

Novel lignin based dispersants for special carbon black

Nuovi disperdenti a base di lignina per carbon black speciale

Olesya Fearon, Tiina Liitiä, Anna Kalliola - VTT Technical Research Centre of Finland Ltd

INTRODUCTION

Special Carbon Black (CB) is used in a variety of applications such as paints, coatings, inks, aqueous graphite dispersions as well as in various other special applications.¹ CB is an important material also due to its outstanding stability, electrical conductivity and heat resistance.² Dispersability of CB in water is poor due to nonpolar and weak hydrophilic nature of the pigment surface. Consequently, it is very important to develop a low cost and environmentally friendly method to prepare a stable and fine dispersion of CB in aqueous system.

Stability of CB suspension depends on the size and interaction between CB particles. The fluidity of CB suspension can be reached by using a dispersant. When a charged dispersant is added to the aqueous suspension, it adsorbs on particles and changes the overall surface charge density of the particles inducing electrostatic or steric repulsion among the particles. Dispersants used for CB dispersions are anionic polyelectrolytes, for example polyacrylic acids (PAA)³, lignosulfonates (LS)^{3,4}, naphthalene sulfonate condensates and alkyl benzene sulfonates⁴. Non-ionic dispersants have also been used for CB suspensions.⁴ On the market, synthetic dispersants as well as modified lignosulfonates are available. However, synthetic dispersants are expensive and non-sustainable. Lignosulfonates, the by-products of the declining sulphite pulping usually also have to be modified to improve their dispersing ability for CB.

WHAT IS LIGNIN

Lignin, is the second most abundant polymer in biomass, and therefore the largest side-stream produced in lignocellulosic biorefineries.

Currently lignin is underutilised mainly in energy production, and hence extensively studied as a source for sustainable biochemicals, biomaterials and biofuels.

INTRODUZIONE

Il carbon black speciale (CB) viene utilizzato in una grande varietà di applicazioni come le pitture, i rivestimenti, gli inchiostri le dispersioni di grafite acquose e in altre applicazioni speciali.¹ Si tratta di un importante materiale anche per la sua sorprendente stabilità, conducibilità elettrica e termoresistenza.² La disperdibilità di CB in acqua è scarsa a causa della debole natura idrofila e apolare della superficie del pigmento. Di conseguenza, è molto importante sviluppare un metodo economico ed ecocompatibile per preparare una dispersione stabile e fine di CB in un sistema acquoso. La stabilità della sospensione CB dipende dall'entità e dall'interazione fra le particelle di CB. La fluidità della sospensione CB può essere ottenuta utilizzando un disperdente.

Quando si aggiunge un disperdente nella sospensione acquosa, esso viene assorbito sulle particelle e modifica la densità di carica superficiale globale delle particelle provocando la repulsione sterica o elettrostatica fra le particelle. I disperdenti utilizzati per le dispersioni CB sono polielettroliti anionici, ad esempio gli acidi poliacrilici (PAA)³, i ligninsolfonati (LS)^{3,4}, condensati di naftalenesolfonati e gli alchil benzene solfonati⁴. I disperdenti non-ionici sono anch'essi utilizzati per le sospensioni CB⁴.

Sul mercato sono disponibili i disperdenti sintetici e i ligninsolfonati modificati, tuttavia, i disperdenti sintetici sono costosi e non sono sostenibili. I ligninsolfonati, derivati dalla polpa dei solfiti in decadimento sono modificati anche per migliorare la loro funzionalità disperdente per i CB.

COS'È LIGNIN

La lignina è il secondo polimero in ordine di quantità presente in biomassa ed è quindi il principale materiale parallelo prodotto nelle bioraffinerie della cellulosa del legno.

Attualmente, la lignina è utilizzata principalmente per la produzione di energia ed è quindi ampiamente studiata come

Millions of tons of lignin could be recovered from the kraft pulping, which is the main process for pulp production. Recently, also emerging biorefineries are entering the technical lignin market providing different lignin qualities, such as sulphur free lignin from organosolv pulping or hydrolysis lignin from bioethanol production. Typically, for many of the potential end-uses, technical lignins need upgrading to improve the properties, such as solubility or reactivity to meet the requirements of the target products.

