

Kristályos nanocellulóz – Egy ígéretes új nanoanyag

A kristályos nanocellulóz előállítása, jellemzése és felhasználása

Csiszár Emília és Nagy Sebestyén

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

e-mail: ecsiszar@mail.bme.hu

Kulcsszavak/Keywords: nanokristályos cellulóz, részecskeméret, hozam, kisfrekvenciás ultrahang, film, pamut, szilárdsági jellemzők
cellulose nanocrystals, particle size, yield, low-frequency ultrasound, film, cotton, tensile properties

Összefoglalás:

Cellulóz nanokristályokat (CNC-ket) vontunk ki fehéritett pamutszövetből kénsavas hidrolízissel. A hidrolízist követően a cellulóz nanokristályok vizes szuszpenzióját ultrahangos kezelésnek vetettük alá bemelegítéssel ultrahangos készülékkel, 60% amplitúdóval, 20kHz frekvenciával, 0–10 percig. Az eredmények igazolták, hogy az ultrahangos kezelés megbontja az aggregált CNC-ket, hatással van a részecskeméretekre és a CNC szuszpenzió tulajdonságaira és befolyásolja a belőlük készült filmek átlátszóságát és szakítószilárdságát.

Summary:

Cellulose nanocrystals (CNCs) were extracted from bleached cotton by sulphuric acid hydrolysis. After hydrolysis, the aqueous suspensions of cellulose nanocrystals were sonicated with a horn type reactor, at 60% amplitude and 20 kHz, for 0–10 min. Results proved that sonication disintegrates the aggregates of CNCs, affects the particle size and the properties of the NCC suspensions, and influences of the characteristics of films cast subsequently from the sonicated suspensions.

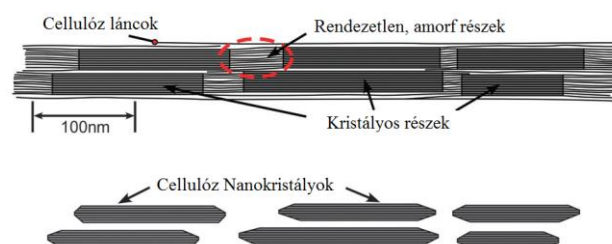
1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedekben jelentős változások játszódtak le a lignocellulóz alapú növényi nyersanyagok felhasználó iparágakban. A hagyományos felhasználási területek (textilipar, papíripar) szűkülése egyrészt jelentős biomassza felesleg képződését eredményezte, másrészt a meglévő ipari kapacitások kihasználatlanok lettek, ami gyárak százainak bezárását, valamint a munkanélküliség növekedését hozta magával. Elsősorban ezek a változások indítják napjainkban a lignocellulóz alapú nyersanyagok felhasználási körének bővítését célzó kutatásokat. Az egyik legfontosabb kutatási területen a lignocellulózokat alkotó szerkezeti polimerek (cellulóz, hemicellulóz, lignin) kis anyagmennyiségeinek felhasználásával hoznak létre új tulajdonságú és nagy hozzáadott értékű termékeket, amiket aztán leggyakrabban például a gyógyászatban, az analitikában, az elektronikai és az élelmiszeriparban alkalmaznak. A lignocellulózok polimer alkotóinak kinyerése fizikai, kémiai és biológiai módszerek alkalmazásával lehetséges.

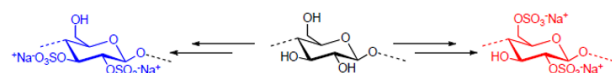
A lignocellulózok legfontosabb alkotója a cellulóz, a Földön a legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló megújuló szerves anyag. Évente kb. $7,5 \cdot 10^{10}$ tonna keletkezik (Habibi, 2010). A fás növények anyagának 40–50 %-a, a hancsrostoknak 60–85 %-a, a pamutnak pedig több mint 90 %-a cellulóz. Kémiai alapanyagként kb. 150 éve használják (Rusznák, 1988).

