

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jurij MARTINČIČ

**VPLIV DODANE NANOFIBRILIRANE CELULOZE
NA MEHANSKE LASTNOSTI POLIMERA PLA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

Ljubljana, 2016

UNIVERZA V LJUBLJANI
BIOTEHNIŠKA FAKULTETA
ODDELEK ZA LESARSTVO

Jurij MARTINČIČ

**VPLIV DODANE NANOFIBRILIRANE CELULOZE NA MEHANSKE
LASTNOSTI POLIMERA PLA**

DIPLOMSKO DELO
Visokošolski strokovni študij

**INFLUENCE OF ADDED NANOFIBRILLATED CELLULOSE ON
MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER PLA**

GRADUATION THESIS
Higher professional studies

Ljubljana, 2016

Diplomsko delo je zaključek Visokošolskega strokovnega študija lesarstva. Delo je bilo opravljeno na Katedri za kemijo lesa Oddelka za lesarstvo, Biotehniške fakultete, Univerze v Ljubljani.

Senat Oddelka za lesarstvo je za mentorico diplomskega dela imenoval doc. dr. Ido Poljanšek, za recenzenta prof. dr. Primoža Ovna.

Komisija za oceno in zagovor:

Predsednik:

Član:

Član:

Datum zagovora:

Podpisani izjavljam, da je naloga rezultat lastnega dela. Izjavljam, da je elektronski izvod identičen tiskanemu. Na univerzo neodplačano, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki in reproduciranja ter pravico omogočanja javnega dostopa do avtorskega dela na svetovnem spletu preko Digitalne knjižnice Biotehniške fakultete.

Jurij Martinčič

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

ŠD	Vs
KD	UDK 630*813
KG	celuloza/nanoceluloza/biokompoziti/PLA
AV	MARTINČIČ, Jurij
SA	POLJANŠEK, Ida (mentorica)/ OVEN, Primož (recenzent)
KZ	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
ZA	Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo
LI	2016
IN	VPLIV DODANE NANOFIBRILIRANE CELULOZE NA MEHANSKE LASTNOSTI POLIMERA PLA
TD	Diplomsko delo (Visokošolski strokovni študij)
OP	IX, 41 str., 6 pregl., 17 sl., 10 vir.
IJ	sl
JJ	sl/en
AI	Cilj diplomske naloge je bila priprava bionanokompozita iz nanofibrilirane celuloze (NFC) in polimlečne kisline (PLA). Osredotočili smo se na proučevanje vpliva dodatka NFC na mehanske lastnosti bionanokompozita. Zaradi morfologije nanofibrilirane celuloze smo pričakovali boljše mehanske lastnosti kompozita glede na PLA. Določili smo optimalno količino dodane NFC polimeru PLA za doseganje boljših mehanskih lastnosti. V nadaljevanju smo preučili tudi vpliv acetilirane NFC na mehanske lastnosti. Ugotovili smo, da z dodatkom 2,5 % acetilirane NFC (ANFC) dosežemo najboljše mehanske lastnosti pripravljenega bionanokompozita. Z dodatkom ANFC polimeru PLA pridobimo filme bionanokompoziov z minimalno zmanjšano transparentostjo.

KEY WORDS DOCUMENTATION

DN	Vs
DC	UDK 630*813
CX	cellulose/nanocellulose/biocomposites/PLA
AU	MARTINČIČ, Jurij
AA	POLJANŠEK, Ida (supervisor)/ OVEN Primož (reviewer)
PP	SI-1000 Ljubljana, Rožna dolina, c.VIII/34
PB	University of Ljubljana, Biotechnical faculty, Department of Wood Science and Technology
PY	2016
TI	INFLUENCE OF ADDED NANOFIBRILLATED CELLULOSE ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMER PLA
DT	Graduation thesis (Higher professional studies)
NO	IX, 41 p., 6 tab., 17 fig., 10 ref.
LA	sl
AL	sl/en
AB	The aim of the thesis was to prepare bionanocomposite from nanofibrillated cellulose (NFC) and polylactic acid (PLA). We have focused on studying the impact of the additive on the mechanical properties of the NFC bionanocomposite. Due to the morphology of the NFC we expected better mechanical properties of the composite according to the PLA. We have determined the optimal amount of the added NFC to the PLA in order to obtain better mechanical properties. Furthermore, we examine the impact of acetylated NFC to the mechanical properties. We have found that with the addition of 2,5 % of acetylated NFC (ANFC) the best mechanical properties of the prepared bionanocomposite were achieved. With the addition of ANFC to the polymer PLA we obtained bionanocomposite films with minimal reduction in transparency.

KAZALO VSEBINE

	Str.
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA	III
KEY WORDS DOCUMENTATION	IV
KAZALO VSEBINE	V
KAZALO PREGLEDNIC	VII
KAZALO SLIK	VIII
OKRAJŠAVE IN SIMBOLI	IX
1 UVOD	1
1.1 CILJI DIPLOMSKEGA PROJEKTA	1
2 PREGLED OBJAV	2
3 MATERIALI.....	5
3.1 CELULOZA	5
3.2 NANOFIBRILIRANA CELULOZA	8
3.3 NANOCELULOZNI VISKERJI.....	9
3.4 POLIMLEČNA KISLINA (PLA) _ INGEOT TM BIOPOLYMER 2003D	10
3.5 CELULOZNI NANOKOMPOZITI	11
3.5.1 Celulozni nanokompoziti na osnovi biopolimerne matrične osnove PLA....	12
3.5.2 Celulozni nanokompoziti na osnovi škroba	13
3.5.3 Aplikativna področja bionanokompozitov na osnovi NFC	13
3.5.4 Biorazgradljiva polimerna matrična osnova	14
3.6 METODE PRIDOBIVANJA NANOFIBRILIRANE CELULOZE	15
3.6.1 Ekstrakcijske metode nanofibrilirane celuloze.....	15
3.6.2 Proces nastanka pulpe.....	15
3.6.3 Mehansko pridobivanje pulpe.....	15
3.6.4 Homogenizacija.....	15
3.6.5 Pridobivanje pulpe	16
3.6.6 Kislinska hidroliza.....	17
3.6.7 Parna eksplozija.....	17
3.6.8 Visoko intenzivna ultrasonifikacija	18
3.6.9 Liofilizacija – sušenje z zamrzovanjem	19
3.6.9.1 Zamrzovanje	19
3.6.9.2 Primarno sušenje	20
3.6.9.3 Sekundarno sušenje	20
3.7 MODIFIKACIJA MIKROFIBRILIRANE CELULOZE.....	20

3.7.1	Acetilacija	20
3.7.2	Siliranje	21
3.7.3	Uporaba sklopitvenih (združenih) reagentov	21
3.7.4	Cepljenje na površino.....	21
3.8	CNC CELULOZNI NANOKOMPOZITI	22
4	MATERIALI IN METODE	24
4.1	MATERIALI	24
4.1.1	Nanofibrilirana celuloza	24
4.1.2	Anhidrid očetne kisline	24
4.1.3	Katalizator - Piridin	24
4.1.4	Topilo - N,N Dimetilformamid (DMF)	24
4.2	METODE	25
4.2.1	Sušenje NFC z zamrzovanjem.....	25
4.2.2	Heterogena acetilacija NFC.....	26
4.2.3	Infrardeča spektroskopija	27
4.2.4	Priprava bionanokompozitnih NFC/PLA filmov	27
4.2.5	UV Vis spektroskopija	28
4.2.6	Ugotavljanje odpornosti površine proti razenju	29
5	REZULTATI IN RAZPRAVA	31
5.1	SUŠENJE	31
5.2	FT-IR SPEKTRI NEMODIFINERANE IN ACETILIRANE NFC.....	31
5.3	PRIPRAVA FILMOV NA OSNOVI POLIMLEČNE KISLINE Z DODATKOM NEMODIFICIRANE IN ACETILIRANE NANOFIBRILIRANE CELULOZE	32
5.4	UV VIS SPEKTROSKOPIJA	33
5.5	ODPORNOST PROTI RAZENJU	34
6	SKLEPI	36
7	POVZETEK	38
8	VIRI	40
	ZAHVALA	41

KAZALO PREGLEDNIC

Preglednica 1: Vrste nanoceluloze	9
Preglednica 2: Lastnosti PLA - Ingeo™ Biopolymer 2003D, proizvajalca NatureWorks® LCC	11
Preglednica 3: Pogoji sušenja z zamrzovanjem vodnih suspenzij NFC	26
Preglednica 4: Postopek priprave in oznaka NFC/DMF disperznih sistemov	26
Preglednica 5: Končna sestava PLA/NFC nanokompozitnih filmov	28
Preglednica 6: Odpornost proti razenju	35

KAZALO SLIK

Slika 1: Celulozne enote vezane z glikozidnimi vezmi (Khalil in sod., 2012).....	4
Slika 2: Različni modeli molekulske strukture celuloznih mikrofibril (Khalil in sod., 2012).	6
Slika 3: Mikrostruktura celične stene lesnih vlaken (Khalil in sod., 2012).....	7
Slika 4: SEM slika kaže mrežo izoliranih mikrofibrilov in fibrilnih agregatov (Khalil in sod., 2012).	8
Slika 5: SEM slike celuloznih viskerjev iz a) kislinske hidrolize mikrokristalinične celuloze b) <i>Tunicata</i> (Khalil in sod., 2012).....	9
Slika 6: Molekularna struktura ponavljajoče se monomerne enote PLA (Khalil in sod., 2012).....	10
Slika 7: shematska prezentacija a) homogenizatorja, b) mikrofluidizator (Khalil in sod., 2012).....	16
Slika 8: Postopek ločitve celuloznih nanovlaken (Khalil in sod., 2012).....	19
Slika 9: Sušilnik za sušenje z zamrzovanjem.	25
Slika 10: Heterogeni sistem za reakcijo acetilacije.	27
Slika 11: Shematični prikaz izdelave nanokompozitnih filmov s tehnologijo vlivanja.	28
Slika 12: Vzmetni svinčnik za določanje trdote s preskusom z razenjem po SIST EN ISO 1518 (Pavlič M. in sod., Kakovost površinskih sistemov pohištva slovenskih proizvajalcev, 2003).	30
Slika 13: Sušena nanofibrilirana celuloza pridobljena s sušenjem z zamrzovanjem.	31
Slika 14: FT-IR spekter posušene nanofibrilirane celuloze (NFC) in trije FT-IR spektri acilirane nanofibrilirane celuloze (A_NFC_1, A_NFC_2 in A_NFC_3) (Žepič V. in sod., 2015).	32
Slika 15: Bionanokompozitni filmi osnovani na osnovi PLA polimera z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC.....	33
Slika 16: UV-Vis spektri bionanokompozitnih filmov na osnovi PLA polimera z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC.	34
Slika 17 : Primerjava raz pri filmih z 10 % dodatkom (a) ANFC in (b) NFC PLA polimeru.	35

OKRAJŠAVE IN SIMBOLI

NFC	nano fibrilirana celuloza
NCC	nano kristalinična celuloza
MFC	mikro fibrilirana celuloza
BNC	bakterijska nanoceluloza
CNC	celulozni nano kompoziti
PLA	polilaktična kislina
PHB	polihidroksi butirat
PCL	polikapro lakton
PEG	polietilen glikol
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy (infrardeča spektroskopija)
DMF	dimetilformamid
DSC	diferenčno dinamična kalorimetrija
TPS	termoplastični škrob
nm	nano metrov
μm	mikro metrov

1 UVOD

V zadnjem desetletju je vztrajno naraščala prevelika odvisnost od naftnih produktov, kot so sintetični polimeri in smole. Obnovljivi viri in okolju prijazen razvoj novih, izboljšanih materialov narekujeta in vzpodbujata raziskovalce, da preučimo možnosti novih spojin. Smotrna je kombinacija večih snovi, kot je npr. celuloza in polimlečna kislina (PLA), ki je trenutno eden najprivlačnejših biorazgradljivih polimerov. Zaradi tega se raziskovalci osredotočajo tudi na celulozo, v obliki nanofibril. Nanoceluloza kot ojačitveni material biorazgradljivih polimerov je torej strateški material, ki išče svojo uporabo v različnih industrijskih panogah. Fortunati je s sodelavci (2014) ugotovila, da že manjša količina dodane nanokristalinične celuloze (NCC) vodi do izboljšanja mehanskih in optičnih lastnosti polimernega filma.

1.1 CILJI DIPLOMSKEGA PROJEKTA

Cilji naloge so bili:

- proučiti kompatibilnost nanofibrilirane celuloze (NFC) s polimerom PLA;
- raziskati vpliv dodatka NFC na mehanske lastnosti;
- določiti optimalno količino dodane NFC polimeru PLA za doseganje najboljših mehanskih lastnosti;
- proučiti lastnosti produkta in njegovo uporabo.

V diplomski nalogi smo želeli preveriti vpliv nanofibrilirane celuloze (NFC) na mehanske lastnosti polimera PLA. Cilj je bil, da smo polimeru PLA dodali nanofibrilirano celulozo in ugotavljali, ali se njene mehanske lastnosti lahko izboljšajo. Zaradi morfologije nanofibrilirane celuloze smo pričakovali boljše mehanske lastnosti polimera ob enaki dodani količini NFC glede na nanokristalinično celulozo (NCC). Za razliko od nanokristalinične celuloze je nanofibrilirana celuloza v obliki vlaken in prav zaradi tega pričakujemo še izrazitejši vpliv na mehanske lastnosti nanokompozitov. Poleg tega smo proučili tudi vpliv acetilirane NFC na mehanske lastnosti polimera PLA.

2 PREGLED OBJAV

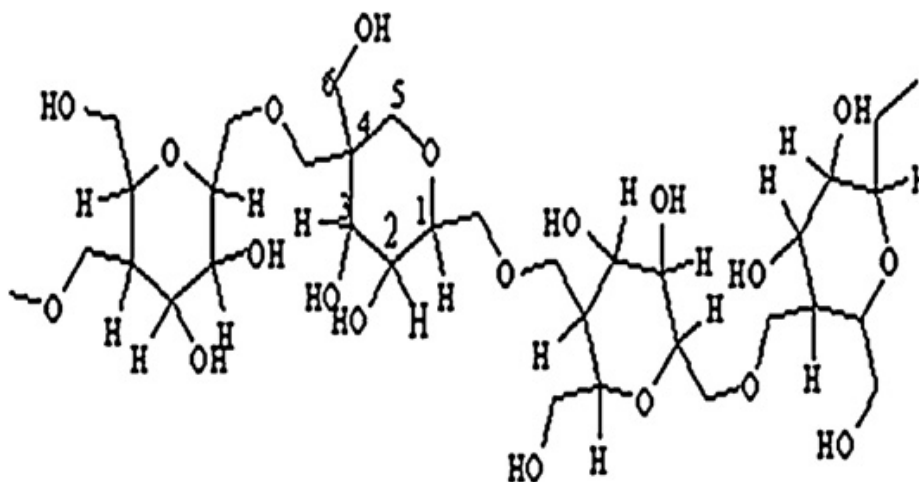
Zadnji napredki na področju inženirstva, biomaterialov in njihove uporabe nakazujejo, kako pomemben potencial imajo različne vrste nanoceluloze. Kljub občutnemu izboljšanju ozaveščenosti pri odlaganju in recikliranju odpadkov ter okoljska in družbena zaskrbljenost pomenita, da je nadaljna uporaba nanokompozitov na osnovi nafte postala nezaželeno. Posledično so v zadnjih letih intenzivno proučevali, z naravnimi vlakni ojačane duromere in termoplastične kompozite, saj imajo zanimive lastnosti in predstavljajo pozitivni vpliv na okolje.

