PCC fillers. J. Mater. Sci., 2009, vol. 44, št. 2, str. 477–482.

[7] Fan, H., Tekeci, A., Suppes, G. J., Hsieh, F-H. Properties of biobased rigid polyurethane foams reinforced with fillers: microspheres and nanoclay. International Journal of Polymer Science, vol. 2012, Article ID 474803, 8 pages, 2012. doi:10.1155/2012/474803.

[8] Zhao, Y., Fickert J., Landfester, K., Crespy, D. Encapsulation of self-healing agents in polymer nanocapsules. Small, 2012, vol. 8, št. 19, str. 2954–2958.

[9] Kornherr, A., Drexler, G., Palkovits, R., Pointl, P., Assadollahi, S. T., Schalkhammer, Th. Smart pigments and reactive nanocolors printed on papers and flexibles. International Conference on Nanotechnology for the Forest Product Industry, Edmonton, Canada, junij (2009).

[10] Sun, L., Chen, J., Lynch, V. Nanosilver-reinforced antimicrobial cellulose fiber. 2011 Tappi Conference on Nanotechnology for the Renewable Materials, Washington D.C., USA, junij 2011.

[11] Sun, L., Chen, J., Lynch, V., Nanosilver-reinforced antimicrobial cellulose fiber. 2011 Tappi Conference on Nanotechnology for the Renewable Materials, Washington D.C., USA, junij 2011.

[12] Torvinen, K., Sievänen J., Hjelt T., Hellén, E. Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications. Cellulose, 2012, vol. 19, št. 3, str. 821–829.

[13] Kramer, F., Klemm, D., Schumman, D., Hessler, N., Wesarg, F., Fried, W., Stadermann, D. Nanocellulose Polymer Composites as Innovative Tool for (Bio)Material Development. Macromol. Symp., 2006, vol. 244, št. 1, str. 136–148.

[14] Subramanian, R., Fordsmand, H., Paulapuro, H. Precipitated calcium carbonate (PCC) – cellulose composite fillers; effect of particle structure on the production and properties of uncoated fine paper. Bioresources, 2007, vol. 2, št. 1, str. 91–105.

[15] Spletna stran: <http://www.safenano.org/knowledgebase/standards.aspx>

[16] Shatkin, J. A. Proactive approaches to risk management for nanomaterials. 2012 Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, Montreal, Canada, junij 2012.

'dr. Papirnica Vevče, d. o. o.

Contact autor:
david.ravnjak@papir-vevce.si

Paper
precious
renewable
natural
innovative
essential
Paper is
precious
natural
innovative
essential
natural
renewable
precious
essential
innovative
natural
essential
precious
renewable
The Values of Paper