LigniOx technology is developed and patented by VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.^{5,6} It is a simple and cost-efficient alkali-O₂ oxidation process for conversion of technical lignins for concrete plasticization, i.e. cement dispersing, or for versatile dispersants.^{3,7}

The LigniOx process can be integrated into the biorefineries, or operated in stand-alone units e.g. by chemical industry.⁸

The oxygen oxidation starts from the phenolic hydroxyls of lignin and introduces acidic groups into the lignin polymer, while retaining its polymeric structure^{3,7}

Depending on the oxidation conditions, the negative charge

risorsa destinata a materiali biochimici, di origine naturale e combustibili naturali. Sarebbe possibile recuperare milioni di tonnellate di lignina dalla pasta di carta con processo kraft, primo fra tutti.

Recentemente, anche le bioraffinerie emergenti hanno esteso la loro attività ai mercati della lignina tecnica fornendo varie qualità di lignina, come quella esente da zolfo per la produzione organosolv oppure per idrolisi a partire dalla produzione del bioetanolo.

Tipicamente, per molti degli utilizzatori potenziali, le lignine tecniche richiedono un avanzamento tecnologico per migliorare le loro proprietà, come la solubilità o la reattività, conformemente ai requisiti dei prodotti a cui si mira.

La tecnologia LigniOx è stata sviluppata e brevettata da VTT Technical Research Centre of Finland Ltd.^{5,6} Si tratta di un semplice processo dai costi contenuti, di ossidazione alcali-O₂ per la conversione delle lignine tecniche per la plastificazione del calcestruzzo, vale a dire cemento in dispersione oppure per disperdenti versatili.^{3,7} Il processo LigniOx può essere integrato nelle bioraffinerie oppure attuato in unità

and molar mass of lignin can be adjusted in a controlled way.^{3,7} Currently, the oxidation technology is optimized and scaled-up in pilot for several different lignins.^{3,8} Here, the dispersing ability of oxidized wheat straw organosolv lignin (LigniOx-OSL), oxidized softwood hydrolysis lignin (LigniOx-HL) and oxidized softwood kraft lignin (LigniOx-KL) are presented.

PERFORMANCE OF LIGNIOX LIGNINS AS SPECIAL CARBON BLACK DISPERSANT

Different CB pigment vary in terms of manufacturing process, particle size, colour, exact composition, and surface functional groups. Usually, 5–30 wt% is the typical concentration for CB in aqueous suspensions⁹. In our experimental setup, CB dispersions were prepared from P-200Z (by Penta Carbon) with concentration of 15 wt%. The dispersions were prepared by mixing the required amount of water, CB and a dispersant. The required dispersant dosage depends on the type of CB used, its concentration in the suspension as well as on the end-use application. Dispersant dosages of 0,02-30 wt% on CB have been reported.^{4,9} In our study, dosages of 2.5-30 wt% (based on active matter of the dispersant) were used. Performance of the LigniOx and reference dispersants in CB suspension was evaluated based on the viscosity, zeta potential and particle size measurements. Dispersion of CB prepared with LigniOx dispersant is illustrated in Figure 1.

Performance of the LigniOx and reference dispersants in CB suspension was evaluated based on the viscosity, zeta potential and particle size measurements. AR-G2 Rheometer by Texas Instruments was utilized to measure viscosity as a function of shear rate (0,6-600 1/s).

The measurements were conducted with a Peliter plate steel cone geometry (40 mm diameter and 2.0° angle) at 25°C. Each dispersion was measured about 30 min after preparation (1st day) and after two weeks, while storing the suspension in a closed container (at room temperature and at 50°C). Viscosity at a share rate of 95 1/s was followed to evaluate the dependency of viscosity and dispersant concentration.