Čista industrija, gospodarna izraba naravnih virov in okolju prijazna kemija so na čelu razvoja nove generacije snovi, proizvodov in procesov. Biološko razgradljiva plastika in polimeri na osnovi naravnih snovi, ki temeljijo na obnovljivi biomasi ali kmetijskih surovinah, predstavljajo produkte, narejene s preudarno izrabo naravnih virov, ki so lahko konkurenčni in osvojijo trge, na katerih trenutno prevladujejo proizvodi narejeni izključno na osnovi nafte. Zadnja leta narašča zanimanje za razvoj razgradljivih in kompozitnih snovi narejenih iz rastlin, katere včasih poimenujemo kot okolju prijazne kompozite. V primeru okolju prijaznih kompozitov so različnim naravnim vlaknom dodane biorazgradljivi polimeri, kot je PLA (biopolimer polilaktična kislina) in modificiran škrob za ojačitev polimernih matric narejenih iz rastlin. Po drugi strani naravna vlakna, kot sta volna in bombaž, prihajajo iz obnovljivih živalskih ali rastlinskih virov, vendar jim ponavadi primanjkuje značilna kvaliteta umetnih vlaken (Khalil in sod., 2012). Naravna vlakna ali lignocelulozni materiali so klasificirani glede na to, iz katerega dela rastline prihajajo. Pet različnih klasifikacij vlaken vključuje: (1) floemska (ličje) ali stebelna vlakna, ki tvorijo snope vlaken notranje strani lubja rastline in tečejo vzdolž stebela; (2) listnata vlakna, ki tečejo vzdolž lista; (3) semenska vlakna; (4) vlakna iz sredice, stržena ali veje, ki sestavljajo redkejši gobasti notranji del stebela nekaterih rastlin; (5) vsa druga rastlinska tkiva, ki niso omenjena zgoraj (Khalil in sod., 2012). Primeri floemskih (ličje) ali stebelnih vlaken vključujejo juto, lan, konopljo, kenaf, ramijo, roselle (*Hibiscus sabdariffa*) in aramina (*Urena lobata*). Listnata vlakna vključujejo bananovec, sisal, heneken, abaka, ananasovec, kantalo ali mehiško agavo (*Agave cantala*), *Neoglaziovia variegata*, konopljo mauritius (*Furcraea foetida*), *Phormium tenax*. Semenska vlakna vključujejo bombaž, kapok (*Ceiba pentandra*), kokosovo vlakno (*Cocos nucifera*), *Asclepias L.* (svilnica). Vlakna sredice debela predstavljajo sredino ali vlakna stržena takih rastlin, kot so kenaf in juta in lahko predstavljajo preko 85 % suhe teže teh rastlin. Ostala vlakna vključujejo korenine, dele listov, glavice cvetov, semenske lupine in vlakna krajših stebel (Khalil in sod., 2012).

Področje naravnih nanomaterialov obeta obdobje bio materialov na osnovi naravnih vlaken, ki lahko zamenjajo nekatere sintetične materiale. Celuloza, ki je široko prisotna organska spojina, je strukturna komponenta celične stene mnogih rastlin. Njena industrijska uporaba je predvsem v papirni industriji, v pridelavi papirja in kartona, v zadnjem času pa je pritegnila precejšnjo pozornost kot vir v proizvodnji biogoriv. Raziskovalci, ki se ukvarjajo z nano tehnologijo, se zanimajo za njo zaradi kristaliničnih celuloznih nanovlaken z visoko stopnjo kristaliničnosti, vseprisotnih v naravnih rastlinskih delih, ki imajo značilne lastnosti in velikosti, ki se razlikujejo od sintetičnih nanovlaken. Znanstveniki verjamejo, da imajo celulozna nanovlakna velik potencial za uporabo kot

transparentni in ekstremno močni filmi na veliko različnih področjih. To lahko omogoči naravne in učinkovite ter kvalitetne ovojne komponente. Zaradi prisotnosti številnih vodikovih vezi med celuloznimi mikrofibrilami in celičnimi stenami rastlin je bilo nemogoče pretvoriti celulozna vlakna v vodno disperzijo posameznih celuloznih mikrofibril, brez znatnega zmanjšanja njihove dolžine in njihovega zmanjšane strukturnega potenciala. Po današnjih raziskavah je celuloza najbolj razširjen organski polimer, ki predstavlja okoli $1,5 \times 10^{12}$ ton skupne letne proizvodnje biomase in jo smatramo za skoraj neizčrpen vir surove snovi za povečano potrebo po okoljsko prijaznih proizvodih (Khalil in sod., 2012). Primarni vir celuloze je obstoječi lignocelulozni vir v gozdovih. Les je najpomembnejši vir celuloze. Ostale snovi, ki tudi vključujejo celulozo, so kmetijski ostanki, vodne rastline, trave in druge rastlinske snovi. Poleg celuloze vsebujejo hemiceluloze, lignin in primerljivo manjše količine ekstraktivov. Komercialna proizvodnja celuloze je osredotočena na vire pridelkov, kot so les in naravno zelo čisti vir bombaž (Khalil in sod., 2012).

V osnovi je glavni razlog za uporabo nanovlaken v kompozitnih snoveh možnost za izkoristek velike trdnosti celuloznih kristalov za ojačitve. To lahko storimo z razgradnjo rastline v posamezna nanovlakna z zmanjšanjem količine prisotne amorfnosti. Ker so rastlinska vlakna hierarhično urejena, je to mogoče narediti z izplenom vlaknaste oblike snovi nanoviskerjev, kar jih glede na njihovo oblikovno razmerje (dolžina, premer, aspektno razmerje) in posledične ojačitvene sposobnosti naredi za potencialno primerne kompozitne materiale. Visoko aspektno razmerje je za vlakna zaželeno, saj omogoča zadostno dolžino, da se obremenitev prenese iz matrične na ojačitveno komponento. Eden od ciljev diplomske naloge je tudi prikazati trenutno stanje razvoja na področju raziskave celuloznih mikrofibril in okolju prijaznih kompozitov na osnovi celuloze s pomočjo primerov. Potrebno je tudi poudariti, da celuloza kot naravni produkt pripada polimerom, ki nosijo v prihodnosti vpliven potencial za temeljne raziskave, kot tudi za masovno proizvodnjo za različno uporabo.



Slika 1: Celulozne enote vezane z glikozidnimi vezmi (Khalil in sod., 2012).

V zadnjih nekaj desetletjih je bilo raziskanih več biorazgradljivih polimerov. Alternative nerazgradljivim polimerom, ki se trenutno uporabljajo v proizvodnji filmov, na primer v sektorju za pakiranje hrane. V tem smislu je polimlečna kislina eden najprivlačnejših biorazgradljivih polimerov, ki se uporabljajo v živilskih proizvodih s kratkim trajanjem roka uporabe (Arrieta in sod., 2013). PLA lahko obdelamo z enostavnimi termoplastičnimi tehnologijami, kot so iztiskanje, brizganje, pihanje, termomorfiranje in tvorba filma. PLA je semikristaliničen polimer z nizko temperaturo steklastega prehoda in ima zato pri sobni temperaturi steklu podoben videz. Uporablja se v živilski industriji, saj je prozornost pakiranja ena najpomembnejših lastnosti za potrošnike (Arrieta in sod., 2013), PLA pa je visoko transparenten. Na žalost je uporaba PLA-ja kot filma za pakiranje hrane omejena, saj kaže PLA visoko krhkost, nizko odpornost na toploto in ima slabe barierne lastnosti. Zanimanje za zmanjšanje značilne krhkosti PLA-ja in izboljšanja njegovih bariernih lastnosti pa ja znanstvenike in industrijo pripeljalo do razvoja novih PLA matrik s povečano kristaliničnostjo.

Uporaba naravnih okrepitev za izboljšanje mehanskih lastnosti biopolimerov, na primer za potrebe pakiranja hrane, predstavlja obetajočo metodo, ki ne vpliva na prosojnost. Naravne osnovne lignocelulozne materiale, s čimer se nanašamo na glavni del celulozo, hemiceluloze in lignin, številne industrije že tisočletje uporabljajo v obliki lesa in rastlinskih vlaken v svojih gozdnih proizvodih, papirju, tekstilu, in podobno. Znano je, da so prav celulozne hierarhične strukture odgovorne za visoko mehansko in nanomehansko zmogljivost naravnih materialov, pridobljenih iz kmetijstva (Arrieta in sod., 2013).

3 MATERIALI

3.1 CELULOZA

Celuloza je naraven polimer, ki spada med polisaharide, ki so skupina ogljikovih hidratov. Sestavljajo jo molekule glukoze, ki so medsebojno povezane z vezmi β -1,4. Celulozo izdelujejo rastlinske celice in je poglavitna sestavina vseh rastlinskih tkiv ter najbolj razširjena organska snov na Zemlji. Njena kemijska formula je $(C_6H_{10}O_5)_n$, kjer (n pomeni število monomernih enot). Število glukoznih enot v vlemolekuli celuloze se razlikuje; na primer pri celulozi v bombažu znaša okoli 14.000, v lanu okoli 3.000, v umetni svili, kjer je celuloza umetno modificirana, pa le 250-500 (Celuloza, 2006). Celuloza je netopna v vodi in večini organskih topil. Topi se le v posebnih topilih, na primer v Schweizerjevem reagentu (amonijak in Cu^{2+}) ali v mešanici dimetilacetamida in litijevega klorida. V močnih kislinah se polimer razgradi; v koncentriranih kislinah dobimo pri povišani temperaturi posamezne molekule glukoze. Tehnično pridobivajo celulozo iz lesa. Celuloza je izhodna snov za pridobivanje papirja, pomembna pa je tudi v tekstilni industriji, kjer se uporablja v obliki bombaža, lanu, iz nje pa pridobivajo tudi umetno svilo in viskozo. Celulozni derivati, kot je na primer metilceluloza, so pomembni tudi v gradbeništvu. Celuloza je tudi izhodni material za celofan, znano umetno snov, ki se uporablja zlasti kot ovojnina (Celuloza, 2016).

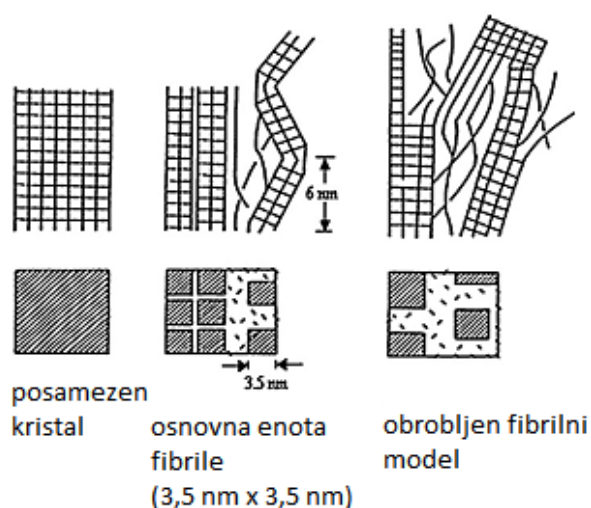
Celulozna pulpa predstavlja očiščene celulozne snovi in še vedno vsebuje druge ogljikove hidrate. Te definicije niso nepomembne, saj je Zugenmaier (2008, cit. po Khalil in sod., 2012), ki je prvi uporabil ime "celuloza" za zadostno očiščena rastlinska tkiva, uporabljal poimenovanje "celuloza" za tisto, kar danes imenujemo pulpa. Drugi raziskovalci so nadaljevali z uporabo izraza "celuloza" v Payenovi izvorni definiciji (Khalil in sod., 2012). Payen je našel 43,6–45 % ogljika, 6,0–6,5 % vodika, ostanek pa je bil kisik (teoretični C 44,4 %, H 6,2 %), pri ekstrakciji vlaknatega ovoja in lesa vseh mladih rastlinskih celic, pa tudi za semena, bombažnega vlakna, kot tudi za nekaj mahov in lišajev. Očiščeni ostanek je predstavljal desnosučne, lepljive snovi. Ta opazovanja so Payna prepričala, da očiščene snovi vsebujejo eno stalno kemijsko spojino, ogljikove hidrate, glede na ostanke glukoze, podobne škrobu. V resnici les vsebuje spojino izomerno s škrobom, ki jo imenujemo celuloza in spojino, ki zapolni celice, ki je resnična ligninska (lesnata) spojina. Menil je, da ima celuloza višjo stopnjo agregacije kot škrob in ko so nasprotniki ugovarjali stalnosti celuloze, je bil njegov odgovor, da kemični postopki lahko spremenijo njeno stopnjo agregacije. Nasprotno je Fremy (1859 cit. po Khalil in sod., 2012), ki je raziskoval encimske pretvorbe vztrajal, da so razlike v lastnostih celuloze in škroba posledica izomernih stanj teh spojin Zugenmaier (2008, cit. po Khalil in sod., 2012). Payenovo mnenje, da je celuloza sestavljena izključno iz glukoznih ostankov je temeljilo na neprimernih podatkih in eksperimentalnih metodah, ki so takrat zanemarile monosaharide. Kasneje so ugotovili, da so kislinski hidrolizati v mnogih spojinah, ki so vsebovale celulozo, vsebovali znatne količine galaktoze, arabinoze, manoze ali ksiloze kot tudi glukoze. Pri endospermu *Phytelephas* (Ivory nut), za katero je Payen menil, da vsebuje posebno čisto celulozo, je bil izplen skoraj izključno manoza (Khalil in sod., 2012). Kasneje so manj obstojnim ogljikovim hidratom, razen glukozi, dali splošno ime hemiceluloze. Bombaž je bil takrat pojmovan za standard, ker je bil sestavljen skoraj v

celoti iz glukoznih ostankov. Ime "celuloza" po Payenu in kasneje Zugenmaierju (2008, cit. po Khalil in sod., 2012), ki sta uporabljala močne ekstrakcijske reagentne, je bilo rezervirano za del celične stene, ki je bila podobna celulozi v bombažu v svojih fizikalnih in kemijskih lastnostih (Khalil in sod., 2012). Drugi viri celuloze so različne alge (*Valonia*, *Oocystis apiculata*), plaščarji (*Tunicata*) in celo bakterije (*Gluconacetobacter xylinus*). Glede na vir celuloze je lahko njena struktura zelo različna.

Potrebno je omeniti, da je pojem mikrofibrila (ang. microfibril) starejši izraz in opredeljuje najmanjšo enoto, ki jo lahko izoliramo iz strukture celične stene. Ne odraža resnične nano velikosti teh vlaken, ki merijo od 3 do 30 nm, odvisno od vira celuloze.

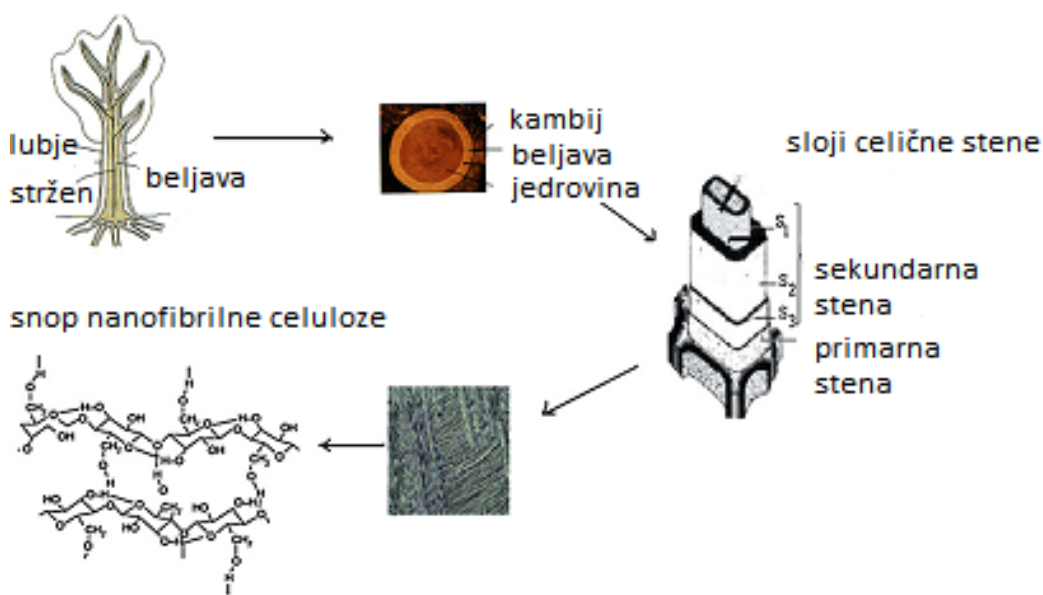
Drugačno obliko terminalnih kompleksov so opazili pri različnih algah in pri bakteriji *G. xylinus*, ki kaže linearna zaporedja različnih števil sintetizirajočih encimov, odvisno od tipa organizma (Khalil in sod., 2012). Biosinteza glukanskih verig je tesno povezana z zbiranjem in kristalizacijo glukanskih verig v zelo urejena kristalna področja v mikrofibrilih. Nativna celuloza (celuloza I) se nahaja v dveh kristalnih oblikah, ki jih imenujemo 1α in 1β , ki sta prisotni v različnih deležih, odvisno od vira celuloze. Medtem ko je celuloza 1α sestavljena iz triklinskih sestavnih celic, ima alomorf celuloza 1β , ki je prevladujoča pri višjih rastlinah, monoklinske celične enote. Celulozo II, še en alomorf, redko najdemo v naravi (na primer v morski algi *Halicystis*), jo pa lahko umetno proizvedemo iz celuloze I z regeneracijo ali mercerizacijo (Khalil in sod., 2012).