2. Kristályos nanocellulóz

A cellulóz β -D-glükopiranoz egységekből felépülő lineáris makromolekula. A cellulózláncok intermole-



1. ábra. A cellulóz nanokristályok kinyerése a cellulóz kevésbé rendezett részeinek savas hidrolízisével (Akhlaghi, 2013)



2. ábra. A cellulóz nanokristály felületén lévő cellulóz molekula egy glükóz egységén a szulfát-észter-csoportok kialakulása a kénsavas hidrolízis során (Dufresne, 2012)

kuláris hidrogén-kötések kialakulása révén aggregálódnak és az aggregáció fibrillás szerkezetet hoz létre. A fibrillák hosszútávú szerveződése kristályos struktúrák képződéséhez vezet. A fibrillák átmérője 2 nm-től 20 nm-ig terjedhet, hosszuk pedig több tíz mikron is lehet. Szilárdságuk 10 GPa nagyságrendű (Eichhorn, 2010). A kristályosság nem teljes, a cellulózforrástól függően kb. 50–90 %. A cellulózzal foglalkozó kutatások egyik ígéretes területe ezeknek a kristályos egységeknek a kinyerését célozza, és az így előállított ún. kristályos nanocellulóz (CNC) lehetséges felhasználási területeit keresi.

A kristályos nanocellulóz a növényi biomasszából leginkább a cellulóz savas kezelésével nyerhető ki. A savas hidrolízis során a cellulóz kevésbé rendezett amorf részei elbomlanak, míg a kristályos egységek nanoméretű, pálcika alakú részecskék formájában visszamaradnak (1. ábra). A hidrolízis után ultrahangos kezeléssel segítik az egyedi kristályok szabadbá válását. A leggyakrabban alkalmazott kénsavas hidrolízis negatív töltésű szulfát-észter-csoportok ($-\text{OSO}_3^-$) kialakulását eredményezi a cellulóz vizskerek felületén (2. ábra), amelyek jelenléte egy, a nanokristályokat borító negatív elektrosztatikus réteg képződését idézi elő, aminek köszönhetően a folyamat végén a nanokristályok stabil vizes szuszpenziója nyerhető ki (Dufresne, 2012).

Az így nyert kristályos nanocellulóz néhány nm átmérőjű és körülbelül 100 nm hosszúságú tűkristályokból áll, és egyedülálló módon ötvözi a cellulóz tulajdonságokat a nanoméretű anyagok különleges jellegze-

tességeivel (Hamad, 2010). A nanokristályok mechanikai tulajdonságai az elterjedten alkalmazott műszaki anyagokhoz viszonyítva kiválóak, nagy a fajlagos felületük és az alaki tényezőjük. További előnyük, hogy a természetben hatalmas mennyiségben előforduló és megújuló növényi biomasszából állíthatók elő. A nanokristályos cellulóz a jövő fontos ipari bioanyaga lehet (Trache, 2017).

3. A kutatómunka célja

Ebben a közleményben egy nemrég indult kutatás néhány eredményét mutatjuk be (Csiszár, 2016). A kutatómunka célja: 1) nanokristályos cellulóz előállítása fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel; 2) a nanokristályok és azok vizes szuszpenziójának széleskörű jellemzése; 3) filmek öntése a nanocellulóz szuszpenziókból és tulajdonságaik jellemzése; 4) a nanokristályos cellulóz kinyerése után alkalmazott kisfrekvenciás ultrahangos kezelés hatásának tisztázása a cellulóz nanokristályok, a CNC vizes szuszpenziók, valamint a CNC filmek tulajdonságaira.