The effect of LigniOx dispersants on zeta potential (ζ) and particle size distribution of CB was measured using Zetasizer



Fig. 1 Dispersion of special carbon black prepared with LigniOx dispersant
Dispersione del carbon black speciale preparata con LigniOx

independenti, ad esempio dall'industria chimica.⁸

L'ossidazione da ossigeno inizia dall'idrolisi fenolica della lignina e introduce gruppi acidi nel polimero della lignina conservando la sua struttura polimerica.^{3,7} In base alle condizioni di ossidazione, la carica negativa e la massa molare della lignina possono essere regolate in modo controllato.^{3,8} Allo stato attuale, la tecnologia dell'ossidazione viene ottimizzata e realizzata su scala pilota per varie tipologie di lignine.^{3,8} In questo caso, viene presentata la funzionalità disperdente della lignina organosolv da paglia di grano ossidata (LigniOx-OSL), della lignina da idrolisi del legno tenero ossidata (LigniOx-HL) e della lignina kraft del legno tenero ossidata (LigniOx-KL).

PRESTAZIONE DELLE LIGNINE LIGNIOX COME DISPERDENTI SPECIALI DEL CARBON BLACK

Numerosi pigmenti CB variano in termini di processo produttivo, granulometria, colore, composizione esatta e di gruppi funzionali superficiali. Solitamente, il 5-30% in peso rappresenta la concentrazione tipica per il CB in sospensione acquosa.⁹ Nell'impostazione degli esperimenti, le dispersioni CB sono state preparate da P-200Z (di Penta Carbon) con una concentrazione del 15% in peso. Le dispersioni sono state approntate miscelando la quantità richiesta di acqua, CB e di dispersante. Il dosaggio di dispersante richiesto dipende dal tipo di CB utilizzato, dalla sua concentrazione nella sospensione e dall'applicazione finale. Si riportano dosaggi di dispersante pari allo 0,02-30% in peso su CB.^{4,9} In questo studio, sono state impiegate le quantità dosate di 2,5- 30% in peso (a base del principio attivo del dispersante).

La prestazione di LigniOx e dei dispersanti campione nella sospensione CB è stata valutata in base alla misura della viscosità, del potenziale zeta e della granulometria. La dispersione di CB preparata con il dispersante LigniOx è illustrata in Figura 1.

La prestazione dei dispersanti LigniOx e dei campioni nella sospensione CB è stata valutata in base alle misure della viscosità, del potenziale zeta e della granulometria. Per misurare la viscosità è stato utilizzato il reometro AR-G2 di Texas Instruments come funzione di grado di taglio (0,6-600 1/s).

Le misurazioni sono state condotte con geometria cono/piatto d'acciaio Peliter (40 mm di diametro e angolo 2.0°) a

Nanoseries S90 (Malvern instrument™ Ltd). Highly diluted dispersions of CB with varying concentration of dispersant were prepared by mixing a certain amount of stock CB dispersion in deionized water. The measurements were conducted at 25°C. Measured particle size is presented as an intensity-based average size (diameter). Polydispersity index (pdi) was in the range of 0.1-0.4 in all measured samples.

RESULTS AND DISCUSSION

Viscosity of pigment dispersions is often measured as a function of shear or yield stress, shear rate, and dispersant concentration (dose)¹⁰. In this study, several doses of LigniOx lignins and the reference products (2.5-30 wt%) were applied to CB suspension to estimate the optimal dosing of the dispersant.

The lower the shear stress at a given shear rate, the better the dispersing of the pigment particles. LigniOx-KL, LigniOx-HL and LigniOx-OSL, the oxidized lignins showed lower optimum dosing than the reference dispersants, PAA and LS (Fig. 2a).

The long-term stability of the CB dispersions was evaluated after storing the samples for two weeks, both, at room temperature and elevated temperatures (50°C). There was no significant change in viscosity of CB dispersion with LigniOx-OSL, LigniOx-HL or LigniOx-KL at room temperature (Fig. 2a). Viscosity of CB dispersions at elevated temperatures was increased to some extent in all cases, however, LigniOx-OSL, LigniOx-KL, and reference PAA demonstrated the best stability.