Kot je prikazano spodaj, se glukanske verige številnih celuloznih verig zberejo in združijo v eno mikrofibrilo, kar omogoči nastanek zelo urejene strukture. Vendar te mikrofibrile niso popolnoma kristalinične; kažejo tudi neizoblikovane, amorfne predele, ki so slabo urejeni in defektni. Splošno sprejet model je dvofazni model, ki predpostavlja, da ena glukanska veriga prehaja preko nepravilnega vzorca neizoblikovanih in kristaliničnih predelov (slika 2) (Khalil in sod., 2012).



Slika 2: Različni modeli molekulske strukture celuloznih mikrofibril (Khalil in sod., 2012).

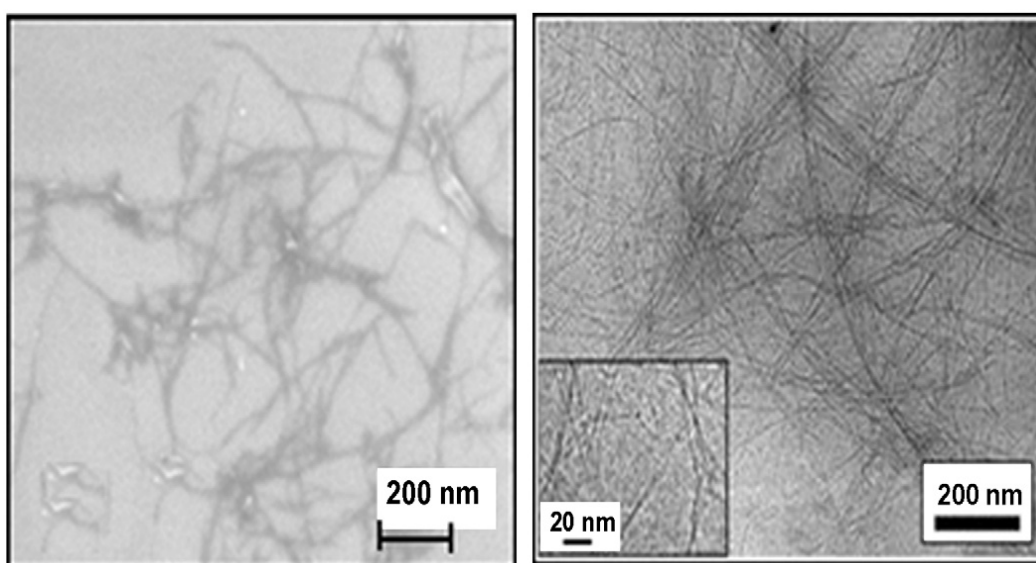
Med hidrolizo v kislem okolju so glukanske verige najbolj pogosto pretrgane v amorfni predelih. Deli mikrofibril, ki ob tem nastanejo, se imenujejo viskerji (ang. whiskers) zaradi svoje tipično vitke, palici podobne oblike. Posamezni mikrofibrili so nato zloženi v večje zvitke (ang. fibril bundles, fibril agglomerates), ki jih skupaj držijo snovi v matrici (hemiceluloze, lignin in pektin). Kot skeletne komponente v vseh rastlinah je celuloza organizirana kot celična hierarhična drevesna struktura. Celične stene rastlin so predeljene med seboj z osrednjimi lamelami, ki jim sledi sloj primarne celične stene. Sloj sekundarne celične stene je razdeljen na S1 in S2, zadnja pa vsebuje večino celuloze (slika 3). Celulozne mikrofibrile organizirane v celičnih stenah imajo značilno orientacijo (koti mikrofibril), ki se razlikujejo glede na sloj celične stene in vrste rastline. To orientacijo mikrofibrilov verjetno usmerjajo mikrotubuli, ki so jih večkrat našli orientirane paralelno z mikrofibrili. Predpostavljajo, da se med biosintezo glukanskih verig terminalni kompleks pomika nazaj s pomočjo sile, ki jo generirajo togi mikrofibrili in da je to premikanje usmerjeno z omejenim lateralnim premikanjem po kanalih orientiranih mikrotubulov. Orientacija mikrofibril ima velik vpliv na mehanske lastnosti mikrofibril različnih vrst rastlin. Na primer, majhni kot mikrofibril, kot pri sliki 2 (z orientacijo mikrofibril skoraj paralelno na os vlakna) je podlaga za večje module elastičnosti. Kot posledico svoje vlaknate strukture in velike količine vodikovih vezi ima celuloza visoko natezno trdnost. Zato je tisti strukturni element rastline, ki nosi breme pri nategu (Khalil in sod., 2012).



Slika 3: Mikrostruktura celične stene lesnih vlaken (Khalil in sod., 2012).

3.2 NANOFIBRILIRANA CELULOZA

O prvi uspešni izolaciji celuloznih mikrofibril so poročali leta 1983 (Khalil in sod., 2012). Z uporabo Gaulinovega laboratorijskega homogenizatorja je bila razredčena kaša razrezanih celuloznih vlaken iz pulpe mehkega lesa iglavca podvržena velikim strižnim silam, da bi dobili izplen posameznih celuloznih mikrofibril. Dobljeni gel je kazal jasno povečano viskoznost po večkratnem homogeniziranju. Po superkritičnem sušenju mehansko razgrajenih celuloznih vlaken z ogljikovim dioksidom, je vrstični elektronski mikroskop (SEM) pokazal mrežo izoliranih mikrofibril in fibrilnih agregatov (slika 4). Kot že rečeno, je ime mikrofibril zavajajoče, ker ne odraža resnične dimenzije vlakna. Še več, ni mogoče pridobiti popolnoma homogene vzorce posameznih celuloznih mikrofibril, zato mehanična razgradnja pulpe ponavadi cilja na izolacijo celuloznih fibrilnih agregatov, ki imajo premer pod 100 nm. V tem primeru so taki celulozni deli imenovani nanofibrilirana celuloza. Nekateri od prvih nanokompozitov, ki so vsebovali NFC so bili pripravljene leta 1983 (Khalil in sod., 2012). Pulpa mehkega lesa iglavca je bila hidrolizirana v 2,5 M klorovodikovi kislini (HCl) pri 105 °C in kasneje prečrpna preko reže homogenizatorja. S spreminjanjem časa hidrolize in števila homogeniziranj je bilo pripravljeno več NFC gelov.



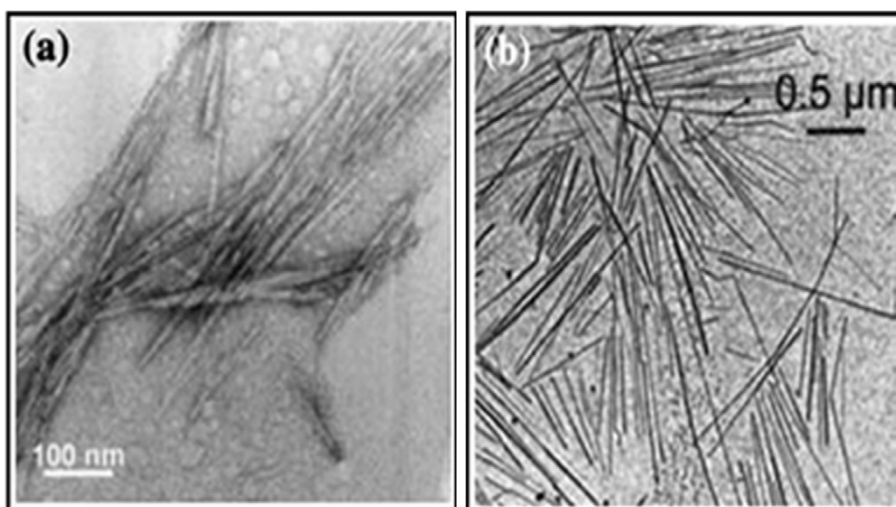
Slika 4: SEM slika kaže mrežo izoliranih mikrofibrilov in fibrilnih agregatov (Khalil in sod., 2012).

Preglednica 1: Vrste nanoceluloze

Vrste nanoceluloze	Sinonimi	premer	Dolžina
MFC mikrofibrilirana celuloza	NFC, nanofibrile, mikrofibrile	5-60 nm	nad 1 μm
CNC celulozni nano kristali	NCC, nanokristalične celuloze, viskerji, paličasti celulozni mikrokristali	5-70 nm	100-250 nm
BNC bakterijska nanoceluloza	bakterijske celuloze, mikrobne celuloze, lioceluloze	20-100 nm	več μm

3.3 NANOCELULOZNI VISKERJI

Eno od prvih poročil o nanokompozitih, ki so vsebovali celulozne viskerje, je bilo predstavljeno leta 1995 (Khalil in sod., 2012). Plašči plaščarjev (*Tunicata*) (morska žival podobna črvu) so bili razrezani v majhne fragmente in razbarvani, čemur je sledil proces razgradnje z mešalnikom in Gaulinovim laboratorijskim homogenizatorjem. Nastala suspenzija je bila potem hidrolizirana s 55 % (w/w) žveplovo kislino (H_2SO_4). Slike SEM (vrstičnega elektronskega mikroskopa) so pokazale celulozne viskerje z visoko stopnjo kristaliničnosti podobne palicam s premeri in dolžinami v nano velikostnem razredu (slika 5).



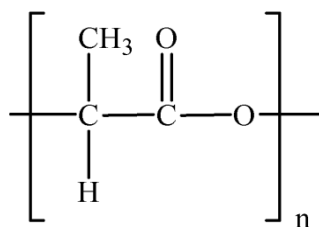
Slika 5: SEM slike celuloznih viskerjev iz a) kisline hidrolize mikrokristalinične celuloze b) *Tunicata* (Khalil in sod., 2012).

Ojačitveni učinek nanoceluloznih viskerjev je bil primerjan z učinkom NFC v poli (stireneko-butil akrilat) lateksu. Dokazano je bilo, da oba polnila vodita v povečan modul elastičnosti in natezno trdnost. Vendar je vgradnja NFC povzročila občutno višje vrednosti zaradi prepletov fibril, kar je vodilo v togost mreže NFC. Poleg tega je dinamična mehanska analiza (DMA analiza) pokazala višjo termično stabilnost v gumijastem stanju lateks polimera pri ojačitvi z NFC v primerjavi z viskerji. Nanokompoziti z vsebnostjo

celuloznih viskerjev in PLA (polilaktično kislino ali polimlečno kislino) so bili pripravljani z ekstrudiranjem. Viskerji so bili pripravljani z nabrekanjem mikrokristalinične celuloze v N,N dimetilacetamidu/litijevim kloridom (DMAc/LiCl), čemur je sledila ultrasonifikacija suspenzije. Da bi se izognili problemu agregacije viskerjev med sušenjem, je bila suspenzija dodana direktno v polimerno talino med ekstrudiranjem. Para, ki je nastajala ob dodajanju suspenzije viskerjev, je bila odstranjena s pomočjo številnih prezračevalnih sistemov. Vseeno je suspenzija pospešila termično razgradnjo viskerjev. Dodatek polietilen glikola (PEG) je izboljšal disperzijo viskerjev v PLA. Vendar pa nanokompoziti niso pokazali izboljšanja mehanskih lastnosti v primerjavi s čisto PLA. To je bilo pripisano predvsem kombinaciji uporabljenih aditivov (DMAc/LiCl in PEG). Drug pristop za pripravo nanokompozitov z vsebnostjo celuloznih viskerjev in PLA je zajemal uporabo surfaktantov. Viskerji, ki so bili obdelani s surfaktanti so bili liofilizirani in dispergirani v kloroformu ob ultrasonikaciji. Iz mešanice so bili uliti tanki filmi. Slike SEM so pokazale povečano disperzijo viskerjev, ki so bili obdelani s surfaktanti v PLA v primerjavi z disperzijo običajnih viskerjev. Poleg tega je DMA analiza pokazala interakcijo med PLA matrico in viskerji, ki so bili obdelani s surfaktanti zaradi spremembe temperature stekla (tan peak) za 22 K. V zadnjih letih je število člankov o pripravi nanokompozitov, ki vsebujejo celulozne viskerje očitno naraslo. Bolj podrobni pregled te teme je dostopen v številnih preglednih člankih (Khalil in sod., 2012).

3.4 POLIMLEČNA KISLINA (PLA) _ INGEO™ BIOPOLYMER 2003D

Polilaktična kislina (polimlečna kislina, PLA) je biorazgradljiv termoplastični poliester, ki je proizveden z biotehnološkimi procesi iz obnovljivih virov (na primer koruze). Čeprav so lahko uporabljeni drugi viri biomase, ima koruza prednost, da zagotavlja zahtevano visoko čistost mlečne kisline. PLA je semikristaliničen polimer z nizko temperaturo steklastega prehoda in ima zato pri sobni temperaturi, kot smo že omenili, steklu podoben videz. Sintetiziran je s polimerizacijo mlečne kisline, pridobljene s fermentacijo rastlinskega sladkorja. Spada v družino alifatskih poliestrov in je kemijsko zgrajen iz α -hidroksi kislin. Je termično stabilen polimer, ki prenese temperature do 250 °C. PLA je tog in transparenten material in se po termičnih, mehanskih lastnostih lahko primerja s polietilen tereftalat-om (Žepič in sod., 2014). Molekularna struktura PLA je podana na sliki 6.



Slika 6: Molekularna struktura ponavljajoče se monomerne enote PLA (Khalil in sod., 2012).

Uporaba alternativnih vhodnih snovi (na primer lesne biomase) se uporablja za zmanjšanje stroškov predelave postopka. Vendar veliko število potrebnih korakov pri pridobivanju čiste laktične kisline iz takih surovih materialov pomeni, da je njihova uporaba trenutno veliko manj stroškovno učinkovita. Uporablja se v živilski industriji, saj je prozornost pakiranja ena najpomembnejših lastnosti za potrošnike (Khalil in sod. 2012), PLA pa je visoko transparenten.

Za osnovo pri izdelavi nanokompozitnih filmov smo uporabili Ingeo® Biopolymer 2003D, proizvajalca Natureworks LCC (ZDA). Ingeo™ 2003D je termoplastična, granulirana oblika materiala, izdelana za ekstruzijsko tehnologijo brizganja z namenom uporabe v pakirni industriji, natančneje za pakiranje sveže hrane in aplikativne uporabe v izdelavi skodelic, posod in ostalega jedilnega pribora. Je transparentni polimer z visoko molekulsko maso in je kreditiran kot biološko razgradljiv in kompostabilen material po evropskem standardu EN 13432. Lastnosti PLA Ingeo™ 2003D so prikazane v preglednici 2.

