

LASTNOSTI SUŠENE MIKRO- IN NANOFIBRILIRANE CELULOZE

Properties of dried micro- and nanofibrillated cellulose

Izvleček: V študiji smo preiskali in analitično ovrednotili morfološke in strukturne lastnosti suhe mikro- (MFC) in nanofibrilirane (NFC) celuloze, ki smo ju pridobili po zračnem sušenju in po sušenju z zamrzovanjem vodnih suspenzij MFC in NFC. Morfološke lastnosti sušene MFC in NFC smo raziskali z vrstično elektronsko mikroskopijo (FE-SEM), strukturne lastnosti pa z infrardečo spektroskopijo (FT-IR). Pri zračnem sušenju vodne suspenzije fibrilirane celuloze nastane prosojen film naključno urejenih fibril, pri sušenju z zamrzovanjem pa fibrilirana celuloza agregira v 80 µm velike grobe praškaste delce. Preiskave z FT-IR niso pokazale razlik med različno sušenimi vzorci fibrilirane celuloze. Uporabljeni metodi sušenja pomembno vplivata na morfologijo suhe MFC in NFC, ne pa tudi na njuno kemijsko strukturo, kar potrjujejo identični FT-IR spektri.

Ključne besede: Celuloza, MFC, NFC, zračno sušenje, liofilizacija, mikroskopija, spektroskopija

Abstract: The aim of this study was to investigate and analytically evaluate morphology and structural properties of dried micro-(MFC) and nanofibrillated (NFC) cellulose, obtained after air and freeze drying of aqueous MFC and NFC suspensions. Morphological and structural properties of the dried micro- and nanofibrillated cellulose were examined by scanning electron microscopy (FE-SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). FE-SEM revealed dense textured translucent film of randomly arranged fibrils in air dried samples, while freeze drying of MFC and NFC suspension resulted in formation of irregularly shaped agglomerates with dimensions up to 80 µm. The drying process of MFC and NFC, however, did not lead to a change in chemical structure since the FTIR spectra were identical.

Key words: Cellulose, MFC, NFC, air drying, freeze drying, microscopy, spectroscopy

UVOD

Fibrilirana celulozna vlakna na nano velikostnem območju, navadno pridobljena iz lesne celuloze, so zaradi svoje velikosti, funkcionalne površine, unikatne morfologije, nizke gostote, mehanske trdnosti in naravne obnovljivosti, temelj razvoja in oblikovanja nove generacije nanokompozitov na osnovi naravnih vlaken (Siró in Plackett, 2010; Eichhorn in sod., 2010; Klemm in sod., 2011; Kalia in sod., 2011). Fibrilirana celuloza dosega 25 % trdnosti ogljikovih nanocevk, ki so do danes znana kot najmočnejša

umetno proizvedena vlakna, cena izvornega materiala mikro ali nanofibrilirane celuloze pa je od 10 do 100 krat manjša od ogljikovih nanocevc (Wegner in sod., 2005; Kamel, 2007). Povprečne teoretične vrednosti za togost celuloznih fibril na nanodimenzijskem nivoju so ocenjene na 130 GPa in za trdnost na 7 GPa (Sakaruda in sod., 1962; Tashiro in Kobayashi, 1991; Štircova in sod., 2005; Iwamoto in sod., 2009; Siró in Plackett, 2010). Ker so mehanske lastnosti (Youngov modul elastičnosti in natezna trdnost) celuloznih fibril primerljive z lastnostmi drugih inženirskih materialov (steklena ali aramidna vlakna), jih obravnavamo kot pomembne strukturne ojačitvene elemente polimernih matričnih osnov (Hubbe in sod., 2008; Abdul Khalil in sod., 2011; Annamalai in Singh, 2011). Nekatere lastnosti celuloznih mikro- ali nanofibril, kot so visoka sposobnost adsorpcije vode, hidrofilna površina in omejitve pri roko vanju s koloidnimi nanosuspenzijami, pa po drugi strani omejujejo njihovo industrijsko uporabnost, še posebno pri ekstruziji ali preoblikovanju polimernih talin pri visokih