Average particle size measurements supported the results from the viscosity measurements (Fig. 2b). It is visible that the lowest values (155, 164, and 169 d nm, respectively) were reached by LigniOx-KL, LigniOx-OSL and LigniOx-HL dispersions, already at 15 wt% dosing. CB dispersion with PAA reached the similar values (164 d nm) at 20 wt% and with LS at 25 wt% (158 d nm).

Additionally, long-term stability was evaluated also by particle size measurements of CB dispersion after the storing (at room temperature). No significant changes were noted in the particle size of CB dispersions with LigniOx-KL, LigniOx-HL and LigniOx-OSL at dosage 15-30 wt%. However, average particle size in dispersions was increased with PAA as LS

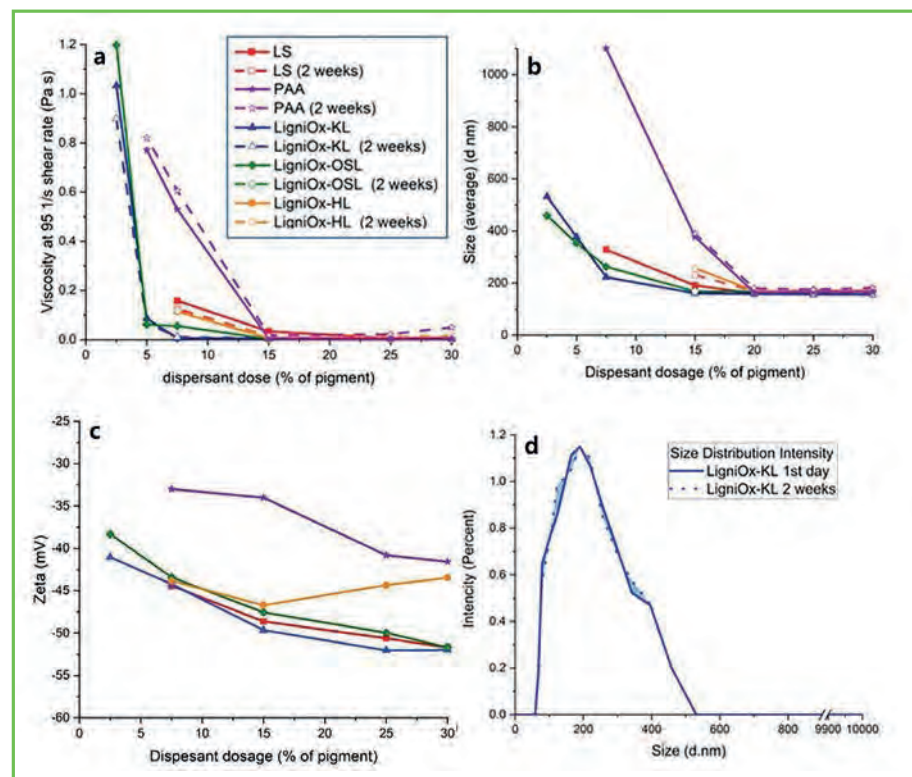


Fig. 2 Evaluation of aqueous dispersions of special carbon black with the novel LigniOx dispersants or reference dispersants (PAA, LS). a) Viscosity at 95 s⁻¹ share rate, b) average particle size, c) zeta potential as a function of dispersant dosage, d) particle size distribution intensity with LigniOx-KL at 15 wt% dosage.

Valutazione delle dispersioni acquose di carbon black speciale con i nuovi disperdenti LigniOx o i disperdenti campione (PAA, LS) a) Viscosità a forza di taglio 95 s⁻¹, b) granulometria. c) potenziale zeta in funzione del dosaggio di disperdente, d) intensità della distribuzione granulometrica con LigniOx-KL con dosaggio del 15% in peso.