Preglednica 2: Lastnosti PLA - Ingeo™ Biopolymer 2003D, proizvajalca NatureWorks® LCC

Fizične lastnosti	Nominalna vrednost	Enota	Testna metoda
Relativna gostota	1,24	g/cm ³	ASTM D792-13
Masni pretok taline	5,0 – 7,0	g/10 min	ASTM D1238-13
Mehanske lastnosti filmov			
Sekantni modul (MD)	3450	MPa	ASTM D882-12
Natezna trdnost (MD)			ASTM D882-12
Tečenja	60,0	MPa	
Pri pretrgu	53,1	MPa	
Raztezek pri pretrgu (MD)	6	%	ASTM D882-12
Žilavost			
Zarezna udarna žilavost po Izodu	13	J/m	ASTM D256-10
Optične lastnosti			
Prosojnost	Transparenten		

3.5 CELULOZNI NANOKOMPOZITI

Nanokompoziti so običajno dvofazne spojine, v katerih ima ena od faz vsaj eno dimenzijo v nanometrskem obsegu (1–100 nm). Prednosti nanokompozitnih spojin, kadar jih primerjamo s konvencionalnimi kompoziti, so njihove odlične termične, mehanske in barierne lastnosti pri nizkih ojačitvenih nivojih (na primer B5 ut %), kot tudi njihova boljša sposobnost recikliranja, transparentnost in nizka teža. Biorazgradljivi polimeri lahko potrebujejo izboljšanje krhkosti, nizke termične stabilnosti in slabih bariernih lastnosti. Zato so raziskovalci preučevali koncept nanokompozitov iz popolnoma naravnih virov kot pot razvoja bioplastike ali biosmol z boljšimi lastnostmi. Nanokompoziti, ki temeljijo na biopolimerih, so bili prav tako predmet preglednih člankov v zadnjem času (Khalil in sod., 2012).

3.5.1 Celulozni nanokompoziti na osnovi biopolimerne matrične osnove PLA

Prvo poročilo o pripravi nanokompozitnih sistemov na osnovi polimerne matrice PLA ter nanofibrilirane celuloze je temeljilo na opisu ekstruzijske predelave kompozitnih talin (Žepič in sod., 2014). Vodna suspenzija NFC je bila dodana neposredno v polimerno talino med samim procesom ekstruzijskega mešanja, kar se je izkazalo za precej tvegan poizkus združevanja dveh kemično različnih komponent. V tem primeru je težnja po agregiranju ojačitvene faze pospešena, pojavi se fazna separacija polimerne matrice in ojačitvene komponente, prisotnost vodne faze pa spodbudi hidrolitično degradacijo polimerne komponente. Celulozni nanokristali so bili v drugi raziskavi površinsko oplaščani z anionskimi surfaktanti, sušeni in dodani v polimerno talino PLA med postopkom ekstruzijskega mešanja (Žepič in sod., 2014). Opisana metodologija se je izkazala za uspešno v smislu homogene porazdelitve ojačitvenih dodatkov, toda le do določene stopnje površinskega oplaščevanja. V kolikor je količina dodanega surfaktanta v nanokompozitnem sistemu presežena, bo potekla termična degradacija polimerne matrice in vrednosti dinamičnega modula nanokompozitnega sistema bodo nižje (Khalil in sod. 2012). Fortunati in sod. (2012, cit. po Arrieta in sod. 2014) so pripravili podoben sistem nanokompozitnih komponent, le da je bil v njihovem primeru utežni dodatek surfaktanta enak deležu dodanih nanokristalov. Pod takšnimi pogoji je mogoče doseči homogeno disperzijo celuloznih nanokristalov ter povišano nukleacijsko vedenje, ki se odraža v izboljšanih mehanskih in termičnih lastnostih končnega sistema. Dalje prisotnost modificiranih celuloznih nanokristalov ni botrovala hidrolitski razgradnji polimerne komponente, kar je mogoče pripisati tvorbi fizičnih barier v nanokompozitnem sistemu. Visokokristalinične entitete dodane v zelo nizkem utežnem odstotku so očitno sposobne zavirati vodno absorpcijo in na ta način omejiti hidrolitsko degradacijo bionanokompozitov. Slednje je pomembno spoznanje in kaže na velik potencial uporabe celuloznih nanostruktur za nadzorovanje biorazgradnje polilaktične kisline (Žepič in sod., 2014). Jonoobi in sod. (2010, cit. po Žepič in sod., 2014) so pripravili visoko koncentrirane matrične zmesi (angl. masterbatch) nanofibrilirane celuloze in biopolimerne komponente s tehnologijo vlivanja. Te so v nadaljevanju redčili s polimernim granulatom PLA ter izdelali nanokompozite z ekstruzijsko tehnologijo brizganja. Na osnovi takšne tehnološke priprave je mogoče pridobiti relativno dobro porazdelitev ojačitvene komponente, kar se odraža na izboljšanih mehanskih lastnostih končnih sistemov v primerjavi z referenčnim vzorcem PLA. Na podoben način je mogoče izdelati tudi nanokompozitne materiale s tehnologijo vročega stiskanja (Khalil in sod. 2012). Dodatek NFC v višini 10 ut. % prispeva k izboljšavi elastične deformacije (za 40 %) in natezne trdnosti (za 25 %) takšnih sistemov. Poleg izboljšanja mehanskih lastnosti, dodajanje NFC pomembno vpliva na hitrejše kristalizacijske sposobnosti polimerne osnove, bodisi amorfne ali popolnoma kristalinične (Žepič in sod., 2014). Združevanje nanofibrilirane celuloze in polilaktične kisline je mogoče tudi na način laminarne izdelave nanokompozitnih sistemov (Khalil in sod. 2012). Tovrstna procesna izdelava je mogoča tudi na industrijski ravni in je zato še posebno zanimiva. Sestoji iz priprave tankih laminarnih filmov na osnovi PLA in homogeno porazdeljenih celuloznih nanofibril, ki so v nadaljevanju zloženi in vroče stiskani. Mehanske lastnosti opisane kompozitne strukture so linearno odvisne od dodanega deleža ojačitvene faze (Žepič in sod., 2014).

3.5.2 Celulozni nanokompoziti na osnovi škroba

Škrob iz različnih pridelkov, kot so koruza, pšenica, riž in krompir, je vir biorazgradljivih plastik, ki so vedno na voljo po nizki ceni, če jih primerjamo z večino sintetičnih plastik. Škrob je sestavljen iz amiloze, linearne polimera z molekulsko maso med 103 in 106 in amilopektina, razvejanega polimera z razvejitvami vezanimi preko alfa-1,6 vezi. V kristalni obliki je škrob rad krhek in je zelo občutljiv na vlago. Da bi ekstrudirali in oblikovali predmet iz škroba, se ga pogosto pretvori v termoplastični škrob (TPS). TPS pridobijo po razgradnji in mehčanju nativnega škroba, z uporabo toplotne in mehanske energije z neprekinjenim procesom ekstrudiranja. Voda in glikoli so običajno uporabljeni mehčalci, čeprav so raziskali tudi ureo in formamid. Nativni škrob in TPS imata lahko slabe mehanske lastnosti in veliko absorpcijo vode, v primerjavi s konvencionalnimi polimeri, poleg tega se lahko te lastnosti spremenijo po predelavi. Za premostitev tega problema so uporabili dva glavna pristopa – mešanje ali kemična modifikacija. Škrob je lahko mešan z biorazgradljivimi polimeri, kot je PHB, PLA, PCL in hitosan (Khalil in sod. 2012). Izdelava kompozitov, ki temeljijo na organski ali anorganski ojačitvi, je druga mogoča rešitev za izboljšanje rezultatov škrobnih filmov.

3.5.3 Aplikativna področja bionanokompozitov na osnovi NFC

V splošnem so celulozne nanostrukture največkrat uporabljene za utrjevanje polimernih sistemov zaradi njihove trdnosti, togosti in nizke gostote (ocenjene na 1.61 g/cm^3 za čisto kristalinično celulozo oblike I β). Izboljšane lastnosti končnih nanokompozitnih materialov ojačanih s celuloznimi nanofibrilami izhajajo iz visokih vrednosti elastičnega modula, ki je potencialno močnejši od jekla in dosega vrednosti v višini 137 GPa, podobno kot meri elastični modul za kevlar vlakna. Zaradi lahke strukture in visoke trdnosti bionanokompoziti na osnovi celuloznih nanostruktur svojo aplikativno vrednost iščejo kot sestavni deli v vesoljski in avtomobilski industriji, v navtiki ter na ostalih konstrukcijskih področjih, kjer je zaželjena visoka korozijska odpornost. Takšni sistemi so v interesu papirne in embalažne industrije (Žepič in sod., 2014), lahko se uporabljajo kot stabilizatorji emulzij, filtrirne membrane za prečiščevanje vode, toplotno in zvočno izolacijski materiali ali kot osnove za elektronske zaslone. Celulozni materiali niso električno niti toplotno prevodni materiali, vendar nekatere objavljene študije nakazujejo, da je mogoče izdelati tudi nanokompozitne materiale na osnovi celuloznih nanofibril, ki imajo prevodni značaj. Kot so objavili že Žepič in sod., (2014 cit. po Žepič in sod. 2014), bi bila uporaba električno prevodnih nanokompozitov možna pri oblikovanju elektronskega vezja kot posebna vrsta tako imenovanega »pametnega papirja«. Morda opravičuje izdelavo takšnih, relativno dragih materialov njihova uporaba na področju medicine. Biorazgradljivi in biokompatibilni nanokompoziti z izboljšanimi lastnostmi trdnosti in togosti se lahko uporabljajo kot medicinski implantanti (umetna kardiovaskularna tkiva, mikrožilne endoprotektike, umetni meniskus, zaščitni ovoji za rekonstrukcijo živčevja, srčne naprave). Fizikalne in mehanske lastnosti celuloznih fibril so namreč prednosti, ki temu izjemnemu materialu omogočajo uporabo pri začasem in učinkovitem celjenju ran v obliki nanoceluloznih membran (Žepič in sod., 2014). Zaradi že znane uporabe implantantnih biomaterialov v medicini se tudi na tem področju odpirajo nove možnosti za uporabo celuloznih nanostruktur.

3.5.4 Biorazgradljiva polimerna matrična osnova

Biorazgradljivi polimeri so izdelani na osnovi obnovljivih naravnih virov in se ob koncu njihove življenjske dobe pretvorijo v vodo, ogljikov dioksid, biomaso in druge snovne produkte pod vplivom biotskih (živih) dejavnikov. V najširšem kontekstu biopolimere lahko razvrstimo v tri glavne skupine (Khalil in sod., 2012) :

- naravni polimeri, ki nastajajo v rastnih ciklih celic živih organizmov,
- sintetično proizvedeni biopolimeri na osnovi fermentacijskih postopkov naravnih spojin,
- polimeri, proizvedeni s pomočjo mikroorganizmov ali gensko spremenjenih bakterij.

3.6 METODE PRIDOBIVANJA NANOFIBRILIRANE CELULOZE

3.6.1 Ekstrakcijske metode nanofibrilirane celuloze

Številni procesi so bili uporabljeni za ekstrakcijo zelo očiščenih nanofibril iz celuloznih snovi. Vse te metode so vodile do različnih vrst nanofibrilnih snovi, odvisno od surove celulozne snovi in njene priprave, ter kar je še bolj pomembno, odvisno od samega razgradnega postopka.

3.6.2 Proces nastanka pulpe

Pulpa je sestavljena iz celuloznih vlaken, ponavadi pridobljenih iz lesa. Sprostitev teh vlaken iz lesne matrice lahko poteka na dva načina, in sicer mehansko ali kemično. Mehanska metoda je energijsko potratna; vendar izkoristi skoraj ves lesni material. Pri kemičnem nastanku pulpe približno le polovica lesa postane pulpa, ostala polovica je raztopljena. Vendar moderni kemični mlini za proizvodnjo pulpe učinkovito povrnejo kemikalije in zažgejo ostanke. Toplota sežiga pokrije vso porabo energije mlinov za proizvodnjo pulpe (Khalil in sod., 2012).

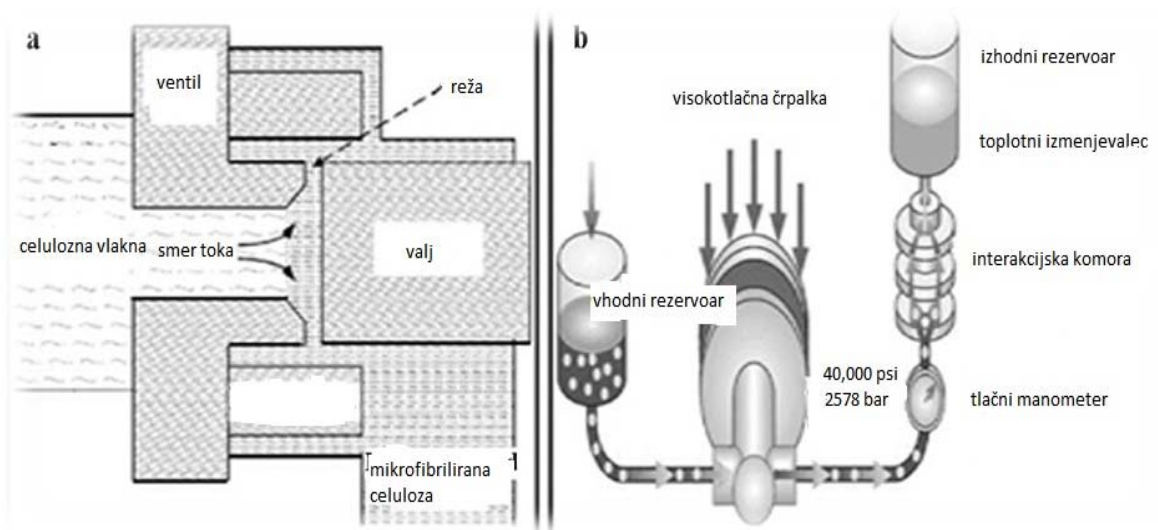
3.6.3 Mehansko pridobivanje pulpe

Pulpa iz zmletega lesa je proizvedena s stiskanjem okroglih lesenih debel ob rotirajoč cilinder, narejen iz peščenjaka, kar strga vlakna iz debel. Drugi tip mehanske pulpe je rafinirana pulpa, ki jo pridobimo z dodajanjem lesnih trsk v središče rotirajočih, očiščevalnih diskov ob prisotnosti vodnega pršenja. Diski so žlebičasti. Bližje robu diska pride lesni material, finejša je pulpa, razen vlaken, ki se sproščajo iz lesne matrice, mehanska pulpa vsebuje tudi drobce. Ti so manjši delci, na primer zlomljena vlakna, kar daje mehanski pulpi značilne optične lastnosti (Khalil in sod., 2012).

3.6.4 Homogenizacija

Fibrilacija vlaken pulpe, da bi dobili mrežno strukturo podobno pajkovi mreži iz delcev nano velikosti, imenovano mikrofibrilirana celuloza, je izvedena preko mehanske obdelave vlaken pulpe, ki sestoji iz postopkov očiščevanja in homogenizacije pod visokim pritiskom. Uporabljen postopek očiščevanja (rafiniranja) je običajen v papirni industriji in je izveden s pomočjo stroja za rafiniranje. Ta vsebuje diske (valje) in raztopljena suspenzija vlaken je potisnjena preko reže med rotor in stator diske, ki imajo na površino pritrjene palice in žlebiče (utore), ob katere se ponavljajoče ciklično pritiskajo vlakna. Ta mehanska obdelava povzroči vlaknom ireverzibilne spremembe in poveča njihov potencial za vezavo, s spremembo njihove morfologije in velikosti. V homogenizacijskem postopku se raztopljena kaša celuloznih vlaken, ki je bila predhodno obdelana z rafiniranjem, prečrpava pod visokim tlakom preko ventilne konstrukcije. Ko se ta ventil odpira in zapira v hitrem zaporedju, so vlakna podvržena velikemu pritisku strižnih in udarnih sil. Ta kombinacija

sil povzroči visoko stopnjo mikrofibrilacije celuloznih mikrovlaknen tako, da dobimo mikrofibrilirano oziroma nanofibrilirano celulozo. Postopek rafiniranja je izveden pred homogenizacijo zaradi dejstva, da očiščevanje povzroči zunanjo fibrilacijo s postopnim lupljenjem zunanjih slojev celične stene (P in S1 slojev) in odkritjem S2 sloja in povzroči tudi notranjo fibrilacijo, ki razrahlja steno vlakna in s tem pripravi vlakna v pulpi za nadaljno homogenizacijo (Khalil in sod., 2012). Nakagaito in Yano (2004, cit. po Khalil in sod., 2012) sta raziskovala, kako stopnja fibrilacije vlaken v pulpi vpliva na mehanske lastnosti zelo močnih celuloznih kompozitov. Ugotovili so, da fibrilacija le na površini vlaken ni učinkovita pri izboljšavi trdnosti kompozita, čeprav na določeni stopnji fibrilacije pride do točno določene točke, pri kateri pride do nenadnega povečanja mehanskih lastnosti kompozitov. V razponu med 16 in 30 prehodov preko obdelave očiščanja (rafiniranja) so vlakna v pulpi prešla v stopnjo fibrilacije, ki je povzročila skokovit porast mehanskih lastnosti, najbolj občutno v upogibni trdnosti. To povečanje je bilo pripisano popolni fibrilaciji večjega dela vlaken. Za pulpe, ki so bile dodatno homogenizirane pod visokim pritiskom, se je moč kompozita povečala linearno z vrednostmi zadrževanja vode, ki označujejo odkrit površinski del celuloze in so dosegli maksimalno vrednost pri 14 prehodih skozi homogenizator (slika 7).



