

Cellulóz nanokristályok jellemzése és felhasználása átlátszó filmek előállítására

A cellulózforrás és az adalékanyagok hatása a filmtulajdonságokra

Nagy Sebestyén, Csiszár Emília

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék,
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium
1111 Budapest, Műegyetem rkp.
ecsiszar@mail.bme.hu

Kulcsszavak/Keywords: Cellulóz nanokristályok, Hozam, Részecskeméret, CNC filmek, Morfológia, Optikai tulajdonságok, Mechanikai tulajdonságok
Cellulose nanocrystals, Yield, Particle size, CNC films, Morphology, Optical properties, Mechanical properties

Összefoglalás

Cellulóz nanokristályokat (CNC-ket) vontunk ki fehéritett pamutból és lenből kénsavas hidrolízissel. Jellemeztük a nanokristályokat és azok vizes szuszpenzióját, majd a CNC szuszpenziókat felhasználtuk vékony filmek előállítására. Vizsgáltuk a filmek tulajdonságait a cellulózforrás és a hozzáadott lágyító típusa (glicerín, szorbit) és koncentrációja (0-25 %) függvényében. Megállapítottuk, hogy a cellulózforrás nemcsak a CNC hozamot, a nanokristályok méretét és aggregációs hajlamát befolyásolja, hanem hat a CNC filmek morfológiájára, homályosságára és UV abszorpciójára is. A lágyító típusától függően változik a filmek homályossága és szakitószilárdsága.

Summary

Cellulose nanocrystals (CNCs) were released from bleached cotton and linen by sulphuric acid hydrolysis and then the cellulose nanocrystals and their suspensions were analysed. Subsequently, a series of films were cast from the CNC suspensions with sorbitol and glycerol plasticizers in a wide range of concentrations. The results proved that the source of cellulose has significant effect not only on the yield, size and aggregation ability of cellulose nanocrystals, but also on the morphology, haziness and UV absorption of the CNC films. The type of plasticizer determines mainly the haziness and tensile strength of CNC films.

1. Bevezetés

A cellulóz az egyik legfontosabb természetes polimer és a Földön a legnagyobb mennyiségben rendelkezésre álló, megújuló szerves anyag. Cellulóz alkotja a növények sejtfalát, és a növényi eredetű szálanyagok fő szerkezeti polimerje is a cellulóz, ami a pamutszál tömegének kb. 90 %-a, a lenrostnak pedig kb. 70 %-a. Kémiai szerkezetét tekintve lineáris homopolimer, amelyben a D-glükóz egységek $\beta(1\rightarrow4)$ glikozidos kötással kapcsolódnak egymáshoz. A lineáris, szalag-szerű makromolekulák hidrogén-kötés révén cellulóz síkakká rendeződnek, majd ezek egymásra rakódása fibrillás szerkezetet eredményez. A savas vagy enzímatalizált hidrolízis a glikozidos kötés bontását eredményezi, aminek révén a cellulóz glükózra bontható. Kontrollált savas hidrolízissel viszont a cellulóz nanokristályokká vagy nanofibrillákká hasítható (Klemm, 2011).

Jelenleg a cellulózzal foglalkozó kutatások egyik legígéretesebb területe a cellulóz nanokristályok (CNC) kinyerése, valamint alkalmazási lehetőségeinek a felderítése. A nanokristályos cellulózt gyakran pamutból vagy lenből extrahálják (Dong, 1998). Az utóbbi időben publikált cikkek jelentős hányada tárgyalja a CNC vizes

szuszpenziójának a tulajdonságait és a szuszpenzióból öntéssel készített filmek jellemzőit (Habibi, 2010; Beck, 2011). A CNC-filmek merevek és törékenyek, ezért gyakran poli-hidroxi vegyületek hozzáadásával javítják a kezelhetőségüket. Sokszor alkalmaznak szorbitot és glicerint, amelyek például a termoplasztikus keményítő filmeknél is hatékonyan bizonyultak a filmtulajdonságok javításában (Mathew, 2002). A lágyító hatást, vagy a szerkezetet és deformációt befolyásoló paramétereket tekintve még számos megválaszolatlan kérdés van a CNC-filmek esetén.

Ebben a kutatómunkában fehéritett pamutból és lenből állítottunk elő CNC-t és vizsgáltuk a nanokristályok és azok vizes szuszpenziójának a tulajdonságait, valamint a szorbit és glicerín hatását a CNC-szuszenziókból öntött filmek tulajdonságaira.