25°C. Ogni dispersione è stata misurata circa 30 minuti dopo la preparazione (primo giorno) e dopo due settimane, conservando la sospensione in un contenitore chiuso (a temperatura ambiente e a 50°C).

Si è mantenuta una viscosità con forze di taglio di 95 1/s per valutare la variabile dipendente della viscosità e la concentrazione del disperdente. L'effetto dei disperdenti LigniOx sul potenziale zeta (ζ) e sulla distribuzione granulometrica del CB è stato misurato con l'ausilio di Zetasizer Nanoseries S90 (Malvern instrument™ Ltd). Miscelando una certa quantità di dispersioni in stock CB nell'acqua deionizzata sono state preparate dispersioni molto diluite di CB con differenti concentrazioni di disperdente. Le misure sono state eseguite a 25°C. La granulometria misurata viene presentata come misura media basata sull'intensità (diametro). L'indice di polidispersibilità (pdi) è risultato nel range di 0,1-0,4 in tutti i campioni misurati.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La viscosità delle dispersioni di pigmento viene spesso misurata in funzione della tensione di snervamento o delle forze

references. The dispersion with LigniOx-KL showed the best stability after two weeks (Fig. 2d).

It is important to investigate the effect of LigniOx lignins and reference dispersants, PAA and LS on the bulk rheological properties of CB-water dispersions. This could be done by following the zeta potential with different dispersant concentration (Fig. 2c).

The dispersant-free CB suspension shows zeta potential of -32 mV. By addition of LigniOx-HL the absolute value of zeta potential is increasing up to -45.3 mV. With addition of LigniOx-KL, LigniOx-OSL and LS reference, the absolute value of zeta potential strongly increased up to -52 mV, whereas in the case of PAA up to -41 mV.

The higher the absolute zeta potential, the stronger the repulsion, and therefore the more stable the system becomes.¹² This statement is in line with our experimental results, where the most stable dispersion was obtained with LigniOx-KL; it had no change in viscosity or particle size after two weeks of storing.

By contrast, dispersion with PAA had the lowest absolute zeta potential, and it had increased viscosity (Fig. 2a) and average particle size (Fig. 2b), after the storing. Based on all the results, we can conclude that all studied LigniOx lignins at 15 wt% dosage show very good dispersing ability of CB grade studied (P200-Z by Penta Carbon).

These novel dispersants even outperformed the commercial references, LS and PAA, sold especially for CB dispersing. Additionally, CB dispersions with LigniOx lignins demonstrated perfect stability at room and at elevated temperatures after storing of two weeks.

CONCLUSION

LigniOx is a simple and cost-efficient oxidation process for the valorisation of different types of industrial lignins to high-performing dispersants. Our results based on the measurements of viscosity, particle size, and zeta potential, demonstrated that all the LigniOx lignins (hydrolysis, kraft and organosolv) are efficient dispersants for special carbon black in water.

The dispersing ability of the novel lignin dispersants outperformed the commercial polyacrylic acid and lignosulfonate based dispersants.

The LigniOx lignins have also shown high performance in cement, TiO₂, gypsum, and CaCO₃ dispersing. The next stage after our proof-of-concept study will be the testing of LigniOx dispersants in the actual end-use applications with the related companies.

KEY COLLABORATORS

The study was performed in the frame of LigniOx project,

di taglio e della concentrazione del disperdente (dose).¹⁰ In questo studio sono state applicate alla sospensione di CB diverse dosi di lignina LigniOx e i prodotti campione (2,5-30% in peso) al fine di valutare il dosaggio ottimale di disperdente. Quanto minore è lo sforzo di taglio data una certa velocità di scorrimento, tanto migliore è la dispersione delle particelle di pigmento.