Slika 7: shematska prezentacija a) homogenizatorja, b) mikrofluidizator (Khalil in sod., 2012).

3.6.5 Pridobivanje pulpe

Glavna strategija za izolacijo vlaken iz lesnih predelkov je z odstranitvijo matrične (osnovne) substance lignina. Delignifikacija se izvede z razgradnjo ligninskih molekul, privedbo v raztopino in odstranitvijo z izpiranjem. Vendar ne obstajajo molekule, ki bi delovale le na lignin. Zato je tudi določena količina ogljikovih hidratov (celuloz in hemiceluloz) zgubljena v postopku. Poleg tega popolna odstranitev lignina ni mogoča brez močnih poškodb ogljikovih hidratov. Po delignifikaciji nekaj lignina torej ostane v pulpi in ta količina je določena s kapa številom pulpe. Po svetu proizvedejo približno tri četrtine kemičnih pulp, od katerih je večina proizvedena s sulfatnim procesom ali kraftom. Sulfatni

proces je po svetu dominantna kemična metoda za proizvodnjo pulpe. Kemikalije, ki se uporabljajo pri tem procesu, so natrijev hidroksid (NaOH) in natrijev sulfid (Na_2S), z OH^- in HS^- kot aktivnimi anioni. Vodikov sulfid je glavno delignifikacijsko sredstvo in hidroksid zadrži ligninske fragmente v raztopini. Mogoče je tudi, da uporabimo le natrijev hidroksid in ta proces se imenuje natrijevo kuhanje. Sulfitni postopek vključuje raztapljanje lignina z žveplasto kislino (H_2SO_3) in hidrosulfitnimi ioni (HSO_3^-) kot aktivnimi anioni v tem postopku kuhanja. Nedavno razvite metode za proizvodnjo pulpe vključujejo uporabo organskih topil, kot so etanol, metanol in peroksiocetna kislina ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) za delignifikacijo. Na koncu je pulpa lahko beljena, da bi dobili bolj bel proizvod z manjšo količino nečistoč in izboljšano odpornostjo proti staranju (rumenenju in krhkosti). Ta vpliv je povezan predvsem z ligninom in kemično pulpo. V številnih fazah so uporabljene različne kemikalije za beljenje, na primer vodikov peroksid (H_2O_2), klorov dioksid (ClO_2), ozon (O_3) ali peroksiocetna kislina. Če primerjamo sulfatni postopek in sulfitni postopek, obstajajo številne razlike v končnem proizvodu pulpe. Sulfitne pulpe se lažje belijo in imajo večji izplen. Prav tako se lažje očistijo (rafinirajo) in zato potrebujejo manj energije. Po drugi strani je papir iz sulfatne pulpe na splošno močnejši od tistega iz sulfitnih pulp, čeprav je stopnja polimerizacije nižja v sulfatni celulozni pulpi (Khalil in sod., 2012).

3.6.6 Kislinska hidroliza

Pripravljene so bile suspenzije nanokristalinične celuloze. Hidroliza je bila izvedena z žveplovo kislino med stalnim mešanjem. Takoj po kislinski hidrolizi je bila suspenzija raztopljena z desetkratno količino deionizirane vode, da pogasi reakcijo. Suspenzija se centrifugira pri 6000 rpm za 10 minut, da se celuloza koncentrira in da se odstrani odvečno kislino v vodi. Končno oborino je potrebno odcediti, ponovno centrifugirati in izvesti dializo z vodo za 5 dni, do konstantnega nevtralnega pH (Khalil in sod., 2012).

3.6.7 Parna eksplozija

Številne metode se uporabljajo za ekstrakcijo očiščenih mikrovlaknen iz rastlinske celične stene. Ponavadi temeljijo na zaporednih kemičnih in mehaničnih obdelavah. Obdelava s parno eksplozijo je trenutno še vedno intenzivno raziskovana kot obetajoča metoda priprave pred obdelavo. Spojine lignocelulozne biomase so lahko frakcionirane v biopolimerne sestavne dele s tehnologijo parne eksplozije. Obdelava različnih virov biomase s parno eksplozijo so proučevali mnogi raziskovalci. Postopek parne eksplozije je prvi predstavil Mason leta 1927 za razbitje lesa v vlakna za proizvodnjo plošč (Khalil in sod., 2012). Obdelava lignoceluloznih virov s paro pod visokim pritiskom, za kratek čas, čemur sledi nenadna dekompresija (eksplozija), predstavlja enostavno obdelavo za biomaso, in doseže razbitje lesa v vlakna ali "mulčenje" s kombinacijo kemičnih in mehanskih delovanj. Med postopkom parne eksplozije je surov material izpostavljen pari pod pritiskom, čemur sledi hitra redukcija pritiska, kar povzroči precejšen razpad lignocelulozne strukture, hidrolizo hemicelulozne frakcije, depolimerizacijo ligninskih komponent in defibrilizacijo (Khalil in sod., 2012).

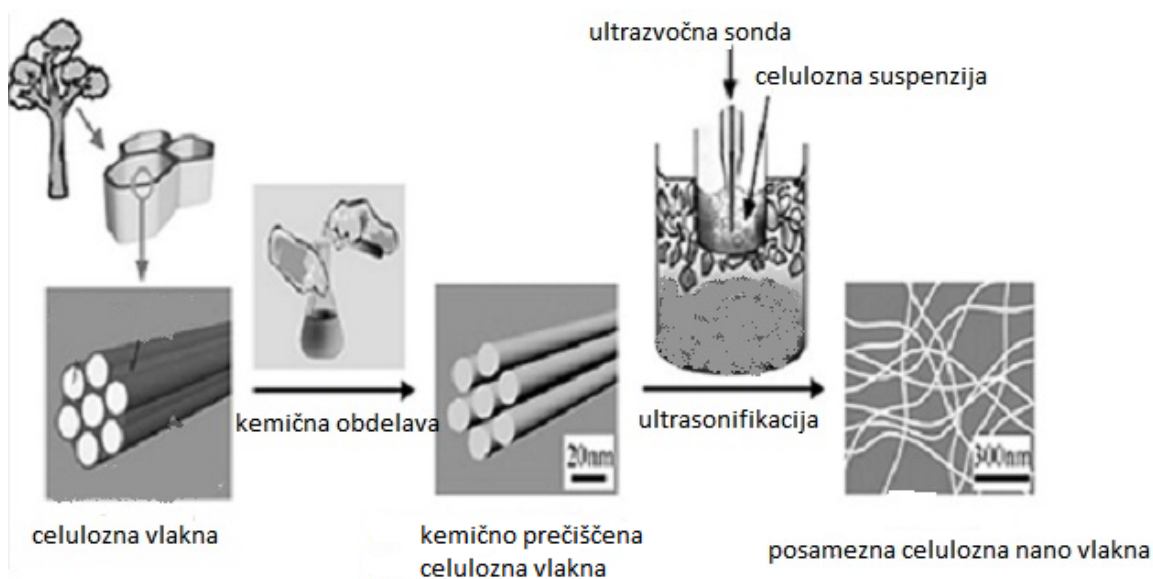
Vplivi tega postopka na biomaso so:

- razcep nekaterih dostopnih glikozidnih povezav,
- razcep β -eterskih povezav lignina,
- razcep vezi lignino-ogljikohidratnega kompleksa,
- manjša kemijska modifikacija lignina in ogljikovih hidratov.

Oba, razmerje stranic in procentualni izplen, s to tehniko pridobljene nanoceluloze sta bila zelo visoka v primerjavi z ostalimi konvencionalnimi metodami.

3.6.8 Visoko intenzivna ultrasonifikacija

Ta proces je sestavljen iz kombinacije kemijskih predobdelav in visoko intenzivne ultrasonifikacije (slika 8). V kemijski fazi predobdelave so lesna vlakna očiščena za pripravo celuloznih vlaken po običajnih metodah (Khalil in sod., 2012). Najprej je lignin odstranjen iz vzorcev s pomočjo zakisanega natrijevega klorita (ASC) pri 75 °C za eno uro; ta proces je potem ponovljen petkrat, dokler produkt ne postane bel. Potem so vzorci obdelani v 3 ut % kalijevem hidroksidu pri 80 °C za dve uri in potem še v 6 ut % kalijevem hidroksidu pri 80 °C za izpiranje hemiceluloz, ostanek škroba in pektina. Po seriji kemijskih obdelav so vzorci filtrirani in sprani z destilirano vodo, dokler ostanek ni nevtraliziran. Da bi se izognili nastanku močnih vodikovih vezi med nanovlakni po odstranitvi matrice, so vzorci hranjeni v nabrekli stanju s pomočjo vode med celotnim kemijskim postopkom. Po kemijski predobdelavi so očiščena celulozna vlakna namočena v destilirani vodi (koncentracija ~0.5 % mase). Okoli 120 ml raztopine s kemijsko očiščenimi celuloznimi vlakni je potem nameščeno v običajni ultrasonični generator frekvence 20-25 kHz, ki je opremljen s cilindrično sondo iz titanove zlitine na konici, s premerom 1,5 cm. Sledi ultrasonifikacija, ki se izvaja 30 min z namenom izolacije nanovlaken. Da bi preučili vpliv ultrasonične intenzitete na nanofibrilacijo kemično očiščenih celuloznih vlaken, je ultrasonifikacija izvedena pri različnih močeh: 400, 800, 1000 in 1200 W. Ultrasonična obdelava je izvedena v vodni/ledeni kopeli. Led je prisoten celoten čas ultrasonifikacije.



Slika 8: Postopek ločitve celuloznih nanovlaken (Khalil in sod., 2012).

3.6.9 Liofilizacija – sušenje z zamrzovanjem

Liofilizacija ali sušenje z zamrzovanjem je postopek, s katerim odstranimo vodo iz bioloških in organskih snovi, ki bi jih s segrevanjem poškodovali, hkrati pa ohranimo njihovo strukturo in sestavo. Postopek je počasen in porabi 3-krat več energije kot konvencionalno sušenje, zato ga uporabljamo le za občutljive in drage produkte. Liofilizacija temelji na zamrznitvi vode, čemur sledi zmanjševanje tlaka in dodajanje dovolj velike količine toplote, da zamrznjena voda v materialu sublimira neposredno iz trdnega v plinasto agregatno stanje. Proces delimo na tri faze: zamrzovanje, primarno sušenje in sekundarno sušenje.

3.6.9.1 Zamrzovanje

V procesu zamrzovanja se material zamrzne. V laboratoriju se običajno material namesti v posebno stekleno komoro, vrtečo se v kopeli, ki je hlajena z mehanskim ohlajevanjem, suhim ledom in metanolom (ledeno-alkoholna kopel) ali tekočim dušikom. V večjem obsegu je zamrzovanje izvedeno v zamrzovalno-sušilnem stroju. Pri zamrzovanju je pomembno ohladiti material pod njegovo trojno točko, najnižjo temperaturo, kjer je material hkrati v trdnem in tekočem agregatnem stanju. S tem zagotovimo pojav sublimacije in se izognemo taljenju. Večje kristale je v postopku liofilizacije lažje uporabiti. Dobimo jih s počasnim zamrzovanjem produkta. V primeru hrane ali materialov z nekoč živimi celicami pa veliki ledeni kristali uničijo celične stene. Običajno so zamrzovalne temperature med -50 in -80 °C. Zamrzovalna faza je najbolj kritična v celotnem procesu liofilizacije, saj lahko v primeru nepravilnega izvajanja pride do uničenja produkta.

3.6.9.2 Primarno sušenje

Med fazo primarnega sušenja znižamo tlak (na nekaj milibarov) in dovedemo dovolj toplote materialu, da voda sublimira. V začetni fazi sušenja sublimira okoli 95 % vode v materialu. Ta faza mora biti počasna (v industrijski obdelavi lahko traja nekaj dni), kar se v primeru, da dovedemo preveč toplote, lahko spremeni struktura materiala. Tlak je nadzorovan s pomočjo parcialnega vakuma. Vakuum pospeši sublimacijo. Hladna kondenzacijska komora in/ali kondenzacijske plošče predstavljajo površino, kjer se lahko vodna para kondenzira. Kondenzator ne igra nobene vloge pri zamrzovanju materiala, ampak preprečuje vodni pari, da bi dosegla vakumsko črpalko, kar bi lahko zmanjšalo njen učinek. Temperature v kondenzatorju so običajno nekje okoli $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. V tej fazi se toplota dovaja s kondukcijo ali z radiacijo, medtem ko je uporaba konvekcije neučinkovita.

3.6.9.3 Sekundarno sušenje

Cilj sekundarnega sušenja je odstraniti nezamrznjene vodne molekule, kajti led je bil že odstranjen s sublimacijo med primarno fazo sušenja. Ta del liofilizacijskega procesa je odvisen od adsorpcijskih izoterm materiala. V tej fazi je temperatura višja kot v primarni fazi sušenja in je lahko celo nad $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, saj hočemo prekiniti fizikalno-kemijske interakcije, ki so nastale med vodnimi molekulami in zamrznjenim materialom. Običajno znižamo tudi tlak, da pospešimo desorpcijo (proces nasproten absorpciji). V nekaterih primerih pa je treba ohraniti visok tlak. Ko je proces liofilizacije končan, vakum izničimo z inertnim plinom (npr. dušikom) in nato je material neprodušno zaprt. Na koncu procesa se v produktu nahajajo zelo nizke koncentracije vode (nekje med 1 in 4 %).

3.7 MODIFIKACIJA MIKROFIBRILIRANE CELULOZE

Zaradi hidrofilne narave mikrofibrilirane celuloze (MFC ali NFC) ne more biti homogeno dispergirana v večini nepolarnih polimernih sredstvih. Posledično je MFC modifikacija zanimiva zato, da bi izboljšali kompatibilnost s širšo izbiro matric. Čeprav je bilo predlaganih veliko metod za modifikacijo celuloznih površin, vključno s koronskimi ali plazemskimi razelektritvami, površinske derivatizacije, cepitve kopolimerov na površino ali uporaba surfaktantov (Khalil in sod., 2012), je število poročil o površinski modifikaciji nanoceluloznih vlaken, še posebej NFC, omejeno. Nekateri pristopi, ki so imeli za cilj narediti nanocelulozne snovi hidrofozne, so na kratko opisani v nadaljnjem besedilu.

3.7.1 Acetilacija

V raziskavah je bila celuloza delno acetilirana, da bi spremenili njene fizikalne lastnosti, medtem, ko bi ohranili mikrofibrilarno morfologijo. V tem primeru je imela stopnja acetilne substitucije ključni vpliv na lastnosti snovi. Ifuku in sod. (2007, cit. po Khalil in sod., 2012) je ugotovil, da je acetilacija izboljšala transparentnost in zmanjšala higroskopskost celuložno/akrilnih smolnatih kompozitnih snovi. Vendar pa so kompoziti imeli optimalno stopnjo substitucije (DS) in prevelika acetilacija je zmanjšala njihove

lastnosti. Acetilacija naj bi tudi izboljšala odpornost na termično razgradnjo celuloznih vlaken (Khalil in sod., 2012). O raziskavah acetilacije na NFC površinah do sedaj niso poročali.