4. Kísérleti módszerek

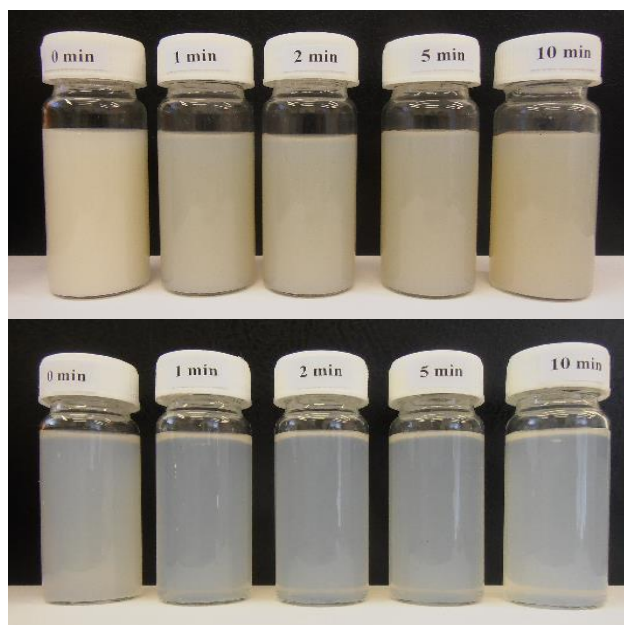
Fehérített pamutszövetből indultunk ki (vászonkötés, 157 g/m², Pannon-Flax Textil Kft. Győr), amelyet Retsch MM400 típusú golyós malomban megőröltünk. A pamutpor hidrolízisét 64 %-os kénsav oldatban 45 °C-on 25 percig végeztük. Ezt követően a szuszpenziót többször mostuk és a mosási lépések között centrifugálást alkalmaztunk (Hermle Z326K típusú hűthető centrifuga, 13 000/min, 5 °C, 10 perc). Az így kapott szuszpenziót 5 napig csapvízzel szemben dializáltuk. A dialízist követően a semleges CNC szuszpenziót öt egyenlő részre osztottuk, majd mindegyiket különböző ideig (0, 1, 2, 5 és 10 percig) Sonics VCX-500 bemezőlőszondás ultrahangos készülékkel ultrahanggal kezeltük (60 %-os amplitúdó, 20 kHz). A hozamot – a szuszpenzió szárazanyag tartalmának a meghatározásával – a kiindulási pamutpor tömegére vonatkoztatva adtuk meg.

A CNC szuszpenziók zéta-potenciálját Zetapals Zeta Potential Analyser típusú készülékkel határoztuk meg. A szuszpenziók átlátszóságát a Haze-indexszel jellemeztük. Minél nagyobb a Haze-index, annál opálósabb a minta. A mérésekhez HunterLab Color Quest XE típusú színmérő berendezést használtunk. A Haze-index a definíció szerint a következő (Wang, 2001):

$$\text{Haze-index} = \frac{2 - 90^\circ \text{ között szórt fény intenzitása}}{\text{a teljes átmennő fény intenzitása}} \times 100$$

A nanocellulóz kristályok részecskeméretét Horiba Partica LA-950V2 lézerdiffrakciós részecskeméret analízátor segítségével, vizes közegben határoztuk meg. A készülék a lézer fényszórás elvén működik. Mivel a készülék által alkalmazott modell gömbszimmetrikus részecskéket feltételez, ezért ezzel a módszerrel csak közelíthető a cellulóz nanokristályok mérete. Az egyedi kristályok pontos méretét Morgagni 268D transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) készített, 40 000-szeres nagyítású képek számítógépes elemzésével határoztuk meg, az Image Pro Plus 6 program segítségével. Legalább 150 db cellulóz vizsker analízise során nyert adatok átlagából számítottuk ki a hossz és átmérő értékeit.

A különböző ideig ultrahangozott CNC szuszpenziókból kb. 50 µm vastag filmeket készítettünk öntéssel és párologtatással, 20 % glicerint (lágyító) hozzáadásá-



3. ábra. Fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel előállított kristályos nanocellulóz szuszpenziók.