* mlada raziskovalka, univ. dipl. inž. gozd., TECOS Razvojni center orodjarstva Slovenije, Kidričeva 25, SI-3000 Celje

** dr., TECOS Razvojni center orodjarstva Slovenije, Kidričeva 25, SI-3000 Celje

*** doc. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana

**** prof. dr., Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, SI-1000 Ljubljana, e-pošta: primoz.oven@bf.uni-lj.si

temperaturah, kjer vsebnost vode ni zaželena (Oksman in sod., 2006; Jonoobi in sod., 2010). Razumevanje procesa sušenja mikro- ali nanofibrilirane celuloze je pomembno za izboljšanje njene združljivosti s polimernimi talinami. S postopkom sušenja želimo ohraniti izvirne morfološke lastnosti fibrilirane celuloze, izognili pa naj bi se spremembi polimorfne strukture in deformaciji fibril.

Namen te preliminarne študije je bil raziskati vpliv različnih metod sušenja na morfološke in kemijske lastnosti mikro- in nanofibrilirane celuloze. Analitično smo preiskali vodne suspenzije dveh različnih oblik fibrilirane celuloze: vodno suspenzijo mikrofibrilirane (MFC) in nanofibrilirane (NFC) celuloze. Morfološke in strukturne lastnosti smo ovrednotili za zračno suhe vzorce ter za vzorce, sušene z zamrzovanjem.

MATERIALI IN METODE

VODNA SUSPENZIJA MFC IN NFC

V raziskavo smo vključili vodne suspenzije dveh različnih oblik fibrilirane celuloze:

1. Vodno suspenzijo mikrofibrilirane celuloze (MFC), pridobljene iz lesa iglavcev (*Picea abies*) - Arboceel Nano MF40-10 z vsebnostjo 10 % suhe snovi, proizvajalca J. RETTENMAIER & SOHNE GMBH + CO.KG, Nemčija.
2. Vodno suspenzijo nanofibrilirane celuloze (NFC), pridobljene iz lesa iglavcev (*Picea glauca*), z vsebnostjo 1,6 % suhe snovi, izdelano v Centre for Biocomposite and Biomaterial Processing, Toronto, Kanada.

POSTOPKI SUŠENJA

Suspenziji MFC in NFC smo z mešanjem homogenizirali in nato iz vsake suspenzije odvzeli po en vzorec za zračno sušenje in po enega za sušenje z zamrzovanjem. Za študijo vpliva zračnega sušenja na lastnosti suhe MFC in NFC smo vodni suspenziji obeh oblik fibrilirane celuloze vlili v steklene petrijevke ter ju izpostavili sobnim temperaturnim pogojem v časovnem obdobju 24 h.

Liofilizacijsko sušenje smo izvedli na naslednji način. Vzorca vodnih suspenziji MFC in NFC smo najprej prelili v 50 mL bučki z okroglim dnom in zamrznili s tekočim dušikom pri $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vzorce MFC in NFC smo v nadaljevanju sušili z zamrzovanjem (LyoQuest freeze dryer, Telstar) v časovnem obdobju 16 h. Postopek liofilizacije je potekal pri tlaku $0,070\text{ mbar}$, temperaturi pladnjev $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ in temperaturi kondenzatorja $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Posušeni vzorci MFC in NFC so bili do pričetka analitskih postopkov shranjeni v eksikatorju.

MORFOLOŠKA ANALIZA Z VRSTIČNO ELEKTRONSKO MIKROSKOPIJO

Morfologijo vodne suspenzije ter suhih vzorcev MFC in NFC smo opazovali z elektronskim vrstičnim mikroskopom (FE-SEM) (Zeiss ULTRA plus, Nemčija), pri 1.000 , 50.000 in 100.000 kratni povečavi. Pospeševalno napetost (EHT) smo spreminjali v območju od 1 kV do 2 kV . Vsi vzorci so bili prevlečeni z visoko prevodno folijo iz zlata, ki smo jo nanесли z napravo BAL-TEC/SCD_500.