3.7.2 Siliranje

Gousse in sod. (2004, cit. po Khalil in sod., 2012) so uporabili izopropil dimetilklorosilan za površinsko sililacijo celuloznih mikrofibril, ki so jih dobili s homogenizacijo parenhimskih celičnih sten. Ti avtorji so trdili, da so mikrofibrile zadržale svoje morfološke lastnosti pri blagih sililacijskih pogojih in so se lahko disperzirale na nekosmičasti (flokulacijski) način v organska topila. Andresen in sod. (2006, cit. po Khalil in sod., 2012) so z hidrofobiranjem MFC prišli do rezultatov, da je, kadar so bili sililacijski pogoji preostri, lahko prišlo do delne raztopitve MFC in izgube nanostrukture. Film pripravljeni iz modificirane celuloze z vlivanjem raztopine so pokazali zelo visok stični kot z vodo (117–1460). Verjetno je, da poleg zmanjšanja površinske energije, večja površinska hrapavost kot posledica modifikacije, lahko prispeva k povečani hidrofobnosti. Prav tako so poročali, da je bil MFC, ki so ga naredili higrofobnega, lahko uporabljen za stabilizacijo emulzij vrste voda v olju (Khalil in sod. 2012).

3.7.3 Uporaba sklopitvenih (združenih) reagentov

Lu in sod. (2008, cit. po Khalil in sod., 2012) so uspešno modificirali MFC z uporabo treh različnih reagentov, (3-aminopropil) trietoksi silanom (APS), 3-glicidil propil trimetoksi silanom in soljo titanove kisline (Lica 38), da bi povečali sprijetost med mikrofibrilami in matrico iz polimerne epoksi smole. Ta modifikacija površine je spremenila značilnost MFC iz hidrofilne v hidrofobno, medtem ko je kristalinična struktura celuloznih mikrofibril ostala enaka. Med testiranimi sklopitvenimi dejavniki je titanat dal najbolj hidrofobno površino, morda zaradi nižje polarnosti alkilne verige titanatnega modifikatorja. Za razliko od združitve s silanom, naj bi združitev s titanatom nastala preko alkoholize ali transesterifikacije (preestrenja), površinske kelacije ali zamenjave koordinacijskih kompleksov (kompleksnih spojin). Kadar so na površini substrata prisotne hidroksilne skupine, alkoksi titanatnih združenih dejavnikov reagirajo s hidroksilnimi skupinami tako, da nastane monomolekularni sloj.

3.7.4 Cepljenje na površino

Stenstad in sod. (2008, cit. po Khalil in sod., 2012) poročajo o treh metodah za modifikacijo MFC s heterogenimi reakcijami v vodnih kot tudi v organskih topilih. Epoksidna funkcionalnost je bila dodana na MFC površino z oksidacijo s cerijevim (IV) oksidom, čemur je sledilo cepljenje glicidil metakrilata (GMA) na MFC površino. Reaktivne epoksidne skupine lahko služijo kot začetna točka za nadaljno dodajanje funkcionalnosti z ligandi, ki ponavadi ne reagirajo s površinskimi hidroksilnimi skupinami, ki so prisotne v nativni MFC. Glavna prednost te tehnike je, da je reakcija izvedena v vodnem mediju, zato se izognemo uporabi organskih topil in zamudnim postopkom

menjave topil. S to metodo lahko pripravimo celulozna nanovlakna s površinskim slojem zmerne hidrofobnosti. Pri isti raziskavi so dobili veliko bolj hidrofobno MFC površino s cepljenjem heksametilen diizocianata, čemur je sledila reakcija z amini. Sukcinske in maleinske kislinske skupine lahko naneseemo direktno na MFC površino kot monomolekularni sloj z reakcijo med ustreznimi anhidridi in površinskimi hidroksilnimi skupinami MFC (Khalil in sod., 2012). Siqueira in sod. (2009, cit. po Khalil in sod., 2012) so dodali n-oktadecil izocianat ($C_{18}H_{37}NCO$) kot cepilno sredstvo z namenom izboljšati kompatibilnost MFC s polikaprolaktonom (PCL). Potencialno uporabo kemično obloženih konopljinih nanovlaken kot ojačitvenih sredstev za biokompozite sta preučevala Wang in Sain (2007, cit. po Khalil in sod., 2012). Celulozna nanovlakna so bila obdelana s petimi različnimi kemikalijami: etilen akrilno kislino, stiren maleinskim anhidridom, gvanidinijevim kloridom ($GdmCl$), ter kelkolid HVF in LVF stabilizatorja (propilen glikol alginat, PGA). Bionanokompoziti so bili pripravljene iz PLA in PHB kot matrice. Nanovlakna so bila samo delno disperzirana v polimerih in so zato bile mehanske lastnosti slabše od tistih predvidenih v teoretičnih izračunih. Čeprav je ponavadi namen nanoceluloznih modifikacij povečati kompatibilnost z nepolarnimi polimeri in s tem izboljšati mehanske lastnosti, lahko kemijska modifikacija tudi doda dodatno funkcionalnost nanoceluloznim materialom. Na primer, za pozitivno nabito MFC funkcionalizirano z aminom poročajo, da je antimikrobno aktiven v biomedicinski uporabi (Khalil in sod. 2012) in so prav tako dodali dodatno funkcionalnost mikrofibriliranemu celuloznemu filmu s cepljenjem oktadecildimetil (3(trimetoksisilil)propil) amonijevega klorida (ODDMAC) na celulozo. Površinsko spremenjeni MFC filmi so pokazali antibakterijsko aktivnost na gram pozitivne in gram negativne bakterije tudi pri zelo nizkih koncentracijah antimikrobnega sredstva na površini; ubili so več kot 99 % *Escherichie coli* in *S. aureus*, kadar je bila koncentracija dušikovih atomov iz ODDMAC na površini filma več kot 0,14 % .

3.8 CNC CELULOZNI NANOKOMPOZITI

Drugo generacijo materialov, ki imajo za osnovo celulozo, osredotočeno na nanometrično skalo, predstavljajo celulozni nanokristali (CNC), ki nudijo nove lastnosti, vključno z visoko biorazgradljivostjo, večjo enakomernostjo in trpežnostjo. Celulozne nanokristale (CNC) so uspešno vpeljali v PLA matrico Fortunati in sodelavci, uspela pa jim je tudi vpeljava v PHB matrico (Arrieta in sod., 2014), kar se je pokazalo v izboljšanju mehanskih lastnosti, ki so bile boljše kot pri drugih ojačitvenih materialih.

Vpeljava CNC v PLA matrico je pokazala izboljšanje kisikovih bariernih lastnosti PLA-ja. Zato so primerni za pakiranje hrane. Še več, vpeljava CNC omogoča zmanjšanje količine biopolimera v končni tvorbi, kar nudi dodatne prednosti, saj so popolnoma obnovljivi in biorazgradljivi, imajo visoko togost in nizko gostoto. CNC-ji so pogosto sintetizirani s kislinsko hidrolizo mikrokristalne celuloze (MCC). Vendar pa je homogena disperzija CNC v PLA matrici težko dosegljiva zaradi svojega hidrofilnega značaja. Ena strategija, ki daje prednost disperziji CNC-ja in s tem končnim lastnostim končne tvorbe, uporablja sufraktant za modifikacijo površine CNC-ja. V tem delu je bila inovativna kombinacija zmesi PLA-PHB, ojačanih s celuloznimi nanokristali, pripravljena s stiskanjem talin, čemur je sledila tvorba filma z glavnim ciljem proizvodnje novih biorazgradljivih

trikomponentnih sistemov s povečanim medsebojnim delovanjem, kristaliničnostjo in termičnimi lastnostmi. Glavni cilj je ocena učinka sintetiziranih celuloznih nanokristalov (CNC) in s sufraktantom modificiranimi celuloznim nanokristali (CNCs) v PLA-PHB zmesih s ciljem izboljšati možnosti obdelave PLA-PHB in pridobiti biorazgradljiv film, z osnovo na PLA matrici s povečano kristaliničnostjo za potrebe pakiranja hrane. S tem namenom so pripravili PLA-PHB matične zmesi z mešanjem talin, pred obdelavo filma pa so bili dodani še CNC in CNCs, za boljšo disperzijo celuloznih nanokristalov v PLA in PLA-PHB matrikah. Disperzija celuloznih nanokristalov med procesiranjem in v pridobljenih nanokompozitnih filmih je bila posebej omenjena. Še en problem, ki zadeva razvoj takšnih sistemov, je termična stabilnost zaradi vpeljave celuloznih nanokristalov njihove modifikacije in degradacije med obdelavo. Zato so bile opravljene tudi izotermične in termodinamične raziskave. Poleg tega so bile izvedene celotne morfološke in strukturne karakterizacije pridobljenih nanokompozitnih filmov (Arrieta in sod., 2014).

4 MATERIALI IN METODE

4.1 MATERIALI

4.1.1 Nanofibrilirana celuloza

Nanofibrilirana celuloza (NFC) je bila dobavljena od centra biokompozitov in biomaterialov, Univerza Toronto, Kanada, kot vodna suspenzija z vsebnostjo 1,6 ut %, velikosti od 20 do 60 nm. Čistot celuloze v tem vzorcu je bila 91 %. Vsebnost lignina je bila manj kot 0,3 %. Druge preostale sestavine so bile predvsem hemiceluloze. Anhidrid očetne kisline (Ac O, ≥ 99 %), N,N dimetilformamid (DMF brezvodni, 99,8 %) piridin (brezvodni, 99,8 %), kloroform (brezvodni ≥ 99 %, z 0,5-1,0 % etanol kot stabilizator), etanol (96 %) in aceton (99,5 %) so bili vsi naročeni pri Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemčija). Reagente smo uporabili brez predhodnega prečiščevanja.

4.1.2 Anhidrid očetne kisline

Anhidrid očetne kisline je najpomembnejši anhidrid karbonskih kislin. Je brezbarvna tekočina, se ne meša z vodo in je ostrega vonja. Topen je v etru, kloroformu in benzenu. Reagira z alkoholi do tvorbe estrov. Pridobiti ga je mogoče neposredno z oksidacijskim postopkom tekoče faze acetaldehida preko verige prostih radikalov, ki tvorijo porocetno kislino kot intermediat. Porocetna kislina nato reagira z acetaldehidom, tvori se anhidrid očetne kisline in voda. Anhidrid očetne kisline je mogoče pridobiti tudi s pomočjo karbonizacije metilnega acetata, postopka oksidacije ali uporabe ketenov (Gunardson, 1998). Uporablja se kot sredstvo za acetiliranje, v proizvodnji acetatne svile in kot reagent za nekatere biokemijske reakcije (Žepič in sod., 2014).

4.1.3 Katalizator – Piridin

Piridin je organska spojina in na molekularnem nivoju predstavlja šestčlenski ciklični obroč s petimi atomi ogljika in enim atomom dušika. Čista substanca pirdina je brezbarvna, šibko alkalna, vnetljiva in vodotopna tekočina neprijetnega vonja. Pridobivamo ga z organsko sintezo ali iz surove katranove smole. Uporablja se kot predhodna sestavina za sintezo agrokemikalij, kot na primer herbicidov, insekticidov ter farmacevtskih izdelkov, vitaminov (B6), lepil in dišav. Pirdin se pogosto uporablja kot katalizator pri reakciji acetiliranja. Pirdin je Nukleofil za karbonilne skupine (Žepič in sod., 2014).

4.1.4 Topilo – N,N Dimetilformamid (DMF)

DMF je organska spojina, ki se upravlja kot topilo v kemijskih reakcijah in sintezah organskih spojin. Je brezbarvna tekočina, brez vonja. Lahko nastopa tudi kot katalizator pri reakcijah karboksilacije. Meša se z vodo ter z večino ostalih kemijskih organskih spojin. Je

derivat formamida in amida mravljične kisline. Njegova proizvodnja poteka preko katalizirane reakcije dimetilamina in ogljikovega monoksida v metanolu ali pa preko reakcije metil metanoata in dimetilamina. Uporablja se tudi v proizvodnji različnih produktov, ki zahtevajo burne kemijske reakcije. Je nujno potreben pri postopkih izdelave akrilnih vlaken in drugih umetnih snovi. Kot topilo se uporablja v farmacevtskih postopkih tvorbe pepitidnih vezi, razvoju in proizvodnji pesticidov, umetnega usnja, filmov, vlaken, adhezivnih sistemov in površinskih premazov (Žepič in sod., 2014).

4.2 METODE

4.2.1 Sušenje NFC z zamrzovanjem

Sušenje z zamrzovanjem smo uporabili za postopek površinske modifikacije NFC in izdelave nanokompozitnih materialov. Uporabili smo LyoQuestfreezedryer (Telstar). Pogoji sušenja so predstavljeni v preglednici 3. Pri eksperimentalnem postopku sušenja z zamrzovanjem smo suspenzijo najprej zamrznili s postopkom hitrega zamrzovanja v tekočem dušiku, nato pa zamrznjen vzorec prenesli v liofilizator za potek sušenja oziroma sublimacije ledu iz vzorcev. Sušene produkte smo do pričetka analitskih preiskav in uporabe v nadaljnjih postopkih hranili v eksikatorju.



Slika 9: Sušilnik za sušenje z zamrzovanjem.

Preglednica 3: Pogoji sušenja z zamrzovanjem vodnih suspenzij NFC

Eksperiment	Vzorec	Oprema	Pogoji	Čas sušenja
Kemična modifikacija in Izdelava nanokompozitov	NFC ₂ (NFC)	LyoQuest Freezedryer	Tlak = 0,040 mbar, T. pladnjev = 22 °C; T. kondenzatorja = -50 °C	72 h

4.2.2 Heterogena acetilacija NFC

Za potek kemične modifikacije NFC smo pripravili disperzni sistem na osnovi DMF s trdnim deležem snovi 1 %. Postopek priprave NFC/DMF disperznega sistema je podana v preglednici 4.

Preglednica 4: Postopek priprave in oznaka NFC/DMF disperznih sistemov

Oznaka	Postopek priprave NFC/DMF disperznih sistemov
NFC _{FD} /DMF	Dispergiranje NFC ₂ pridobljene s postopkom sušenja z zamrzovanjem (NFC _{2FD}) v DMF s pomočjo homogenizacije (Ultra Turrax T 25 basic, IKA-Werke, Staufen, Nemčija) in visoko intenzivne ultrazvočne obdelave (UltrasonicVibracell VC500, SonicsandMaterials, ZDA).

Za potek acetilacije smo pripravili heterogeni sistem reakcijske mešanice z vsebnostjo 100 mL NFC/DMF in 35 mL (37,8g; 0,37 mol) anhidrida ocetne kisline (Ac₂O). Dodali smo 1 vol % piridina, ki je služil kot katalizator. Mešanico smo začeli homogenizirati pri manjših obratih za 10 min in jo nato prelili v trogrlo bučko z okroglim dnom. Opremili smo jo s hladilnim sistemom, magnetnim mešalom in stekleno cevko za dovod dušika (slika 12). Reakcija je bila vodena pri temperaturi 105 ± 5 °C, ob konstantnem mešanju in prepihanju z dušikom. Reakcija je potekala 24 ur. Po poteku reakcije smo mešanico NFC in reagentov ohladili na sobno temperaturo. Sekundarne produkte reakcije in preostale reagentne smo izločili s postopkom centrifugiranja in redisperzije v najmanj petih zaporednih ponovitvah z mešanico toluena, acetona in etanola v volumenskem razmerju 4:1:1. Acetilirane vzorce smo sušili v laboratorijskem sušilniku pri 105 °C za 24 ur ter jih do pričetka analitičnih preiskav hranili v eksikatorju.



Slika 10: Heterogeni sistem za reakcijo acetilacije.