LigniOx- KL, LigniOx-HL e LigniOx-OSL, le lignine ossidate, hanno mostrato bassi dosaggi ottimali rispetto ai disperdenti campione PAA ed LS (Fig. 2a). La stabilità a lungo termine delle dispersioni CB è stata valutata dopo aver stoccato i campioni per due settimane, entrambi a temperatura ambiente e a temperature elevate (50°C). Non si è osservato un cambiamento significativo della viscosità della dispersione CB con LigniOx-OSL, LigniOx-HL e LigniOx- KL a temperatura ambiente (Fig. 2a). La viscosità delle dispersioni CB a temperature elevate è stata incrementata in una certa misura, in tutti i casi, tuttavia, LigniOx-OSL, LigniOx- KL e PAA di riferimento hanno mostrato la massima stabilità.

La misura granulometrica media ha corroborato i risultati delle misure della viscosità (Fig. 2b). E' chiaro che i valori minimi (155, 164 e 169 d nm, rispettivamente) sono stati raggiunti dalle dispersioni LigniOx- KL, LigniOx-OSL e LigniOx-HL, già con dosaggio al 15% in peso. La dispersione CB con PAA ha mostrato valori simili (164 d nm) con il 20% in peso e con LS al 25% in peso (158 d nm).

Inoltre, la stabilità a lungo termine è stata valutata anche con le misure granulometriche della dispersione CB dopo lo stoccaggio (a temperatura ambiente). Non sono stati osservati cambiamenti significativi nella granulometria delle dispersioni CB con LigniOx- KL, LigniOx-HL e LigniOx-OSL a dosaggi pari al 15-30% in peso. Tuttavia, la granulometria media delle dispersioni si è rivelata superiore con PAA come campioni LS. La dispersione con LigniOx-KL ha presentato la massima stabilità dopo due settimane (Fig. 2d).

E' importante compiere ricerche sull'effetto delle lignine LigniOx e dei disperdenti campione, PAA ed LS sulle proprietà reologiche delle dispersioni CB acquose in volume. Tutto questo può essere eseguito seguendo il potenziale zeta con varie concentrazioni di disperdente (Fig. 2c) La sospensione CB esente da disperdente presenta un potenziale zeta di -32 mV. Con l'aggiunta di LigniOx-HL il valore assoluto del potenziale zeta aumenta fino a - 45,3 mV e con l'aggiunta di LigniOx- KL, LigniOx-OSL e del campione LS, il valore assoluto del potenziale zeta aumenta in modo consistente fino a - 52 mV, mentre nel caso di PAA fino a -41 mV. Quanto più alto è il potenziale zeta assoluto, tanto maggiore è la repulsione, rendendo quindi più stabile il sistema.¹²

Questa affermazione è in linea con i risultati sperimentali dove

which is coordinated by VTT and has received funding from the Bio-Based Industries Joint Undertaking under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 745246. Partners in the project are ANDRITZ, Fortum, Metsä Group, St1, CIMV, Vito, VERTECH Group, and Dow.

The project aims to commercialize both the LigniOx oxidation technology and LigniOx concrete plasticizers as the first products. The LigniOx project demonstrates the oxidation and the end-product performance at operation conditions, and it is carried out in close co-operation with the project partners. Successful scale-up of the lignin oxidations has already been done in the mobile pilot reactor using conditions applicable at pulp mill and biorefineries. The project creates new business opportunities for the lignocellulosic biorefineries, technology providers and chemical industry.