A hidrolízist követő ultrahangos kezelés (20 kHz, 60 %) időtartamának a hatása a szuszpenziók homályosságára. (Száranyag tartalom: felül 3,4 %, alul 0,5 %. Ultrahang kezelés időtartama: 0, 1, 2, 5 és 10 perc.)

val. A filmek átlátszóságát a Haze-indexszel jellemeztük. A filmek szakítószilárdságát és szakadási nyúlását Instron 5566 univerzális szakítóberendezésen mértük. A vizsgálatok megkezdése előtt a filmeket 65 %-os páratérben legalább 24 óráig kondicionáltuk.

5. Eredmények

5.1. A CNC szuszpenziók jellemzése

Fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel jó hozammal (kb. 40 %) előállítható nanokristályos cellulóz. A vizes szuszpenzió zéta potenciálja erősen negatív (kb. -35 mV), ami stabil szuszpenzióra utal. Az elefántcsont színű, homogén, tejszerű szuszpenziók átlátszósága az ultrahangos kezelés időtartamának a növelésével nő (3. ábra), amit a Haze-index jelentős csökkenése is bizonyít (I. táblázat). Az átlátszóság növekedése a részecskeméret csökkenésével magyarázható.

A lézerdiffrakciós módszerrel meghatározott részecskeméret adatok azt bizonyítják, hogy valamennyi szuszpenzióban mikrométerű részecskék detektálhatók (I. táblázat). A mikrométeres tartományba eső részecskeméret magyarázata az, hogy a szuszpenzióban a nanokristályok laza aggregátumai is jelen vannak és az alkalmazott PSA módszer ezeket a mikrométerű aggregátumokat is detektálja, és nemcsak a primer nanorészecskéket.

Nyilvánvaló tehát, hogy a kisfrekvenciás ultrahangos kezelés jelentős hatással van a részecskeméretre. Kisfrekvenciás ultrahang alkalmazásakor a folyadékban mikrométerű kavitációs buborékok képződnek. A buborékok a szilárd-folyadék fázishatáron összeroppannak, folyadékkal töltődnek fel, és a szilárd felszínre irányuló nagy sebességű mikroáramlást (kb. 110 m/s) idéznek elő (Vajnhandl 2005). A folyadéksugár elősegíti a nanokristályos cellulóz vizes szuszpenziójában a nanorészecskék elválasztását és hozzájárul a nanorészecskék aggregátumainak a megbontásához is. Az ultrahangos kezelés időtartamának a növelésével az át-

lagos részecskeméret folyamatosan csökken, a vizsgált időintervallumban 14,7 μm -ról 2,2 μm -re (I. táblázat).

I. táblázat.

A Haze-index és a részecskeméret alakulása a nanokristályos cellulóz szuszpenziók ultrahang kezelése során, az ultrahangos kezelés 20 kHz, 60 % amplitúdó) időtartamának függvényében.

A nanocellulóz filmek Haze-indexe

	Ultrahangos kezelés időtartama (perc)				
	0	1	2	5	10
Haze-index – szuszpenzió (%) ^a	98,4 \pm 1,2	75,3 \pm 0,8	69,1 \pm 0,8	60,5 \pm 0,7	52,8 \pm 0,5
Részecskeméret (D_{v50}) ^b (μm)	14,7	4,3	3,1	2,7	2,2
Haze-index – film (%)	73,3 \pm 0,1	28,9 \pm 1,5	26,6 \pm 1,6	26,2 \pm 1,6	22,2 \pm 0,7

^a 0,5 %-os szuszpenzió

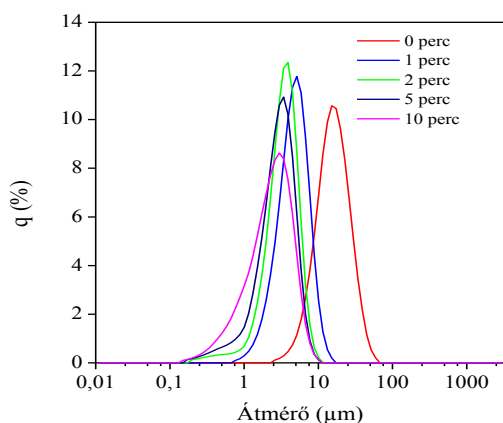
^b 3,4 %-os szuszpenzió; lézerdiffrakciós részecskeméret analízis; a szuszpenzió részecskéinek 50 %-a az adott méretnél kisebb átmérőjű.