4.2.3 Infrardeča spektroskopija

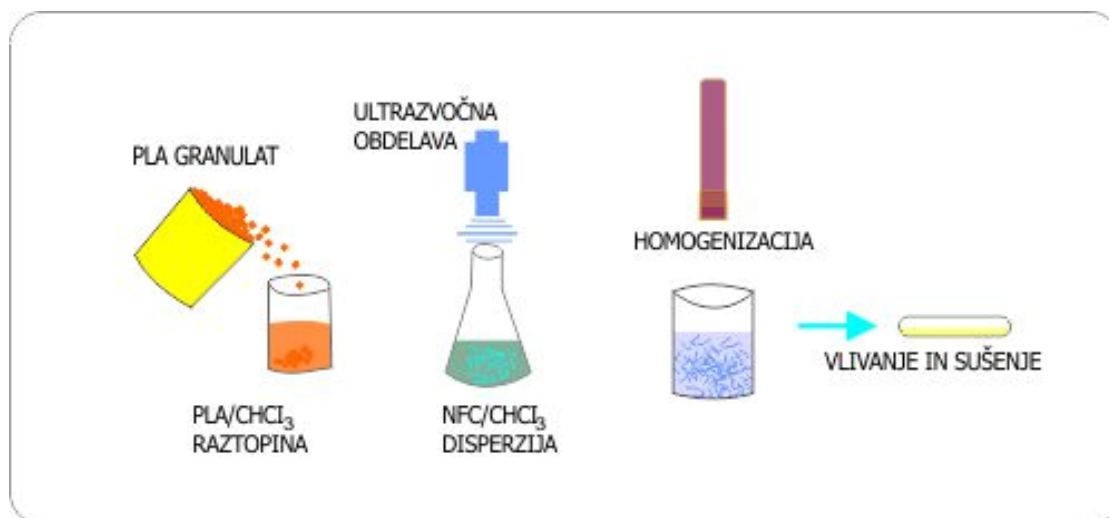
Infrardeč spekter nespremenjene in acetilirane NFC smo posneli z uporabo FT-IR spektrometra (Perkin Elmer, USA) v ATR tehniki. Posnetek je bil narejen v resoluciji 4 cm^{-1} v območju od 650 do 4000 cm^{-1} in 64 ponovitev. Po metodi, ki jo je predlagal Tingaut s sodelavci (2010) smo izračunali stopnjo substitucije oziroma delež acetilacije. Izračunali smo razmerje vrhov višine pri 1060 cm^{-1} (H1060) in 1740 cm^{-1} (H1740) s pomočjo bazne linije med 1500 in 860 cm^{-1} in med 1790 in 1690 cm^{-1} . Delež acetilnih skupin smo izračunali iz razmerja H1740/H1060. Delež acetilnih skupin smo določili z uporabo FT-IR kalibracijskih krivulj. Stopnja substitucije je bila nato izračunana z uporabo spodnje enačbe (Žepič in sod., 2014).

$$DS = (3.86 \times \text{Ac} (\%) / (102.4 - \text{Ac} (\%)))$$

4.2.4 Priprava bionanokompozitnih NFC/PLA filmov

Pri tehnologiji vlivanja nanokompozitnih filmov smo uporabili polimerno matrico PLA ter ojačitveni komponenti NFC in A_NFC. Granulat PLA smo raztopili v CHCl_3 pri sobni temperaturi ob konstantnem mešanju z magnetnim mešalom. Raztapljanje PLA granulata v omenjenem topilu je bilo zaključeno v 10 urah. Ločeno smo s 5 min postopkom homogenizacije in 10 min ultrazvočno obdelavo pripravili disperzne sisteme NFC/ CHCl_3 in A_NFC/ CHCl_3 . Za pripravo nanokompozitnih mešanic smo NFC/ CHCl_3 disperzne sisteme združili s PLA/ CHCl_3 suspenzijo in jih ponovno homogenizirali ter ultrazvočno obdelali v časovnem intervalu 5 min. Pridobljene vzorce smo vlili v petrijevke ter jih

pokrite sušili pri sobnih pogojih 72 ur. Shematični prikaz izdelave nanokompozitnih filmov je prikazan na sliki 11, končne sestave pripravljenih materialov, razmerja mešanja matrične in ojačitvene komponente pa so podane v preglednici 5.



Slika 11: Shematični prikaz izdelave nanokompozitnih filmov s tehnologijo vlivanja.

Preglednica 5: Končna sestava PLA/NFC nanokompozitnih filmov

Končna formulacija	PLA (g)	NFC (g)	A_NFC (g)	Končna sestava (ut. %)
PLA	10,0	-	-	100
PLA/NFC _{FD}				
2,5 ut. %	9,8	0,2	-	98/2
5 ut. %	9,5	0,5	-	95/5
10 ut. %	9,0	1,0	-	90/10
PLA/A_NFC _{FD}				
2,5 ut. %	9,8	-	0,2	98/2
5 ut. %	9,5	-	0,5	95/5
10 ut. %	9,0	-	1,0	90/10

4.2.5 UV Vis spektroskopija

UV-VIS spektroskopija je metoda, s pomočjo katere lahko določamo odvisnost absorpcije energije v odvisnosti od valovne dolžine elektromagnetnega sevanja, ki je v tem primeru med 190 nm in 800 nm. UV-VIS spektrofotometer je sestavljen iz vira svetlobe, filtra ali monokromatorja, držala za referenčno kiveto in kiveto z vzorcem, detektorja oz. fotopomnoževalke, ojačevalca signala in procesne enote oziroma računalnika. Rezultat UV-VIS spektroskopije so absorpcijski spektri analizirane snovi. UV-VIS spektroskopija je uporabna za določevanje in analizo komponent v polimerih, kot so ostanki monomerov,

inhibitorji in antioksidanti. Prav tako se uporablja za določevanje funkcionalnih skupin v molekuli in določevanje povprečne molske mase spojine (VŠTP., 2016).

Z UV/VIS spektroskopijo smo spremljali absorbcijo ultravijolične in vidne svetlobe pripravljenih polimernih bionanokompozitov in sklepali na transparenco filmov. Večja kot je absorbcija, nižja je prepustnost in tudi transparenca filma. Absorbcija je proces, pri katerem kemijske substance v za svetlobo prepustnem mediju selektivno sprejmejo točno določene frekvence elektromagnetnega sevanja. Ko atom, ion ali molekula absorbira fotone, pridobi s tem njihovo energijo in preide iz osnovnega v vzbujeno stanje.

Absorbanca je odvisna od količine molekul, ki absorbirajo elektromagnetno valovanje, ko le-to preide skozi raztopino (Lobnik, 2008). Z drugimi besedami, absorbanca je odvisna tako od koncentracije vzorca, kot tudi od dolžine poti svetlobe pri prehodu skozi vzorec; absorbanca je neodvisna od intenzitete elektromagnetnega sevanja. Razmerje med absorbanco, koncentracijo in dolžino poti sevanja je definirano kot Beer-Lambertov zakon.

4.2.6 Ugotavljanje odpornosti površine proti razenju

Na katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin smo izvedli metodo odpornost proti razenju. Delo v laboratoriju površinske obdelave je potekalo tako, da smo pridobljene vzorce PLA polimera z dodatkom nemodificirane NFC (2,5 %; 5 %; 10 %) in acetilirane NFC 2,5 %; 5 %; 10 % razili na površini in izmerili širino raze. Za ugotavljanje trdote površine s preizkusom razenja smo uporabili tako imenovani vzmetni svinčnik (slika 12), v katerem je vstavljena igla s konico poloblaste oblike premera 1 mm. Obremenitev na konico je lahko od 1 N do 20 N. V našem primeru je bila sila 5 N, kar nastavljamo s premikanjem drsnega obroča, s katerim stiskamo ali raztegujemo znotraj vstavljeno vzmet. Z vzmetnim svinčnikom smo s hitrostjo od 30 mm-s in 40 mm-s razili površino v dolžini vsaj 60 mm. Obremenitev na površino smo stopnjevali do te mere, da se je pri razenju pojavila plastična deformacija (sled) širine 0,6 mm, ali pa je prišlo do porušitve materiala (raza - film mešanice je razpokal) in kot rezultat smo zabeležili uporabljen silo.



Slika 12: Vzmetni svinčnik za določanje trdote s preskusom z razenjem po SIST EN ISO 1518 (Pavlič M. in sod., Kakovost površinskih sistemov pohištva slovenskih proizvajalcev, 2003).

5 REZULTATI IN RAZPRAVA

5.1 SUŠENJE

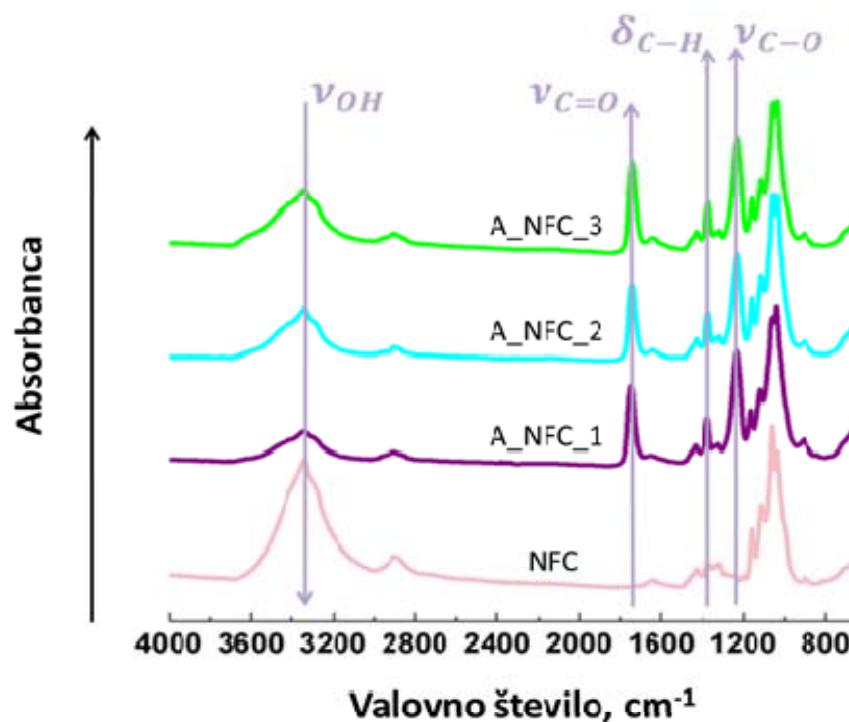
Izmed vseh preiskovanih tehnik sušenja smo izbrali metodo sušenja z zamrzovanjem za nadaljnjo uporabo sušenih produktov pri površinski modifikaciji in izdelavi nanokompozitov. Produkt, posušena NFC je bila v obliki lahkih, puhastih kosmičev, ki so se lahko dispergirali tako v organskem topilu kot tudi v vodi. Posušeno NFC smo uporabili kot vhodni material za kemično modifikacijo, acetilacijo, kjer moramo zagotoviti čim nižjo vsebnost vode v reakcijski mešanici.



Slika 13: Sušena nanofibrilirana celuloza pridobljena s sušenjem z zamrzovanjem.

5.2 FT-IR SPEKTRI NEMODIFINERANE IN ACETILIRANE NFC

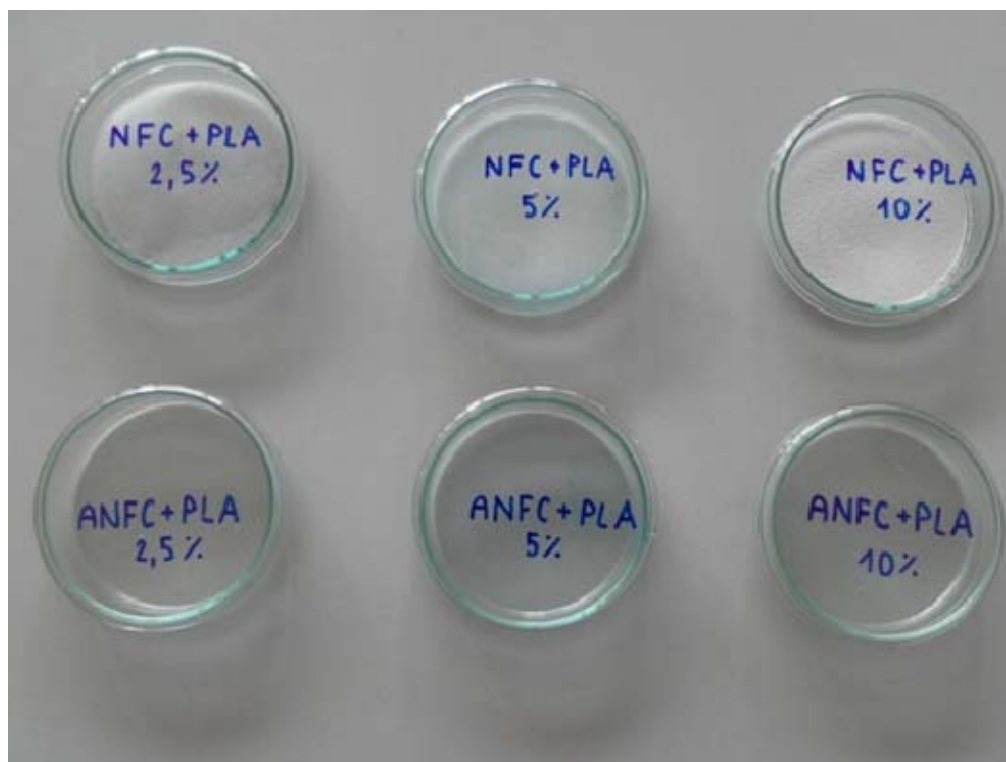
Uspešnost reakcije esterifikacije smo določevali z deležem acetiliranja oziroma s stopnjo substitucije iz FT-IR spektrov. FT-IR spektri vseh NFC acetiliranih vzorcev (slika 13) kažejo tri glavne trakove estrov pri 1740 (karbonilna vez C=O estrov, raztezanje), 1369 (C-H in -O (C=O)-CH₃) in 1234 cm⁻¹ (C-O acetilne skupine, raztezanje). Po drugi strani intenzivnost trakov raztezanja -OH vezi pri 3337 cm⁻¹ pada. Odsotnost značilnih dvojnih trakov anhidrida očetne kisline, katera se pojavita v območju od 1840 do 1760 cm⁻¹, kaže, da v acetiliranem produktu ni več prisotnega reaktanta. Odsotnost vrha pri 1700 cm⁻¹ značilnega za karboksilno skupino v spektrih acetiliranih vzorcev je razvidno, da acetilirani produkti ne vsebujejo stranskih produktov očetne kisline. Iz posnetih FT-IR spektrov sklepamo, da smo uspešno modificirali nanofibrilirano celulozo, in sicer na način, da smo del hidroksilnih skupin zaestrili z acetanhidridom. Iz razmerja H1740/H1060 vrhov višine pri 1060 cm⁻¹ (H1060) in 1740 cm⁻¹ (H1740) smo določili, da je stopnja substitucije okoli 1.



Slika 14: FT-IR spekter posušene nanofibrilirane celuloze (NFC) in trije FT-IR spektri acetilirane nanofibrilirane celuloze (A_NFC_1, A_NFC_2 in A_NFC_3) (Žepič V. in sod., 2015).

5.3 PRIPRAVA FILMOV NA OSNOVI POLIMLEČNE KISLINE Z DODATKOM NEMODIFICIRANE IN ACETILIRANE NANOFIBRILIRANE CELULOZE

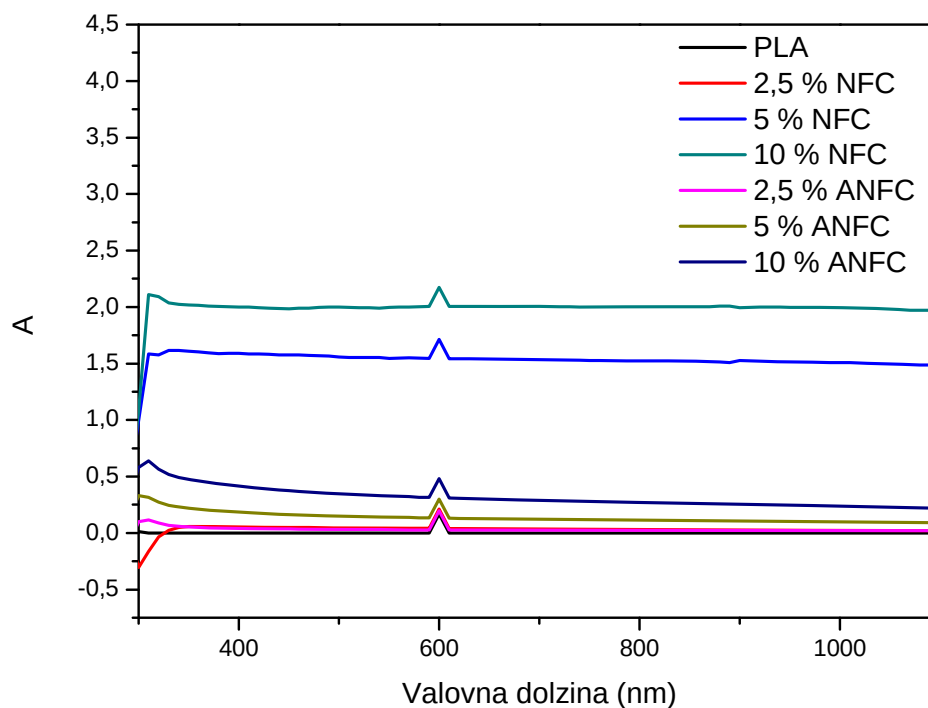
Na sliki 15 so predstavljeni filmi bionanokompozitov na osnovi PLA z dodatkom nemodificirane (2,5; 5; 10 ut. %) in acetilirane (2,5; 5; 10 ut. %) nanofibrilirane celuloze. Iz slike vidimo, da se z dodatkom nemodificirane NFC transparentnost filmov znižuje. Večji je delež nemodificirane NFC manj transparenten je film. Pri dodatku 10 % nemodificirane NFC ima bionanokompozit že izgled papirja. Pri dodatku acetilirane nanofibrilirane celuloze (ANFC) se transparentnost filmov le minimalno zniža. Tudi pri dodatku 10 % ANFC ima nanobiokompozitni film še vedno visoko transparentnost.