ANALIZA KEMIJSKE SESTAVE Z INFRARDEČO SPEKTROSKOPIJO

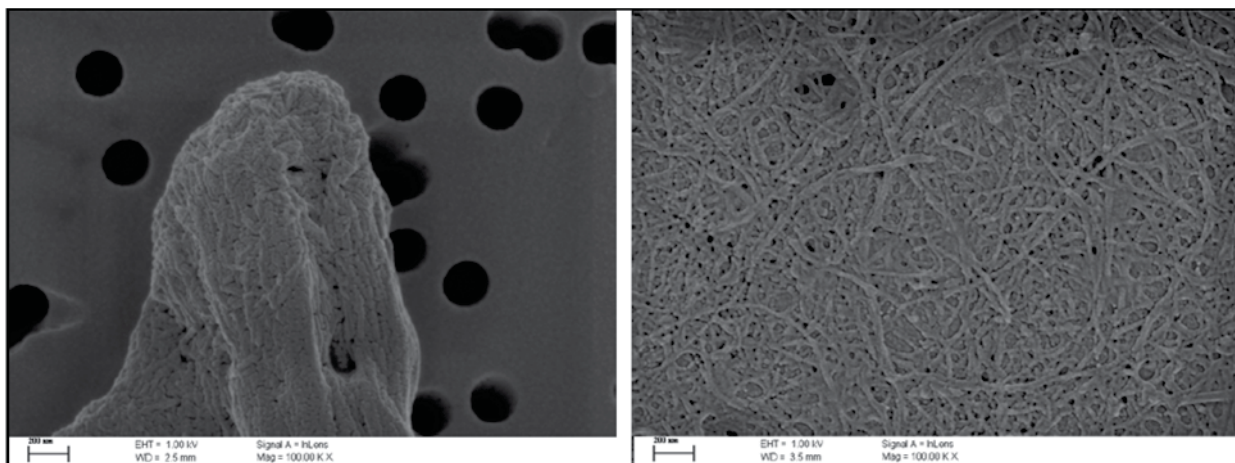
Kemijsko sestavo in ugotavljanje razlik v funkcionalnih skupinah različno sušenih vzorcev mikro in nanofibrilirane celuloze smo preiskali z infrardečo spektroskopijo, podprto s Fourierjevo transformacijo (FT-IR). Spektre različno sušenih vzorcev smo posneli z dvema različnima metodama refleksijske spektroskopske tehnike in sicer DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), ki temelji na merjenju eksterne refleksije ter ATR-IR (Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy), ki temelji na merjenju interne refleksije. Spektri so bili posneti s spektrometrom Spectrum One (Perkin Elmer, ZDA), v območju 4000 cm^{-1} do 450 cm^{-1} . Vsak pridobljeni spekter izhaja iz povprečja 64 meritev, posnetih pri ločljivosti 4 cm^{-1} . Podatke smo analizirali s programsko opremo Spectrum (version 5.0.1) in Essential FTIR v1.20.

REZULTATI IN DISKUSIJA

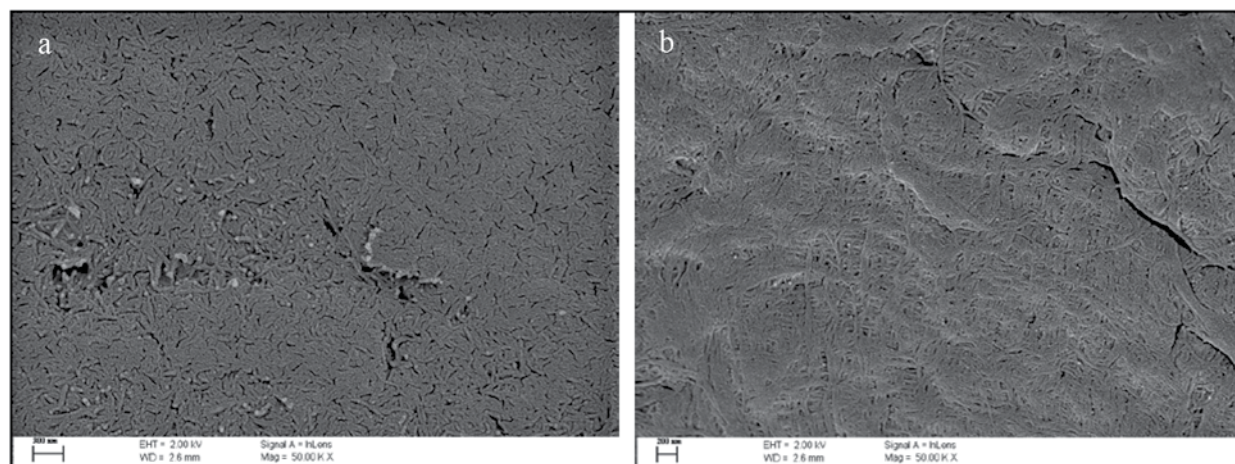
MORFOLOGIJA IZVORNE TER SUŠENE MFC IN NFC