Az aggregátumok mellett megjelennek a kisméretű részecskék a szuszpenzióban. A kezdetben szimmetrikus eloszlásgörbék (4. ábra, 0 perc, 1 perc) alakja megváltozik, és a kis mérettartomány felé elnyúló görbék jellemzik már a részecskeméret eloszlást, és egyben jelezik az ultrahang dezintegráló hatását (4. ábra, 2 perc, 5 perc, 10 perc).

A részecskeméret adatok alapján megállapítható, hogy a lézerdiffrakciós részecskeméret analízis eredményei csak összehasonlításra alkalmasak és az egyedi nanokristályok méretére nem adnak felvilágosítást. Anizotróp minták esetén (mint például a tű alakú cellulóz nanokristályok, lásd később) ez nem is várható el a módszertől. A cellulóz nanorészecskék alakjának és méretének pontos meghatározása transzmissziós elektronmikroszkópiával lehetséges.

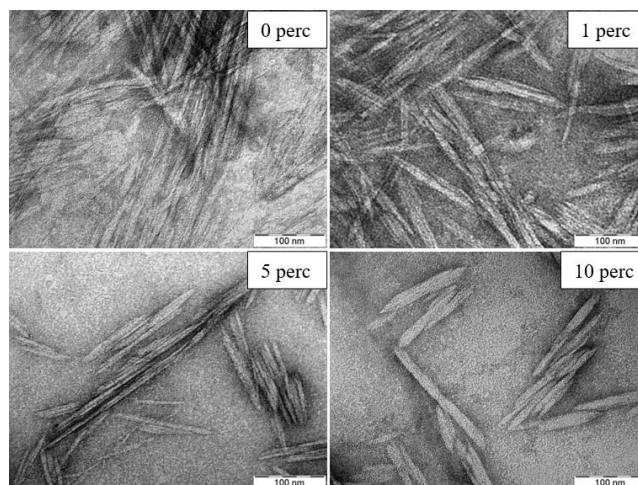
5.2. A cellulóz nanokristályok méretének meghatározása

Transzmissziós elektronmikroszkópiával a cellulóz



4. ábra. Fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel kinyert kristályos nanocellulóz szuszpenziók lézerdiffrakciós részecskeméret analízise.

A részecskeméret eloszlás alakulása az ultrahangos kezelés (20 kHz; 60 % amplitúdó) időtartamának a függvényében.



5. ábra. Különböző ideig (0, 1, 5 és 10 perc) ultrahanggal (20 kHz; 60 %) kezelt kristályos nanocellulóz szuszpenziókból származó nanokristályok 40 000-szeres nagyítású TEM felvételei

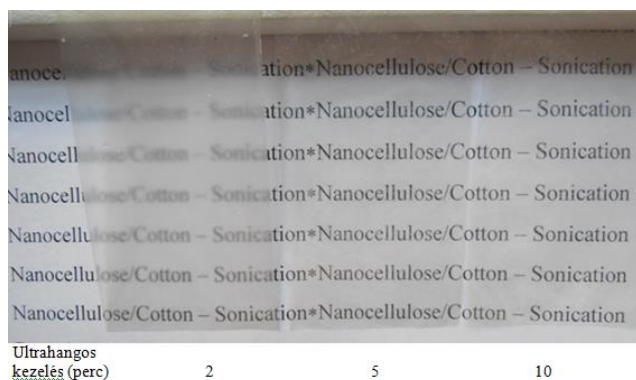
nanokristályok alakja láthatóvá válik, mérete pedig pontosabban meghatározható, mint a korábban alkalmazott lézerdiffrakciós módszerrel. A TEM felvételek (5. ábra) bizonyítják, hogy kénsavas hidrolízissel tű alakú cellulóz nanokristályok nyerhetők ki a pamutcellulózból. Az is megállapítható, hogy a nem ultrahangozott és a csupán 1 percre ultrahangozott szuszpenziókban a nanokristályok nagyméretű aggregátumai vannak jelen. A nanokristályok egymással párhuzamosan rendeződnek, majd az így képződő egységek kölcsönhatásával alakulnak ki a mikroméretű aggregátumok. Öt perces, vagy annál hosszabb ultrahangozást követően is megfigyelhetők a CNC-k aggregátumai a felvételeken, de az aggregáció mértéke lényegesen kisebb, mint például a nem ultrahangozott minta esetén. Tíz perces ultrahangozást követően egyes felvételeken már a nanokristályok degradációja is megfigyelhető (Csizsár, 2016).