Slika 15: Bionanokompozitni filmi osnovani na osnovi PLA polimera z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC.

5.4 UV VIS SPEKTROSKOPIJA

Transparentnost oziroma prepustnost vidne svetlobe (od 400 do 700 nm) bionanokompozitnih filmov, na osnovi PLA polimera, z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC, smo preverjali z UV Vis spektroskopijo. Na sliki 15 so predstavljeni UV-Vis spektri bionanokompozitnih filmov na osnovi PLA z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC. Iz slike razberemo, da je absorbcija vidne svetlobe slepega vzorca (film PLA) izredno nizka. PLA filmi z dodatkom nemodificirane (2,5; 5; 10 %) NFC izkazujejo bistveno višjo absorbanco vidne svetlobe, kar se kaže tudi v manjši transparentnosti vzorca. Najvišjo absorbcija in s tem najnižjo transparentnost ima film z 10 % dodatkom NFC. Po drugi strani pa opazimo, da z višanjem dodatka ANFC (2,5; 5; 10 %) absorbanca filmov le minimalno narašča, kar nakazuje na dejstvo, da se transparentnost filmov le minimalno zmanjša.



Slika 16: UV-Vis spektri bionanokompozitnih filmov na osnovi PLA polimera z dodatkom 2,5; 5; 10 % NFC in 2,5; 5; 10 % ANFC.

5.5 ODPORNOST PROTI RAZENJU

Z metodo odpornosti proti razenju smo ugotavljali, katero razmerje med PLA in NFC oziroma ANFC bi bilo optimalno, da bi dosegli najbolj odporne filme na mehanske lastnosti površine. Vsakemu vzorcu posebej smo pripisali tudi opažanja, kaj se je med izvajanjem omenjene metode dogajalo z razlozi oziroma z vzorcem. Kontrolni vzorec na materialu PLA je bil izveden pri sili 5 N. Širina raze je 0,25 mm.

Preglednica 6: Odpornost proti razenju

Končna formulacija	Širina raze (mm)	Komentar
PLA	0,25	
PLA/NFC		
2,5 ut. %	0,2	opazna samo sled, rahla plastična def.
5 ut. %	0,45	film plastično deformiran
10 ut. %	0,6	mehanska porušitev
PLA/A_NFC		
2,5 ut. %	0,15	opazna samo rahla sled
5 ut. %	0,15	zelo slabo se vidi, opazna samo rahla sled
10 ut. %	0,2	opazna samo sled, zelo rahla plastična def.

Pri vzorcu 2,5 % NFC v PLA polimeru je bila širina raze 0,2 mm. Ugotovili smo, da z dodajanjem 5 % in 10 % NFC film postane rahlo plastično deformiran, širina raze se povečuje. Pri 10 % mešanici pride celo do mehanske porušitve filma oziroma do trganja vzorca iz česar sledi, da ni potrebno dodati več kot 2,5 % nanofibrilirane celuloze k PLA polimeru, da ostane površina optimalno odporna.

Pri vzorcih 2,5 %; 5 %; 10 % ANFC v PLA polimeru smo ugotovili, da je smotrno dodajanje ANFC do 2,5 %. Širina raze ostaja enaka prav tako pri 5 % dodatku ANFC. Širina raze se rahlo poveča in sicer na 0,2 mm, pri dodatku 10 % ANFC, obenem pa dobimo rahlo plastično deformacijo. Iz dobljenega rezultata lahko razberemo, da pri dodatku ANFC k PLA polimeru ni potrebno dodajati večje količine od 2,5 % ANFC, da dobimo izboljšane mehanske lastnosti vzorcev.



Slika 17 : Primerjava raz pri filmih z 10 % dodatkom (a) ANFC in (b) NFC PLA polimeru.

6 SKLEPI

V diplomskem delu smo želeli podrobneje proučiti kompatibilnost in porazdelitev nemodificirane in acetilirane nanofibrilirane celuloze v polimeru PLA.

Z našo raziskavo smo potrdili dve predpostavljene hipotezi:

- dodatek NFC pozitivno vpliva na mehanske lastnosti polimera PLA;
- določili smo optimalno količino potrebne NFC kot ojačitvene komponente v polimeru PLA, ki znaša 2,5 % nemodificirane NFC;
- določili smo optimalno količino potrebne acetilirane NFC (ANFC) kot ojačitvene komponente v polimeru PLA, ki znaša 2,5 % ANFC.

Glede na ceno nanofibrilirane celuloze smatramo, da bi bilo smiselno proučiti še vpliv manjših količin nemodificirane NFC in ANFC, npr. 0,5 % in 1%.

Raziskava vpliva dodane nanofibrilirane celuloze na mehanske lastnosti polimera PLA je razkrila spodaj navedene ugotovitve.

– Uporabljen postopek sušenja z zamrzovanjem se je izkazal kot primeren način za sušenje NFC. Pridobili smo suho puhasto porozno NFC.

– NFC posušena s postopkom zamrzovanja se je dispergirala v vodi kot tudi v organskih topilih. Posušeno NFC smo enakomerno dispergirali v topilu dimetilformamidu (DMF). To je bilo mogoče, ker so cepljene acetilne skupine dovoljevale zmanjšano tvorbo vodikovih vezi med celuloznimi nanofibrili. Pokazali smo tudi, da so dobljena uprašena nanovlakna enostavno disperzibilna v kloroformu, topilu nizke polarnosti, kar je vodilo do zelo stabilnih suspenzij. To predstavlja velik industrijski interes, saj se lahko ANFC shrani v suhi obliki, kar izboljša njeno odpornost na bakterije in zniža stroške transporta. Po drugi strani pa odpira nove priložnosti za razvoj novih nanokompozitnih materialov z uporabo nepolarnih matric.

– Z reakcijo acetilacije smo uspešno modificirali površino NFC in na ta način pridobili acetilirano NFC (ANFC).

– Uspešnost reakcije smo spremljali z FT-IR spektroskopijo. Iz razmerja višine pikov smo določili stopnjo acetilacije oziroma stopnjo substitucije.

– Stopnja acetilacije oziroma stopnja substitucije, ki smo jo dosegli pri reakciji acetilacije je bila 0,9. Ta stopnja substitucije je optimalna pri uporabi ANFC kot ojačitvenega materiala.

– S postopkom vlivljanja smo pripravili filme na osnovi PLA z dodatkom nemodificirane in acetilirane NFC.

– Filmom na osnovi PLA z dodatkom nemodificirane NFC in ANFC smo izmerili transparentnost oz prepustnost za vidno svetlobo. Izkazalo se je, da 2.5 % dodatka NFC ne

spremeni bistveno transparentnosti filma, medtem ko višji dodatki (5 % in 10 %) povzročijo, da postanejo filmi popolnoma nepropustni za vidno svetlobo. Filmi na osnovi PLA z dodatkom ANFC pa ohranijo transparentnost oziroma prepustnost za vidno svetlobo ne glede na količino dodane ANFC.

– Z metodo odpornosti proti razenju smo ugotovili, katero razmerje med PLA in NFC oziroma ANFC je optimalno, da smo dosegli najbolj odporne filme na mehanske lastnosti površine. Ugotovili smo, da z dodajanjem 5 % in 10 % NFC postane film rahlo plastično deformiran. Iz dobljenega rezultata lahko razberemo, da pri dodatku ANFC k PLA polimeru ni potrebno dodajati večje količine od 2,5 % ANFC, da dobimo izboljšane mehanske lastnosti vzorcev. Prav tako se malenkostno izboljša odpornost filmov proti razenju tudi pri dodatku 2,5 % nemodificirane NFC.

Da bi dosegli izboljšane mehanske lastnosti v polimernih nanokompozitih, je potrebna dobra interakcija med polnilom in matrico. Zaradi težav v kompatibilnosti NFC in hidrofobnih matric je potrebna kemijska modifikacija NFC. Posledično je potrebno še več raziskav, ki ciljajo na izvirne, okolju prijazne metode modifikacije, kot tudi razumevanje mehanizma reakcij na fazni meji celuloznega nanovlakna in polimerne matrice.

Zeleni materiali so pot v prihodnost. Nanofibrilirana celuloza ima navdušujoč potencial kot ojačitveni material v nanokompozitih za veliko različnih možnosti uporabe, kot so na primer pene, adhezivi in lepila.

7 POVZETEK

Raziskali smo kompatibilnost in porazdelitev nanofibrilirane celuloze v polimeru PLA.

Cilji naloge so bili:

- raziskati vpliv dodatka NFC na mehanske lastnosti;
- določiti optimalno količino dodane NFC polimeru PLA za doseganje najboljših mehanskih lastnosti;
- proučiti lastnosti produkta in njegovo uporabo.

Sprva smo nanofibrilirano celulozo (NFC) posušili s postopkom sušenja z zamrzovanjem. Pridobili smo puhast porozen material, ki ga je bilo možno dispergirati tako v vodi kot tudi v organskem topilu. Za površinsko modifikacijo NFC smo se izbrali kemijsko modifikacijo, in sicer reakcijo estrenja, acetiliranje. Z uporabo FT-IR spektrometra smo nespremenjeni (nemodificirani) in acetilirani NFC (ANFC) posneli IR spektre, iz katerih smo spremljali uspešnost reakcije in izračunali delež oz. stopnjo acetilacije. Sledila je priprava NFC/PLA biokompozitnih filmov oz. vlivanje vzorcev v petrijevke. Vzorcem smo določili transparentnost oz. prepustnost vidne svetlobe. Na koncu smo jim določili še odpornost njihove površine proti razenju.

Raziskava vpliva dodane nanofibrilirane celuloze na mehanske lastnosti polimera PLA je razkrila:

- uporabljen postopek sušenja z zamrzovanjem se je izkazal kot primeren način za sušenje NFC. Pridobili smo suho puhasto porozno NFC;
- NFC posušena s postopkom zamrzovanja se je dispergirala v vodi kot tudi v organskih topilih. Posušeno NFC smo enakomerno dispergirali v topilu dimetilformamidu (DMF);
- z reakcijo acetilacije smo uspešno modificirali površino NFC in na ta način pridobili acetilirano NFC (ANFC);
- uspešnost reakcije smo spremljali z FT-IR spektroskopijo. Iz razmerja višine pikov smo določili stopnjo acetilacije oziroma stopnjo substitucije;
- stopnja acetilacije oziroma stopnja substitucije, ki smo jo dosegli pri reakciji acetilacije je bila 0,9. Ta stopnja substitucije je optimalna pri uporabi ANFC kot ojačitvenega materiala;
- s postopkom vlivanja smo pripravili filme na osnovi PLA z dodatkom nemodificirane in acetilirane NFC;
- filmom na osnovi PLA z dodatkom nemodificirane NFC in ANFC smo izmerili transparentnost oz. prepustnost za vidno svetlobo. Izkazalo se je, da 2.5 % dodatka NFC ne spremeni bistveno transparentnosti filma, medtem ko višji dodatki (5 % in

10 %) povzročijo, da postanejo filmi popolnoma nepropustni za vidno svetlobo. Filmi na osnovi PLA z dodatkom ANFC pa ohranijo transparentnost oziroma prepustnost za vidno svetlobo ne glede na količino dodane ANFC;

- z metodo odpornosti proti razenju smo ugotovili katero razmerje med PLA in NFC oziroma ANFC je optimalno, da smo dosegli najbolj odporne filme na mehanske lastnosti površine. Ugotovili smo, da z dodajanjem 5 % in 10 % NFC postane film rahlo plastično deformiran. Iz dobljenega rezultata lahko razberemo, da pri dodatku ANFC k PLA polimeru, ni potrebno dodajati večje količine od 2,5 % ANFC, da dobimo izboljšane mehanske lastnosti vzorcev. Prav tako se malenkostno izboljša odpornost filmov proti razenju tudi pri dodatku 2,5 % nemodificirane NFC.

8 VIRI

Arrieta M.P., Fortunati E., Dominici F., Rayón E., López J., Kenny J.M. 2014 Multifunctional PLA-PHB/cellulose nanocrystal films: Processing, structural and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, 107: 16–24

Celuloza. 2016.
<https://sl.wikipedia.org/wiki/Celuloza> (28. 8. 2016)

Celuloza. 2006. Veliki splošni leksikon. Ljubljana, DZS: 613 str.

Khalil A. Bhat A.H., Yusra A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymers*, 87: 963–979

Lotrič certificiranje d.o.o., 2016. Diferenčna dinamična kalorimetrija DSC
<http://lotric-certificiranje.si/laboratoriji/laboratorij-za-polimere/dsc-termicna-analiza/> (25. 8. 2016)

Lobnik A. : [http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Analizna%20kemija%20\(okoljska%20analitika\)/Analizna%20kemija%20in%20Okoljska%20analitika%20-%20navodila%20za%20vaje%20-%20202%20termin%2017-3-2008.pdf](http://fs-server.uni-mb.si/si/inst/itkek/lakbp/izpiti/Analizna%20kemija%20(okoljska%20analitika)/Analizna%20kemija%20in%20Okoljska%20analitika%20-%20navodila%20za%20vaje%20-%20202%20termin%2017-3-2008.pdf) (15. 9. 2016)

Tingaut P., Zimmermann T., Lopez-Suevos F. 2010. Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules*, 11: 454–464

VŠTP., 2016 UV-VIS Spektroskopija, Visoka šola za tehnologijo polimerov.
<http://www.vstp.si/1/Raziskovanje/Raziskovalno-razvojna-oprema/UVVIS-spektrofotometer-PERKIN-ELMER-LAMBDA-BIO-20.aspx> (25. 8. 2016)

Žepič V., Poljanšek I., Oven P., Škapin A.S., Hančič A.. 2014. Effect of Drying Pretreatment on the Acetylation of Nanofibrillated Cellulose., *Bioresources*10, 4. 8150-8153
http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_10_4_8148_Zepic_D%20rying_Pretreatment_Acetylation (13. 9. 2016)

Žepič V., Fabjan Š.E., Kasunič M., Korošec R.C., Hančič A., Oven P., Perše L.S., Poljanšek I. 2014 Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC), *Holzforschung*, 2014, 68, (6): 657–667

ZAHVALA

Hvala mentorici doc. dr. Idi Poljanšek za pomoč pri nastajanju in oblikovanju diplomskega dela.

Hvala dr. Matjažu Pavliču za pomoč pri praktičnem delu na katedri za lepljenje, lesne kompozite in obdelavo površin.

Hvala recenzentu prof. dr. Primožu Ovnu za strokovno recenzijo diplomskega dela.

Hvala partnerici Ireni Rački za pomoč, podporo in potrpežljivost.

Hvala staršem, ki so mi omogočili študij, bratu in prijateljem za vzpodbudo in podporo.