Morfološka preiskava izvirne vodne suspenzije mikro- in nanofibrilirane celuloze je razkrila dve različni obliki fibrilirane celuloze. Pri MFC lahko celo ločimo dve obliki fibril, večje agregirane skupke, velikosti od $0,1\text{ }\mu\text{m}$ do $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ter posamezne fibrilarne entitete nano velikostnega razreda (Slika 1a). Pri nanofibrilirani celulozi, NFC, so razvidne naključno razporejene dolge in tanke fibrile, povprečnega premera od 10 nm do 25 nm (Slika 1b).

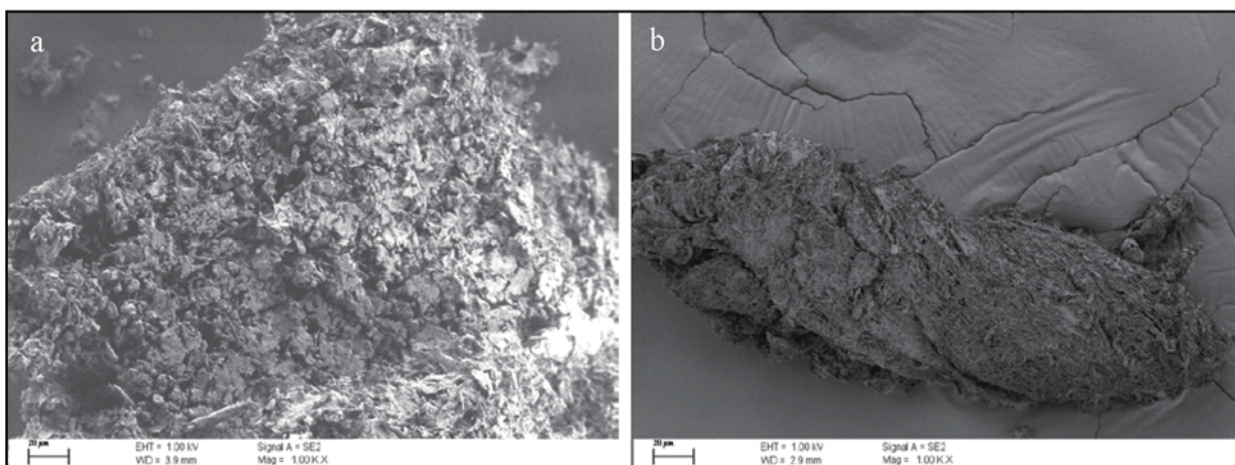
Različni postopki sušenja pomembno vplivajo na končno obliko sušene fibrilirane celuloze. Zračno sušenje MFC in NFC se odraža v nastanku filmske strukture, pri čemer so fibrilarne entitete sprijete v gosto prepletano mrežo s poroznim značajem. Mikroskopske preiskave zračno suhe MFC so pokazale, da je površina suhega vzorca sestavljena iz manjših naključno urejenih fibrilarnih skupkov (Slika 2a). Pri zračno suhi NFC so nanofibrile dobro razvidne na površini filma, niso pa individualizirane (Slika 2b). Zaradi



