

# TERMIČNE LASTNOSTI SUŠENE NANOFIBRILIRANE CELULOZE

## Thermal properties of dried nanofibrillated cellulose

Ida Poljanšek<sup>a\*</sup>, Vesna Žepič<sup>b</sup>, Primož Oven<sup>a</sup>, Romana C. Korošec<sup>c</sup>, Aleš Hančič<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana

<sup>b</sup> Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

<sup>c</sup> Tecos Razvojni center orodjarstva Slovenije, Kidričeva 25, 3000 Celje

**Ključne besede: nanofibrilirana celuloza, NFC, kristaliničnost, sušenje, TGA**

Keywords: nanofibrillated cellulose, NFC, crystallinity, drying, TGA

### Uvod

Celuloza je najbolj razširjen biopolimer na planetu. Sestavljena je iz nerazvejanih polimernih verig, kjer so med seboj povezane D-glukopiranozilne enote preko  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) vezi. V lesu in drugih ligno-celuloznih surovinskih virih je celuloza v obliki makro- in mikrofibril, ki jih je mogoče izolirati in/ali razgraditi s sodobnimi mehanskimi, kemijskimi ali encimatskimi postopki (Kalia in sod. 2011). Produkt, ki pri tem nastane, se najpogosteje označuje z izrazom nanofibrilirana celuloza (NFC), četudi običajno vsebuje različno velike delce, od vlaken in fragmentov vlaken, pa tudi makro in mikrofibrile ter fragmente teh bioloških struktur (glej npr. Chinga-Carrasco 2011). NFC se praviloma nahaja v obliki vodne suspenzije, kar lahko predstavlja resno tehnološko in ekonomsko omejitev. V mnogih tehnoloških procesih je zaželeno, da je NFC popolnoma suha. Proces sušenja NFC je kritična operacija, ker se pri tem tvorijo ireverzibilne vodikove vezi med celuloznimi nanofibrilami, kar vodi do nezaželenih aglomeracij. Za pravilno posušen vzorec NFC je zato treba izbrati primerno metodo sušenja in poznati vpliv parametrov sušenja na termične lastnosti produkta (Quiévy in sod. 2010; Žepič in sod. 2014). Termična stabilnost je pomembna lastnost v primeru uporabe NFC kot ojačitvene matrice v ekstrudiranih polimernih materialih, saj je pri ekstruziji material izpostavljen visokim temperaturam in tlakom. V tej študiji smo zato raziskovali termično stabilnost različno sušene nanofibrilirane celuloze.

### Materiali in metode

Nanofibrilirano celulozo (NFC) smo prejeli v obliki vodne suspenzije, z vsebnostjo suhe snovi 1,6 %, od Centre for Biocomposite and Biomaterial Processing, University of Toronto, Canada. Premeri prevladujočih fibriliranih struktur so znašali od 20 nm do 60 nm. De-

lež celuloze v tem vzorcu je bil 91 %, vsebnost lignina < 0,3 %, ostalo so hemiceluloze.

Vodno suspenzijo NFC smo sušili na štiri različne načine: zračno (ad) pri sobni temperaturi in laboratorijski vlažnosti, 24 h; v laboratorijskem sušilniku (od) pri 105 °C s kroženjem zraka, 24 h; s postopkom liofilizacije (fd) v ModulyoD liofilizatorju (Thermo Fisher Scientific, ZDA), 16 ur (0,070 mbar tlaka, temperatura plošč 22 °C in temperatura kondenzatorja -50 °C) ter z razprševanjem (sp), kjer smo uporabili Büchi Mini Spray Dryer B-290 lab aparaturo (Büchi Corporation, Švica). Vstopna temperatura je bila od 160 °C do 170 °C, izstopna temperatura pa 40 °C do 60 °C. Koncentracija začetne suspenzije NFC je bila 0,5 %.

Termogravimetrično analizo (TGA) smo izvedli z Mettler Toledo TGA/SDTA 851e instrumentom (hitrost segrevanja 20 K min<sup>-1</sup> pri pretoku N<sub>2</sub> 100 ml min<sup>-1</sup> v temperaturnem območju od 25 °C do 500 °C). Natehtali smo približno 20 mg posušenega vzorca v Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lonček s premerom 8 mm.

### Rezultati in diskusija

Rezultati kažejo, da je toplotna stabilnost različno posušene NFC močno odvisna od uporabljene sušilne tehnike. Različne tehnike sušenja vodijo do različnih interakcij med nanofibrilami in vodo (Quiévy in sod. 2010).

Prvo izgubo mase v temperaturnem območju med 50 °C in 180 °C pripisujemo odparevanju proste vode. Začetna temperatura razpada različno sušenih NFC vzorcev je približno 222 °C (Preglednica 1). Iz prvega odvoda termogramov (dTGA) razberemo temperaturo, pri kateri je hitrost razpada najvišja. Temperatura, pri kateri je hitrost razpada NFC najvišja, je odvisna od uporabljenega postopka sušenja (Preglednica 1). Vzorci, sušeni v laboratorijskem sušilniku, dosežejo maksimalno hitrost degradacije pri najnižji temperaturi

glede na ostale vzorce, medtem ko poteka razgradnja liofiliziranih vzorcev z maksimalno hitrostjo pri najvišji temperaturi. To navidezno anomalijo pripisujemo bolj-šemu prenosu toplote v bolj urejenih strukturah, kjer prevladujejo tudi inter- in intra-molekularne vodikove vezi. Zračno (ad) in v laboratorijskem sušilniku sušeni (od) vzorci so bolj termično stabilni kot NFC vzorci, sušeni z liofilizacijo oziroma z razprševanjem. Višjo stabilnost ad in od NFC vzorcev lahko pojasnimo z načinom dehidracije, kjer nastanejo gosto prepletene mreže nanofibril. Delež trdnega ostanka po degradaciji NFC vzorcev je prav tako odvisen od postopka sušenja in sledi vrstnemu redu toplotne stabilnosti vzorcev. Višja je toplotna stabilnost vzorcev, višji je trden ostanek po degradaciji (Preglednica 1).

**Preglednica 1: Parametri termične stabilnosti različno sušene NFC (Žepič in sod. 2014)**

Postopki sušenja	Termogravimetrična analiza (TGA)		dTGA
	Začetna T razpada (°C)	Trden ostanek (%)	T maksimalne hitrosti razpada (°C)
Zračno sušenje	223 ± 0,14	20 ± 1,69	353 ± 5,74
Lab. sušilnik	239 ± 0,14	22 ± 1,76	349 ± 3,74
Liofilizacija	211 ± 0,22	6 ± 0,42	376 ± 5,01
Razprševanje	214 ± 0,22	11 ± 0,22	365 ± 3,07

**Viri:**

- Chinga-Carrasco G. (2011) Cellulose fibers, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Research Letter*, 6: 417.
- Kalia S., Kaith B.S., Kaur I. (2011) Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer Composites, *Green Chemistry and Technology*. Heidelberg Dordrecht London, New York, Springer: 750.
- Quiévy N., Jacquet N., Sclavons M., Deroanne C., Paquot M., Devaux J. (2010) Influence of homogenization and drying on the thermal stability of microfibrillated cellulose. *Polymer Degradation and Stability*, 95: 306–314.
- Žepič V., Fabjan E. Š., Kasunič M., Korošec R.C., Hancič A., Oven P., Perše L., Poljanšek I. (2014) Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforchung*, doi: 10.1515/hf-2013-0132.



Fotografija po izboru uredništva (avtor: Miha Humar)