REFERENCES

1. ORION Engineered Carbons. What is Carbon Black? <https://www.thecarycompany.com/media/pdf/specs/orion-what-is-carbon-black.pdf>. Accessed March 31, 2020.
2. Li S, Liu S, Fu Z, Li Q, Wu C, Guo W. Surface modification and characterization of carbon black by sodium lignosulphonate. *Surf Interface Anal.* 2017; 49(3):197-204.
3. Kalliola A, Vehmas T, Liitiä T. LigniOx lignins - High performance concrete plasticizers and versatile dispersants. *Proceedings 8th Nord Wood Biorefinery Conf.* 2018:117-121.
4. Stübbe A, Kleinhenz H, Leimann J, Karl A. Aqueous carbon black dispersions. 2001, US6171382B1
5. Kalliola A, Liitiä T, Tamminen T, Vehmas T. Alkali-O2 oxidized lignin as dispersant. 2016, WO2017077198A1, 2016
6. Kalliola A, Liitiä T, Tamminen T, Vehmas T. Use of oxidized lignin as a dispersant. 2013, US9676667B2.
7. Kalliola A, Vehmas T, Liitiä T, Tamminen T. Alkali-O2 oxidized lignin - A bio-based concrete plasticizer. *Ind Crops Prod.* 2015; 74:150-157.
8. LigniOx. <https://ligniox.eu/>. Accessed April 9, 2020.
9. Smith T. A review of carbon black pigments. *Pigment Resin Technol.* 1983; 12(4):14-16.
10. Barrie CL, Griffiths PC, Abbott RJ, Grillo I, Kudryashov E, Smyth C. Rheology of aqueous carbon black dispersions. *J Colloid Interface Sci.* 2004; 272(1):210-217.
11. Nsib F, Ayed N, Chevalier Y. Selection of dispersants for the dispersion of carbon black in organic medium. *Prog Org Coatings.* 2006; 55(4):303-310.
12. Lyklema J. *Fundamentals of Interface and Colloid Science.* Volumes 1. Academic Press, 1993.

la dispersione più stabile conteneva LigniOx- KL; non è stata osservata variazione della viscosità o della dimensione della particella dopo uno stoccaggio di due settimane. Per contro, la dispersione con PAA ha dato un valore zeta assoluto minimo con incremento della viscosità (Fig. 2a) e granulometria media (Fig. 2b), dopo lo stoccaggio. In base a tutti questi risultati, si può concludere che tutte le lignine LigniOx prese in esame, con dosaggio del 15% in peso mostrano una funzionalità disperdente molto buona della variante CB studiata (P200-Z di Penta Carbon). Questi nuovi disperdenti superano i campioni in commercio, LS e PAA, venduti specificatamente per la dispersione dei CB. Oltretutto, le dispersioni CB con le lignine LigniOx hanno dimostrato una stabilità ottimale a temperatura ambiente o superiore dopo lo stoccaggio di due settimane.

CONCLUSIONI

LigniOx è un processo di ossidazione semplice ed economico, utile a valorizzare differenti tipologie di lignine d'uso industriale per disperdenti di alta prestazione. I risultati ottenuti dalle misure della viscosità, granulometria e potenziale zeta hanno dimostrato che tutte le lignine LigniOx (idrolisi, kraft ed organosolv) sono efficienti disperdenti per carbon black speciali in acqua.

La funzionalità disperdente dei nuovi disperdenti lignina ha superato i prodotti a base di acido poliacrilico e ligninsulfonati. Le lignine offrono alte prestazioni anche nella dispersione di cemento, TiO_2 e $CaCO_3$. Il prossimo passo dopo lo studio a prova tecnologica consisterà nell'analisi dei disperdenti LigniOx nelle applicazioni reali d'uso finale con le società coinvolte.

COLLABORATORI CHIAVE

Lo studio è stato compiuto nell'ambito del progetto LigniOx, che è coordinato da VTT e ha ricevuto finanziamenti da Bio-Based Industries Joint Undertaking del programma Ricerca e Innovazione Horizon 2020 dell'Unione Europea, con concessione No.745246. I partner del progetto sono Andritz, Fortum, il gruppo Metsä, St1, CIMV, Vito, il gruppo Vertech e Dow. Il progetto mira alla commercializzazione sia della tecnologia dell'ossidazione LigniOx che dei plastificanti del calcestruzzo come primi prodotti. Il progetto LigniOx dimostra l'ossidazione e la prestazione del prodotto finale nelle condizioni operative, e opera in stretta collaborazione con i partner del progetto. E' già stata eseguito il collaudo dell'ossidazione della lignina nel reattore mobile pilota nelle cartiere e bioraffinerie. Il progetto crea nuove opportunità di business per le bioraffinerie della cellulosa del legno, ai fornitori di nuove tecnologie e all'industria chimica.