Slika 1. FE SEM posnetek izvorne suspenzije (a) MFC in (b) NFC



Slika 2. FE SEM posnetek zračno suhe (a) MFC in (b) NFC



Slika 3. FE SEM posnetek (a) MFC in (b) NFC, sušene z zamrzovanjem

kapilarnih in difuzijskih sil, ki nastopajo pri izsuševanju celuloznih vodnih suspenzij, se razdalje med fibrilarnimi strukturami vse bolj zmanjšujejo in stikanje fibril je neizogibna posledica sušenja. Zaradi vse bolj tesnega medsebojnega kontakta fibril nastanejo intermolekularne vodikove vezi (Scallan, 1974; Eyholzer, 2010), kar opisujemo z izrazom hornifikacija (Jayme, 1942).

Fizična struktura vzorcev MFC in NFC, sušenih z zamrzovanjem, se bistveno razlikuje od oblike vzorcev, izpostavljenih zračnemu sušenju. MFC in NFC, sušeni z zamrzovanjem, oblikujeta grobo agregirano praškasto strukturo. Morfologija MFC, sušene z zamrzovanjem, kaže na grobo agregirano strukturo, sestavljeno iz ploščatih mikro-fibriliranih skupkov (Slika 3a). Velikost MFC agregatov, pridobljenih po sušenju z zamrzovanjem, je od 20 μm do 80 μm . NFC, sušena

z zamrzovanjem, izkazuje nekoliko bolj gladko površino agregatov, na katerih so dobro razvidne posamezne nanofibrile (Slika 3b). Njihove prečne dimenzije so lahko relativno velike (1,2 μm), dosegajo pa tudi sub-mikronske (35 nm) vrednosti.

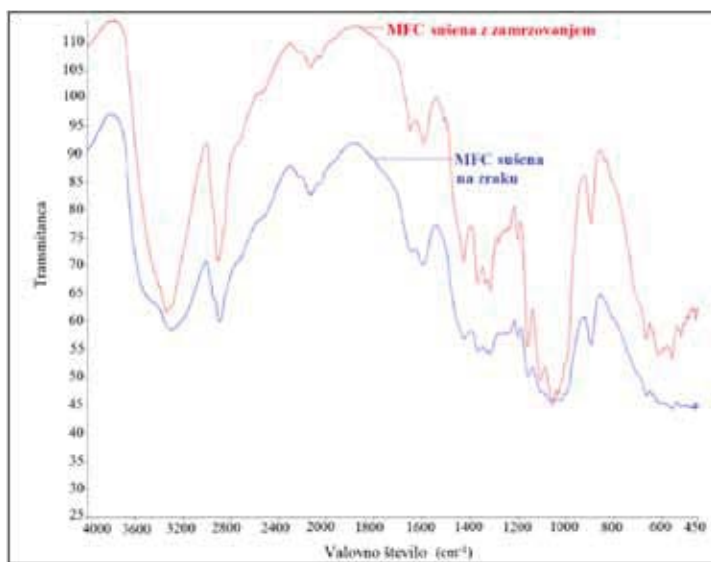
FTIR ANALIZA POSUŠENE MFC IN NFC

Morebitne razlike v kemijski sestavi suhih vzorcev mikro- in nanofibrilirane celuloze smo proučevali z dvema načinoma IR refleksijske spektroskopske tehnike, DRIFT in ATR-IR. Ker so bili rezultati obeh tehnik primerljivi, so v študiji prikazani le DRIFT IR spektri različno sušenih vzorcev MFC in NFC. Za določitev kemijske sestave različno sušene MFC in NFC smo opazovali pozicije vrhov in njihovo intenziteto v FT-IR spektrih v območju valovnih števil 4000 cm^{-1} in 450 cm^{-1} .