A TEM felvételek analízise lehetővé teszi az egyedi nanokristályok méretének a meghatározását. Az ultrahanggal nem kezelt, vagy csak rövid ideig kezelt szuszpenziók TEM felvételén az erős aggregáció miatt az egyedi nanokristályok kontúrjai nehezen kivehetők, így méretük nem határozható meg. Az 5 és a 10 percre ultrahangozott szuszpenziók nanokristályainak mérete azonban már mérhető. Ennek megfelelően az 5 percre kezelt minta kristályainak átlagos hossza 178 ± 65 nm, szélessége pedig 21 ± 6 nm. A 10 percre kezelt minta esetén ezek az értékek rendre 118 ± 45 , illetve 13 ± 3 nm. Hosszú ultrahangozás esetén az aggregátumok bontásával egyidejűleg a nanokristályok is degradálódnak.

5.3. A CNC filmek tulajdonságainak jellemzése

A szuszpenziókból átlátszó és szintelen filmek készíthetők öntéssel és párologtatással. A 6. ábrán bemutatott fotók egyértelműen bizonyítják, hogy a filmek opálösszege (átlátszósága) nagymértékben függ a nanocellulóz szuszpenzió ultrahangozásának az időtartamától. Míg a 2 percre ultrahangozott szuszpenzióból öntött film opálösszege jellemző Haze-index 73,3 %, addig a 10 perces ultrahangozás után tiszta, átlátszó és 22,2 %-os Haze-index-szel jellemezhető film nyerhető (I. táblázat). Már rövid, 1 perces ultrahangozás is jelentősen csökkenti a filmek Haze-indexét.

A 7. ábrán a különböző ideig ultrahangozott szuszpenziókból készült filmek jellemző feszültség-megnyúlás



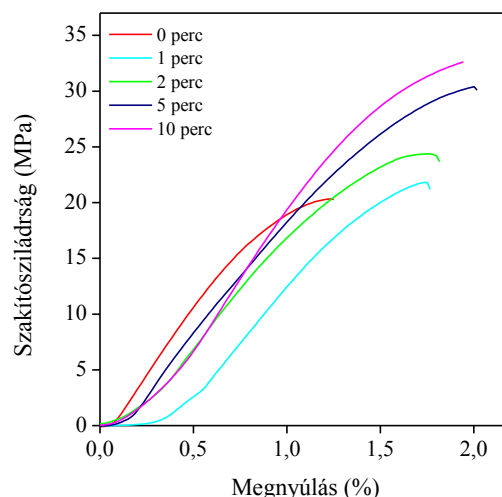
6. ábra. Különböző ideig (2, 5 és 10 perc) ultrahanggal (20 kHz; 60 %) kezelt kristályos nanocellulóz szuszpenziókból öntött filmek fotói.

görbéi láthatók. Megállapítható, hogy a CNC filmeknek kiváló a szakítószilárdsága, kicsi a nyúlása, és a mért szakítószilárdság értékeket a CNC szuszpenzió ultrahangos kezelése jelentősen befolyásolja. Az ábra azt is bizonyítja, hogy a szakítószilárdság jelentősen megnő az ultrahangozási idő növelésével. Legkisebb szakítószilárdsága a nem ultrahangozott szuszpenzióból öntött filmnek van (20,9 MPa), ami egyértelműen a szuszpenzió inhomogenitására, nagy aggregátumok jelenlétére vezethető vissza. Legnagyobb szakítószilárdságot (32,9 MPa) a 10 perces ultrahangozás után kapott film esetén mértünk. Az ultrahanggal kezelt szuszpenziókból készült filmek tehát jóval erősebbek, mint az ultrahanggal nem kezelt szuszpenzióból készültek.

6. Összefoglalás

Kutatómunkánkban kristályos nanocellulózt extraháltunk fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel, és vizsgáltuk a nanokristályok, a nanocellulóz szuszpenziók, valamint a belőlük készített filmek tulajdonságait. A nanokristályokat egy több lépésből álló folyamatban kb. 40 %-os hozammal állítottuk elő. A vizes szuszpenzió stabil, zéta potenciálja kb. -35 mV. A szuszpenzióban mikroméretű részecskék detektálhatók, ami a nanoviszkerek nagyfokú aggregációjára utal. Az aggregáció kisfrekvenciás ultrahangos kezeléssel jelentősen csökkenthető. TEM felvételek bizonyítják, hogy a szuszpenzió tű alakú részecskékből áll, amelyek hossza 178 ± 65 nm, szélessége pedig 21 ± 6 nm. Az ultrahangozás időtartamának növelése az egyedi részecskék méretének a jelentős csökkenését eredményezi. Az ultrahangozás a szuszpenziók és a belőlük készült filmek opálosságát (átlátszóságát) is befolyásolja, és hat a filmek szakítószilárdságára is. A cellulóz nanokristályokból kiváló szilárdságú, átlátszó és szintelen filmek állíthatók elő.

A kristályos nanocellulóz egy ígéretes új nananyag, amelyet intenzíven kutatnak az egész világon, és várható, hogy a közeljövőben számos területen alkalmazhatóak majd magas hozzáadott értékű termékek előállítására.



7. ábra: Különböző ideig (0, 1, 2, 5 és 10 perc) ultrahanggal (20 kHz; 60 %) kezelt kristályos nanocellulóz szuszpenziókból öntött filmek jellemző feszültség-megnyúlás görbéi

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik a kutatási témán dolgozó valamennyi hallgató, valamint Erdőné Fazekas Ildikó és Bende Ramóna technikusok munkáját.

Felhasznált irodalom

- Akhlaghi, S.P., Peng, B., Yao, Z., Tam, K.C. (2013) Sustainable nanomaterials derived from polysaccharides and amphiphilic compounds. *Soft Matter*, 33, 7905-7918
- Csiszár, E., Kalic, P., Köböl, Á., Ferreira, P.E. (2016) The effect of low frequency ultrasound on the production and properties of nanocrystalline cellulose suspensions and films. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31, 473-480
- Dufresne, A. (2012) *Nanocellulose. From Nature to High Performance Tailored Materials*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH.
- Eichhorn, S.J. (2010) Cellulose nanowhiskers: promising new material for advanced applications. *Soft Matter*, 7, 303-315
- Habibi, Y., Lucia, L.A., Rojas, O.J. (2010) Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500
- Hamad, W.Y., Hu, T.Q. (2010) Structure-process-yield interrelations in nanocrystalline cellulose extraction. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 88, 392-402
- Rusznák, I. (1988) *Textilkémia I, II.* Tankönyvkiadó, Budapest
- Trache, D., Hazwan Hussin, M., Mohamad Haafiz, M.K., Kumar Thakur, V. (2017) Recent progress in cellulose nanocrystals: source and production. *Nanoscale*, 9, 1763-1786
- Vajnhandl, S., Le Marechal, A.M. (2005) Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes. *Dyes and Pigments*, 65, 89-101
- Wang, L., Kamal, M.R., Rey, A.D. (2001) Light transmission and haze of polyethylene blown thin films. *Polymer Engineering and Science*, 41, 358-372