2. A cellulóz nanokristályok vizes szuszpenziójának jellemzői

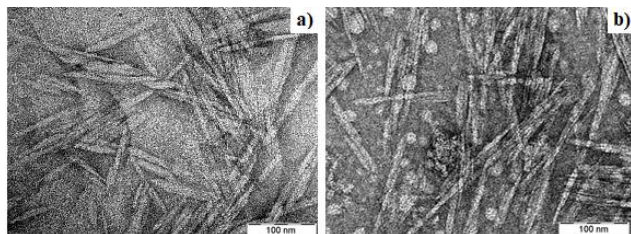
Fehéritett pamutból és lenből kénsavas hidrolízissel cellulóz nanokristályokat nyertünk ki (továbbiakban: pamut-CNC és len-CNC) a korábban már ismertetett módon (Csiszár, 2017a). A CNC hozama a pamutból 42 ± 6 %, a lenből pedig 34 ± 2 %. A különbség a fehéritett pamut és len eltérő cellulóz-tartalmával magyarázható. A részecske méretet lézerdiffrakciós módszerrel (LD-PSA) vizsgálva megállapítható, hogy a szuszpenziót mikroméretű részecskék alkotják (I. táblázat), amelyek a pamut-CNC esetén átlagosan $2,5 \mu\text{m}$, a len-CNC-nél pedig $10 \mu\text{m}$ nagyságúak.

I. táblázat: Fehéritett pamutból és lenből származó cellulóz nanokristályok részecskemérete lézer diffrakcióval (LD-PSA) és transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) meghatározva.

| Cellulóz forrás | Részecskeméret | | | |
|-----------------|--------------------------|--------------|-------------|-------------------|
| | LD-PSA (μm) | Hossz (nm) | Átmérő (nm) | Alaki tényező (-) |
| Pamut | 2,5 | $68,5 \pm 5$ | 8 ± 0 | 9 |
| Len | 10,9 | $57,5 \pm 5$ | 6 ± 0 | 10 |

A szuszpenziók transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) vizsgálata azt bizonyítja, hogy a mikroméretű részecskék valójában tú alakú nanokristályok aggregátumai (1. ábra). A TEM felvételek elemzése a nanokristályok méretére is felvilágosítást ad. Több mint 100 egyedi

nanokristály hossz és átmérő értékét képanalízis segítségével meghatározva megállapítható, hogy a pamutból nyert CNC hosszabb (kb. 68 nm) és szélesebb (kb. 8 nm), mint a len-CNC. Ugyanakkor a len-CNC alaki tényezője (hossz/átmérő arány) nagyobb (10). A részecskeméret analízis és a TEM felvételek bizonyítják, hogy a len-CNC aggregációs hajlama nagyobb, mint a pamut-CNC-jé.



1. ábra: Fehértített pamutból (a) és lenből (b) nyert cellulóz nanokristályok TEM felvétele (M 40000×).

A nanorészecskék aggregációjának mértéke a szuszpenzió homályosságával (haze index) jellemezhető (II. táblázat). Az előzőekkel összhangban, nagyobb a len-CNC szuszpenzió homályossága (kb. 27 %), mint a pamut-CNC szuszpenzióé (kb. 13 %), ami szintén a len-CNC fokozott aggregációs hajlamát bizonyítja. A homályosság az idő függvényében, a vizsgált 0-2 órás időintervallumban, nem változik számottevően, ami stabil szuszpenzió létrejöttére utal.

II. táblázat: Fehértített pamutból és lenből származó CNC-szuszpensiók homályossága, zeta potenciálja és kén-tartalma.

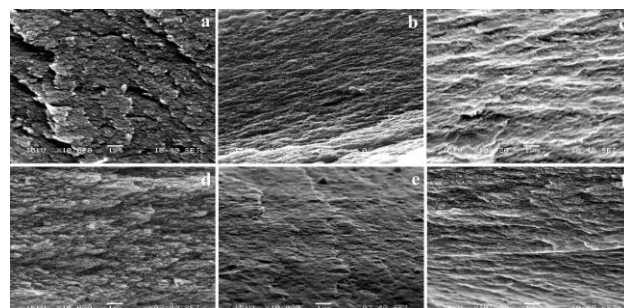
| Cellulózforrás | Homályosság | | | Zeta potenciál (mV) | Kén tartalom (%) |
|----------------|-------------|------|------|---------------------|------------------|
| | 0 h | 1 h | 2 h | | |
| Pamut | 12,7 | 12,5 | 12,6 | -30 ± 1 | 0,64 |
| Len | 26,8 | 26,6 | 26,7 | -31 ± 1 | 0,52 |

A stabilitást a kénsavas hidrolízis során a felületen kialakuló negatív töltésű szulfát-észter csoportok biztosítják (Dufresne, 2012). A szuszpenziók nagy negatív zeta-potenciál értéke (kb. -30 mV) összhangban van nanorészecskék állandó felületi töltésével és a szakirodalmi adatokkal is (Bardet, 2015). A különböző forrásból származó nanorészecskék kén tartalma – ICP-OES módszerrel meghatározva – kismértékben különbözik, és a mért értékek alapján a len-CNC-n a felületi szulfát-észter csoportok mennyisége kisebb, mint a pamut-CNC-n (0,52 % és 0,64 %) (II. táblázat). Ez magyarázhatja a len-CNC részecskék fokozott aggregációját a vizes szuszpenzióban.

3. Cellulóz nanokristály filmek

A nanokristályok vizes szuszpenziójából – szorbit, illetve glicerinnel hozzáadásával – készített kb. 50 µm vastag átlátszó filmek szobahőmérsékleten kb. 48 óra alatt megszáradnak. Vizsgáltuk a cellulózforrás és a lágyító típusának hatását a filmek morfológiájára. A kriogén töréssel készített filmfelületek pásztázó elektronmikroszkópiás

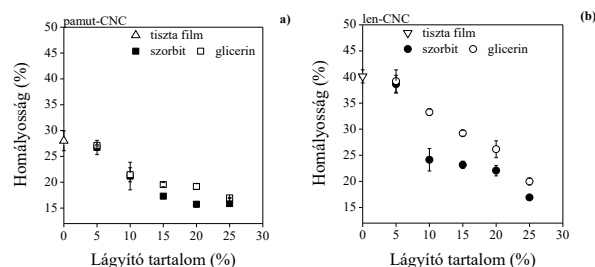
(SEM) felvételein (2. ábra) látható, hogy a lágyító nélkül készült filmek törési felülete durva (2.a,d ábra), megfigyelhetők az egyedi nanokristályok, továbbá a nanokristályok által létrehozott rendezett szerkezet. A lágyító – elsősorban a glicerinnel (2.c-f ábra) – mátrixként körülvéve a nanokristályokat, jelentősen megváltoztatva ezáltal a film morfológiáját.



2. ábra: Pamut-CNC (a,b,c) és len-CNC (d,e,f) filmek tört felületéről készült SEM felvételek. A filmek 20 % szorbit (b,e), illetve glicerinnel (c,f) hozzáadásával készültek (M 10000×).

Az aggregátumok képzésére fokozottan hajlamos len-CNC-ből készült filmek szerkezete kevésbé homogén, mint a pamut-CNC filmeké, és ennek következtében a len-CNC filmek porozitása nagyobb, sűrűsége pedig kisebb, mint a pamut-CNC filmeké (3. táblázat). Ugyancsak az aggregációra vezethető vissza, hogy a len-CNC filmek átlátszósága (transzmittancia) kismértékben elmarad a pamut filmek átlátszóságától, homályossága pedig lényegesen nagyobb. A lágyító tartalom (0, 5, 10, 15, 20 és 25 %) függvényében vizsgálva a homályosságot – mindkét cellulózforrás és lágyító esetén – megállapítható, hogy jelentős az eltérés a lágyítót nem tartalmazó filmek homályosságában a cellulózforrástól függően (3. ábra). A pamut-CNC és len-CNC film esetén a mért kb. 27 %-os illetve 40 %-os homályosság értékek egyértelműen bizonyítják a mikroméretű aggregátumok jelenlétét a len-CNC filmekben. A lágyító segíti az aggregátumok egyedi nanokristályokká bontását, és ezáltal csökkenti a filmek homályosságát. A növekvő lágyító tartalom tehát csökkenő homályosság értékeket eredményez. A lágyító tartalmat 0-ról 25 %-ra emelve a pamut-CNC filmek esetén kb. 27 %-ról 17 %-ra, len-CNC esetén kb. 40 %-ról 20 %-ra csökken a homályosság. Az is megfigyelhető, hogy a glicerines filmek homályosabbak, mint a szorbitosak, a különbség a len-CNC filmeknél jelentősebb és akár 9 % is lehet (3.b ábra).

A pamut-CNC filmek kristályossága (röntgendiffrakció alapján számolva) nagyobb (91-94 %), mint a len-CNC filmeké (87-90 %). A len-CNC-ben UV spektroszkópiával lignin nyomokat is detektáltunk. Bár a lignifikált növényi



3. ábra: A lágyító típusának és koncentrációjának hatása a pamut-CNC (a) és len-CNC (b) filmek homályosságára

III. táblázat: A cellulózforrás és a lágyító hatása a CNC filmek tulajdonságaira.

| Cellulóz-forrás | Lágyító ¹ | Sűrűség (g/cm ³) | Porozitás (%) | Kristályossági index (%) ² | Transzmittancia (%) ³ | Relatív abszorbancia ⁴ |
|-----------------|----------------------|------------------------------|---------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Pamut | - | 1,32 ± 0,06 | 15,8 ± 3,9 | 91,5 | - | - |
| | szorbit | 1,30 ± 0,06 | 16,2 ± 4,2 | 93,5 | 76 | 3,2 |
| | glicerín | 1,28 ± 0,06 | 15,6 ± 3,7 | 93,4 | 74 | 2,7 |
| Len | - | 1,19 ± 0,07 | 24,2 ± 4,7 | 87,9 | - | - |
| | szorbit | 1,17 ± 0,05 | 24,5 ± 3,4 | 89,9 | 70 | 6,6 |
| | glicerín | 1,14 ± 0,07 | 24,9 ± 4,6 | 88,1 | 61 | 5,8 |

¹ Koncentráció: 20 %² Röntgendiffrakcióval meghatározva³ 600 nm-en mérve⁴ A 600 nm-en mért értékhez viszonyítva (A_{280}/A_{600})

sejtekben a lignin legnagyobb koncentrációban a sejtközi állományban és a sejtsarkokban van jelen, legnagyobb mennyiségben azonban a cellulóz fibrillákból felépülő szekunder falban található (Gibson, 2012). Ez az ún. 'szerkezeti lignin', ami része például a len fibrillás cellulóz egységeinek is, csak a fibrillák degradációjával együtt távolítható el (Kleinert, 1967). Ezzel magyarázható, hogy a savas hidrolízis hatására szabaddá váló cellulóz nanofibrillák lignin nyomokat is tartalmazhatnak. A len-CNC filmek 280 nm hullámhossznál mért relatív abszorbancia értékei (a 600 nm-nél mért abszorbanciához viszonyítva) ezt bizonyítják (III. táblázat).

A vékony és átlátszó filmek felhasználását a mechanikai tulajdonságok jelentősen befolyásolhatják. A szakítószilárdságot (4. a, b ábra) és szakadási nyúlást (4. c, d ábra) vizsgálva a lágyító tartalom függvényében megállapítható, hogy a filmek szakítószilárdsága kiváló, és a maximális érték 15 % lágyító alkalmazása esetén érhető el. A maximális érték viszont jelentősen különbözik a szorbittal és a glicerinnel készült filmek esetén: 15 % szorbit koncentrációnál kb. 33 MPa, glicerint alkalmazva pedig csupán kb. 24 MPa. Bár az adatok szórása jelentős, az azért jól látszik, hogy a nagyobb szakítószilárdságot szorbit alkalmazásával lehet elérni. A CNC filmek rugalmatlanok (4.c,d ábra), és a lágyító mennyiségének a

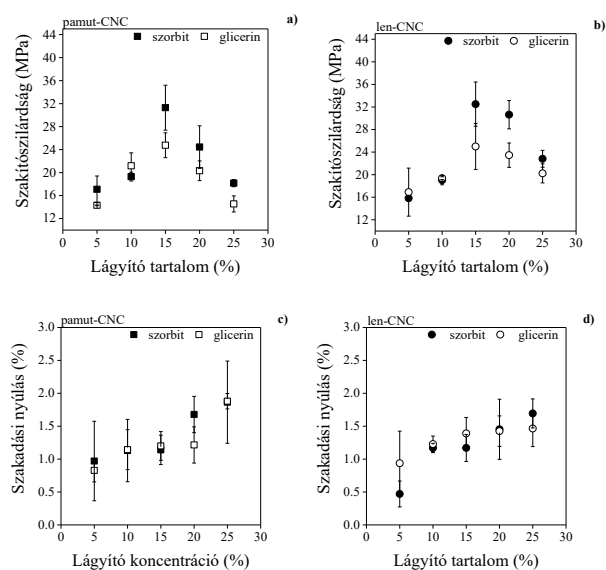
növelésével a szakadási nyúlás csak enyhén növekszik (kb. 0,7 %-ról 1,7 %-ra). A cellulózforrásnak nincs jelentős hatása a CNC filmek mechanikai tulajdonságaira.

4. Összefoglalás

Kutatómunkánkban az elmúlt időszakban kristályos nanocellulózzal foglalkoztunk, amely egy ígéretes új nanoanyag. A kristályos nanocellulózt fehérített pamutból és lenből extraháltunk kénsavas hidrolízissel, és vizsgáltuk a nanokristályok, a nanocellulóz szuszpenziók, valamint a belőlük készített filmek tulajdonságait (Csiszár, 2017b). A nanokristályok jó hozammal (pamutból: 42 ± 6 %, a lenből: 34 ± 2 %) állíthatók elő a többlépéses folyamatban. A pamutból nyert nanokristályok hosszabak (kb. 68 nm) és szélesebbek (kb. 8 nm), mint a lenből nyertek (58 nm és 6 nm). Vizes szuszpenzióik zéta-potenciálja erősen negatív (kb. -30 mV), ami fontos jellemzője a stabil szuszpenzióknak. A szuszpenzióban mikroméretű részecskék detektálhatók, amelyek tű alakú nanokristályok aggregátumai. A len-CNC aggregációs hajlama lényegesen nagyobb, mint a pamut CNC-jé, ami meghatározza a szuszpenzió és az abból öntött film tulajdonságait is. Erre vezethető vissza, hogy a len-CNC filmek porozitása nagyobb, sűrűsége kisebb, mint a pamut-CNC filmeké, továbbá a len CNC-filmek homályossága lényegesen meghaladja a pamut-CNC filmekét. A cellulóz nanokristályokból kiváló szakítószilárdságú merev filmek készíthetők. A filmtulajdonságok glicerín és szorbit adalékanyagokkal javíthatók. Maximális szakítószilárdság 15 % lágyító alkalmazása esetén érhető el. A cellulózforrás nem, de a lágyító típusa befolyásolja az elérhető maximális szakítószilárdságot. 15 % szorbit koncentrációnál kb. 33 MPa szakítószilárdságot mértünk.

5. Irodalomjegyzék

- Bardet, R., Belgacem, N., Bras, J. (2015) Flexibility and color monitoring of cellulose nanocrystal iridescent solid films using anionic or neutral polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 4010–4018.
- Beck, S., Bouchard, J., Berry, R. (2011) Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules*, 12, 167–172.
- Csiszár, E., Nagy, S. (2017a) Kristályos nanocellulóz – egy ígéretes új nanoanyag. A kristályos nanocellulóz előállítása, jellemzése és felhasználása. *Magyar Textiltechnika*, LXIX, 3.
- Csiszár, E., Nagy, S. (2017b) A comparative study on cellulose nanocrystals extracted from bleached cotton and flax and used for casting films with glycerol and sorbitol plasticisers. *Carbohydrate Polymers*, 174, 740–749.



4. ábra: A lágyító típusának és koncentrációjának hatása a pamut-CNC (a,c) és len-CNC (b,d) filmek szakítószilárdságára és szakadási nyúlására

- Dong, XM., Revol, JF., Gray, DG. (1998) Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5, 19-32.
- Dufresne, A. (2012) Nanocellulose. From Nature to High Performance Tailored Materials. Berlin: Walter de Gruyter GmbH.
- Gibson, LJ. (2012) The hierarchical structure and mechanics of plant materials. *Journal of The Royal Society Interface*, 9, 2749–2766.
- Habibi, Y., Lucia, LA., Rojas, OJ. (2010) Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500.
- Kleinert, TN. (1967) Cellulose heterogeneities in linen fibres. *Holzforschung*, 21(3), 77–81.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., et al. (2011) Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 5438–5466.
- Mathew, AP., Dufresne, A. (2002) Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, 3, 1101-1108.