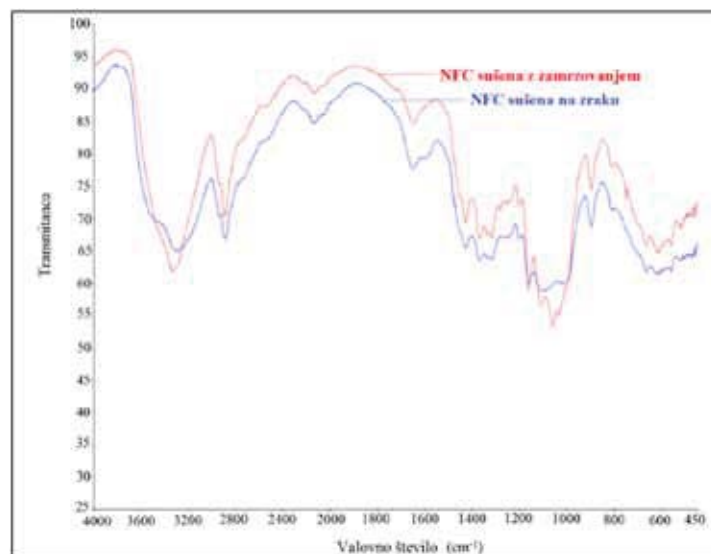
Iz IR spektrov različno sušene MFC in NFC, prikazanih na sliki 4 in sliki 5, je razvidno, da so si spektri zelo podobni in da med njimi ni očitnih razlik. Pri obeh oblikah fibrilirane celuloze smo po podrobni preiskavi opazili, da je pri zračno suhem vzorcu intenziteta trakov pri 3340 cm^{-1} , ki pripada OH razteznim nihanjem, 2918 cm^{-1} , ki jih pripisujemo $\nu(\text{CH}_2)$ in $\nu(\text{CH}_3)$ razteznim nihanjem, ter intenziteta trakov v območju »prstnega odtisa« celuloze (1500 – 800) cm^{-1} pri (1460, 1427, 1370, 1335, 1315, 1270, 1235, 1160, 1110, 1060, 1035 in 985) cm^{-1} , ki izhajajo iz prisotnih C=O, C-O-C, C-C, C-H in C-O razteznega nihanja ter nihanja glukozidnega obroča (Fengel, 1992; Fengel in Ludwig, 1991; Faix, 1991; Maréchal in Chanzy, 2000) manj izrazita v primerjavi s fibrilirano celulozo, sušeno z zamrzovanjem. Vzrok za manjšo intenziteto trakov v primeru zračno sušene fibrilirane celuloze pri določenih valovnih številih pripisujemo obliki vzorca. V primeru filmske strukture je drobljivost vzorca slabša v primerjavi z vzorci fibrilirane celuloze, sušene z zamrzovanjem, ki nastopa v praškasti obliki. Zaradi nehomogene porazdelitve v fazi priprave vzorca zato zračno suha fibrilirana celuloza izkazuje slabšo absorpcijo IR sevanja pri specifičnih valovnih dolžinah in posledično slabšo intenziteto trakov spektrov pri določenih funkcionalnih skupinah.

SKLEPI

Različne tehnike sušenja mikro ali nanofibrilirane celuloze pomembno vplivajo na končno velikost in morfološko obliko sušenega materiala.



Slika 4. FT-IR spektri različno sušene MFC



Slika 5. FT-IR spektri različno sušene NFC

Morfologija različno sušene MFC in NFC kaže, da metoda sušenja na zraku ni primerna za ohranitev celostne oblike celuloznih fibril. Med sušenjem mikro- ali nanofibrilirane celuloze z zamrzovanjem nastane groba agregirana praškasta struktura celuloznih aglomeratov, velikosti od nekaj nano- do nekaj mikrometrov. Za določitev optimiziranega postopka sušenja vodnih suspenzij fibrilirane celuloze z namenom ohranitve njihovega izvornega ojačitvenega potenciala so, poleg opisanih v tej študiji, potrebne še dodatne analitske preiskave, kamor uvrščamo določitev velikosti delcev (DLS), preiskavo termičnih (TGA, DSC), kristaliničnih (XRD) in redisperznih lastnosti (FBRM).

ZAHVALA

Avtorji se zahvaljujejo Agenciji Republike Slovenije za spodbujanje podjetništva, inovativnosti, razvoja, investicij in turizma (SPIRIT Slovenija) za delno finančno podporo v okviru Evropskega Socialnega sklada, Evropske Unije. Avtorji se zahvaljujemo tudi Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo programske skupine Les in lignocelulozni kompoziti (P4-0015-0481), v okviru katere je nastal del te raziskave.

VIRI

1. **Abdul Khalil H.P.S., Bhat A.H., Ireana Yusra A.F. (2011)** Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. Article in press, *Carbohydrate Polymers*, pp. 17.
2. **Annamalai P.K. in Singh R.P. (2011)** Biopolymeric Nanocomposites as Environment Benign Materials. In: *Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites*, Ed. Kalia S. in sod., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 519-535.
3. **Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J. R., Rowan S. J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund L. A., Peijs T. (2010)** Review: Current international research into cellulosic fibres and composites. *Journal of Materials Science*, 36, 2107-2131
4. **Eyholzer Ch., Bordeanu N., Lopez-Suevos F., Rentsch D., Zimmermann T., Oksman K. (2010)** Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose* 17:19-30.
5. **Faix O. (1991)** Classification of lignins from different botanical origins by FT-IR spectroscopy. *Holzforschung*, 45: 21-27
6. **Fengel D. (1992)** Characterization of Cellulose by Deconvoluting the OH Valency Range in FTIR Spectra. *Holzforschung*, 46: 283-288
7. **Fengel D., Ludwig M. (1991)** Möglichkeiten und Grenzen der FTIR-Spektroskopie bei der Charakterisierung von Cellulose. *Das Papier*, 45 (2): 45-51
8. **Hubbe M.A., Rojas O.J., Lucia L.A., Sain M. (2008)** Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources*, 3: 929-980
9. **Iwamoto S., Kai W., Isogai A. (2009)** Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 10: 2571-2576
10. **Jayme G. (1942)** Über die reaktionsfähigkeit von zellstoffen. *Cellulosechemie*, 21: 73-86
11. **Jonoobi M., Harun J., Mathew A.P., Oksman K. (2010)** Mechanical properties of cellulose nano-fiber (CNF) prepared by twin screw extrusion. *Composite Science and Technology*, 70: 1742-1747
12. **Kalia S., Kaith B.S., Kaur I. (2011)** Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, *Green Chemistry and Technology*. Springer Heidelberg Dordrecht London, New York
13. **Kamel S. (2007)** Nanotechnology and its applications in lignocellulosic composites, a mini review. *eXPRESS Polym Lett* 1(9):546-575
14. **Klemm D., Kramer F., Moritz S., Lindström T., Ankerfos M., Gray D., Dorris A. (2011)** Nanocelluloses: A new Family of Nature-Based Materials. *Reviews, Green Nanomaterials*: 5438-5466
15. **Maréchal Y., Chanzy H. (2000)** The hydrogen bond network in β cellulose as observed by infrared spectrometry. *Journal of Molecular Structure*. 523: 183-196
16. **Oksman K., Mathew A.P., Bondeson D., Kvien I. (2006)** Manufacturing process of cellulose whiskers/poly(lactic acid) nanocomposites. *Composite Science Technology*, 66: 2776-2784.
17. **Sakaruda J., Nakushina Y., Ito T. (1962)** Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions oriented polymers. *Journal of Polymer Science*, 57: 651-660.
18. **Scallan A.M. (1974)** The structure of the cell wall in wood – A consequence of anisotropic inter-microfibrillar bonding? *Wood Science*, 6: 266-271
19. **Siró I. in Plackett D. (2010)** Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*, 17: 459-494
20. **Šturcova A., Davies G.R., Eichorn S.J. (2005)** Elastic modulus of stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules*, 6: 1055-1061.
21. **Tashiro K. in Kobayashi M. (1991)** Theoretical evaluation of three-dimensional elastic contacts of native and regenerated celluloses: role of hydrogen bonds. *Polymer*, 32: 1516-1526.
22. **Wegner T. H., Winandy J. E., Ritter M. A. (2005)** Nanotechnology opportunities in residential and non-residential construction. in '2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain'