

Polimerni kompoziti s nanocelulozom

Martinko, Gordana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:911030>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-19**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gordana Martinko

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I
TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gordana Martinko

POLIMERNI KOMPOZITI S NANOCELULOZOM

ZAVRŠNI R A D

Voditelj rada: doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Ljerka Kratofil Krehula, FKIT

Prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, FKIT

Prof. dr. sc. Igor Sutlović, FKIT

Zagreb, rujan 2017.

Posebna zahvala mentorici doc. dr. sc. Ljerki Kratofil Krehula na prijateljskom pristupu i stručnoj pomoći pri izradi ovog završnog rada.
Također, veliko hvala mojoj obitelji koja je vjerovala u mene i koja me poticala da radim ono što volim.

POLIMERNI KOMPOZITI S NANOCELULOZOM

SAŽETAK

Zbog svojih svojstava, polimerni materijali imaju brojne primjene te omogućuju napredak u mnogim granama ljudske djelatnosti. Celuloza je jedan od prirodnih polimera koji je bioobnovljiv i biorazgradljiv te pridonosi zaštiti okoliša, na što se u današnje vrijeme stavlja veliki naglasak. Iz celuloze se različitim postupcima dobiva nanoceluloza. Nanoceluloza je materijal koji je postao popularan zbog svojih dobrih svojstava i mogućnosti primjene. Odlikuje je mala veličina čestica te velika površina kao i razgradljivost, obnovljivost te ekološka prihvatljivost. Polimerni kompoziti s nanocelulozom predstavljaju posebnu grupu polimernih kompozita koja se razvija u novije vrijeme. Ovi kompozitni materijali pokazuju brojna poboljšana svojstva u odnosu na čisti polimerni materijal bez nanoceluloznog punila. U radu su opisane vrste polimernih kompozita s nanocelulozom te njihova svojstva i prednosti.

KLJUČNE RIJEČI

celuloza

nanoceluloza

polimerni kompoziti

POLYMER COMPOSITES WITH NANOCELLULOSE

ABSTRACT

Polymeric materials, due to their various properties, have many applications and allow progress in many fields of human activity. Cellulose is one of the natural polymers that is biorenewable, biodegradable and contributes to environmental protection, which is being important today. Nanocellulose is obtained by various processes of cellulose treatment. Nanocellulose is a material that has become popular because of its good properties and various possibility of application. It is characterized by a small particle size and a large surface area as well as degradability, renewability and ecological acceptability. Polymer composites with nanocellulose represent a special group of polymeric composites that is developing more recently. These composite materials exhibit numerous improved properties over pure polymeric material without a nanocellulose filler. This work describes the types of polymer composites with nanocellulose, their properties and advantages.

KEY WORDS

cellulose

nanocellulose

polymer composites

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	3
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	3
2.1.1. Prirodni polimeri	5
2.1.1.1. Celuloza	5
2.1.1.2. Nanoceluloza	9
2.2. POLIMERNI KOMPOZITI	18
2.2.1. Polimerni kompoziti s nanocelulozom	20
3. METODIKA	23
3.1. POSTUPCI OBRADE NANOCELULOZE PRIJE PRIPREME KOMPOZITA	23
3.1.1. Silacija	23
3.1.2. Acetiliranje	23
3.1.3. Primjena vezivnih sredstava	24
3.1.4. Graftiranje	24
3.1.5. Karboksilacija	25
3.1.6. Esterifikacija	26
3.2. POSTUPCI PRIPREME POLIMERNIH KOMPOZITA S NANOCELULOZOM	26
3.2.1. Priprema u otopini	26
3.2.2. Priprema u taljevini	27
4. RASPRAVA	28
4.1. METODE OBRADE PRIJE PRIPREME KOMPOZITA	28
4.2. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI POLILAKTIDNE KISELINE	30
4.3. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI POLIHIDROKSI BUTIRATA	30
4.4. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI ŠKROBA	31
5. ZAKLJUČCI	33
6. POPIS SIMBOLA	34
7. LITERATURA	35
8. ŽIVOTOPIS	37

1. UVOD

Danas se najveći naglasak stavlja na prirodne materijale zbog njihove biorazgradljivosti, biokompatibilnosti te zaštite okoliša. U prirodne polimere ubrajaju se bjelančevine, polisaharidi, nukleinske kiseline, te celuloza i celulozni derivati. Celuloza je bioobnovljiva i biorazgradljiva. Kako bi se poboljšala svojstva celuloze kao materijala, nekoliko studija bavi se istraživanjima modifikacija celuloze. Celulozu, između ostalog, odlikuje obnovljivost, niska cijena, dostupnost i dobra mehanička svojstva. Kod celuloze najveći se naglasak stavlja na dobivanje celuloznih derivata koji imaju bolja primjenska svojstva. Degradacijom celuloze na nanokristalne elemente dobiva se mikrofibrilna celuloza (MFC), nanokristalna celuloza (NCC) te nanoceluloza dobivena iz bakterija (BCC). Nanocelulozu odlikuju obnovljivost, ekološka prihvatljivost, biokompatibilnost te biorazgradljivost. Nanofibrilna celuloza (NFC) pokazuje veliki značaj zbog visoke čvrstoće i krutosti dok NCC ima visoku čvrstoću i visok potencijal da postane filterski materijal u kompozitima. BCC ima visok stupanj kristalizacije i sadrži visok stupanj vode te usprkos kristaličnoj strukturi pokazuje dobra mehanička svojstva. Dobivanje nanoceluloze može se provesti termokatalitičkim postupkom, regeneracijom nanočestica iz ionskih tekućina i hidrolizom kiseline. Primjena nanoceluloze ovisi o njezinim svojstvima, stoga se može koristiti u farmaciji, kao barijerni materijal, kao materijal za pakiranje hrane, papir za printanje itd. Danas se također veliki naglasak stavlja na polimerne kompozite. Općenito, kompoziti sadrže dvije ili više fizikalno različite faze materijala. Kompozite, u većini slučajeva, karakteriziraju bolja mehanička, toplinska i primjenska svojstva od polaznih materijala. Na osnovi matrice mogu se klasificirati kompoziti s metalnom matricom (MMCs), kompoziti s keramičkom matricom (LMCs) te kompoziti s polimernom matricom (PMCs). U ovom radu naglasak se stavlja na polimerne kompozite s polimernom matricom, odnosno na polimerne kompozite s nanocelulozom. Prednost polimernih kompozita s nanocelulozom u usporedbi s konvencionalnim kompozitima je u njihovim toplinskim, mehaničkim, barijernim svojstvima, manjoj masi i lakšem recikliranju. Polimerni kompoziti s nanocelulozom pripremaju se u otopini ili u taljevini. Vrlo su važne metode obrade prije pripreme samog kompozita kako se ne bi izgubila dobra svojstva materijala. Bitna je

funkcionalizacija površine koja se provodi acetiliranjem, esterifikacijom, silacijom itd. Nadalje, u daljnjem tijeku rada, objašnjeni su nanocelulozni kompoziti na bazi polilaktidne kiseline, na bazi škroba te na bazi polihidroksibutirata. Cilj rada objasniti je podjele i prednosti polimernih kompozita s nanocelulozom te u konačnici njihovu primjenu.

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Materijali čiju osnovu čine polimeri najviše se koriste kao konstrukcijski materijali, ambalaža, tekstilna vlakna. Zbog svojih specifičnih svojstava, imaju specifičnu primjenu te omogućuju napredak u mnogim granama ljudske djelatnosti. Polimerni materijali mogu biti prirodni i sintetski. Prvi polimerni polusintetski proizvod bio je celulozni nitrat. Njegova svojstva poboljšana su dodatkom kamfora te se tako proizveo celuloid. Prvi pravi sintetski polimerni materijal dobiven je reakcijom fenola i formaldehida te umrežavanjem u čvrsti i tvrdi materijal. Taj materijal nazvan je bakelit koji se intenzivno počeo koristiti kao električni izolator. Industrijska proizvodnja polimernih materijala 1979. godine nadmašila je proizvodnju čelika^[1].

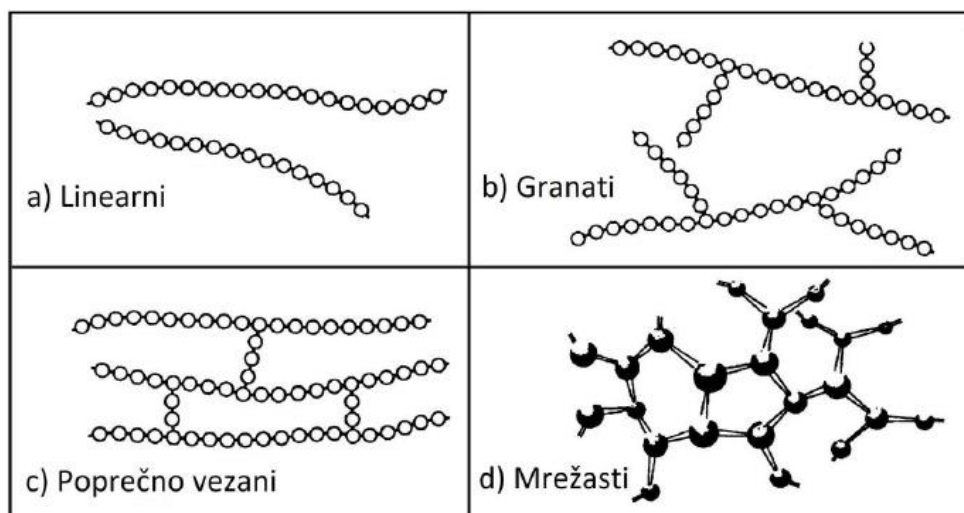
Polimerne tvari prema podrijetlu dijele se na prirodne i sintetske, a prema primjenskim svojstvima razvrstavaju se na poliplaste (plastične materijale), elastomere, vlakna, premaze, ljepila, veziva te na funkcionalne polimere.

Sintetski polimeri prema reakcijskom mehanizmu nastajanja dijele se na stupnjevite i lančane. Prema vrsti ponavljanih jedinica dijele se na homopolimere (jedna vrsta ponovljenih jedinica) i kopolimere (dvije ili više vrsta ponovljenih jedinica), a prema oblicima makromolekula dijele se na linearne, granate, umrežene i trodimenzionalne^[2].

Linearne makromolekule imaju visok stupanj simetrije. Uslijed velikog broja ponavljanih jedinica, krajnje terminalne skupine, nemaju znatnog utjecaja na konačna svojstva polimera.

Granate makromolekule sastoje se od linearnih lanaca poredanih ponavljanih jedinica i manjeg broja bočnih lanaca. Raspored i veličina bočnih lanaca ovise o vrsti polimera. Uz prisutnost većeg broja višefunkcionalnih skupina, nastaju polimeri trodimenzionalne, umrežene strukture. Trodimenzionalne strukture nastaju i naknadnim međusobnim povezivanjem linearnih makromolekula kovalentnim vezama,

obično u prisutnosti određenih niskomolekulnih tvari. Tipičan primjer je povezivanje poliizoprenskih molekula prirodnog kaučuka u prisutnosti sumpora, procesom poznatim pod nazivom vulkanizacija^[2].



Sika 1. Sintetski polimeri prema obliku makromolekule^[3]

Termoplasti su građeni od linearnog ili razgranatog lanca, molekule imaju jake intermolekularne veze, mogu se preoblikovati djelovanjem topline ili tlaka. Amorfne su strukture. Termoplasti su polietilen, polipropilen, polistieren, poliamidi, polikarbonati.

Termoseti imaju umreženu strukturu te imaju kovalentne veze sa svim molekulama. Nakon što postupkom umrežavanja očvrstnu, ne mogu se više oblikovati, pri zagrijavanju pucaju. U termosete se ubrajaju epoksidi, poliesteri, fenoli, urea, melamin, silikon.

Elastomer je polimer koji ima svojstvo elastičnosti, tj. povratnu deformaciju. Kaučuci su neumreženi elastomeri, a gume umreženi. Na sobnoj temperaturi gume su relativno meke i deformabilne. U elastomere se ubrajaju prirodna guma, sintetički poliizopren, polibutadien, kloropren guma, butilna guma, fluoroelastomeri, termoplastični elastomeri^[4].

Vrste polimera Struktura	PLASTOMERI				ELASTOMERI		DUROMERI
	amorfni		kristalasti		elasto-plastomeri	umreženi	
	linearna	granata	linearna		rahlo umrežena		
shematski prikaz strukture					 fizikalno umreženje	 kemijsko umreženje	
strukturna sredenost	amorfna		djelomice kristalna, izotropna	djelomice kristalna, anizotropna	amorfna do slabo sređena		amorfna

Slika 2. Podjela polimernih materijala^[4]

2.1.1. Prirodni polimeri

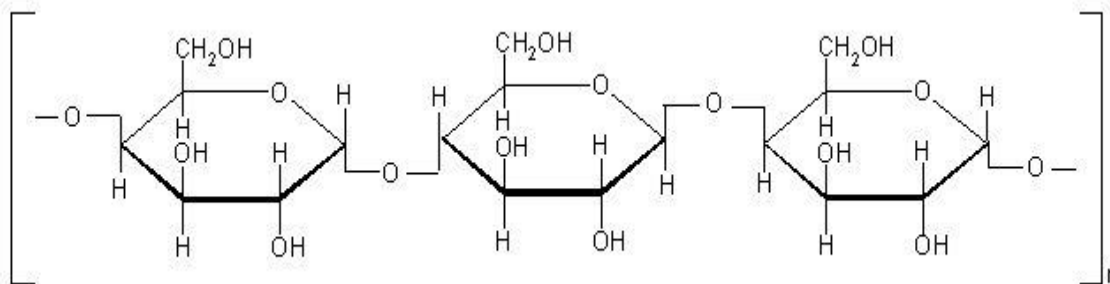
Prirodni polimeri biopolimeri su od kojih su građeni živi organizmi (bjelančevine, polisaharidi, nukleinske kiseline), a u ovu vrstu ubrajaju se još celuloza, celulozni derivati, prirodna koža, pamuk, svila, škrob^[1].

2.1.1.1. Celuloza

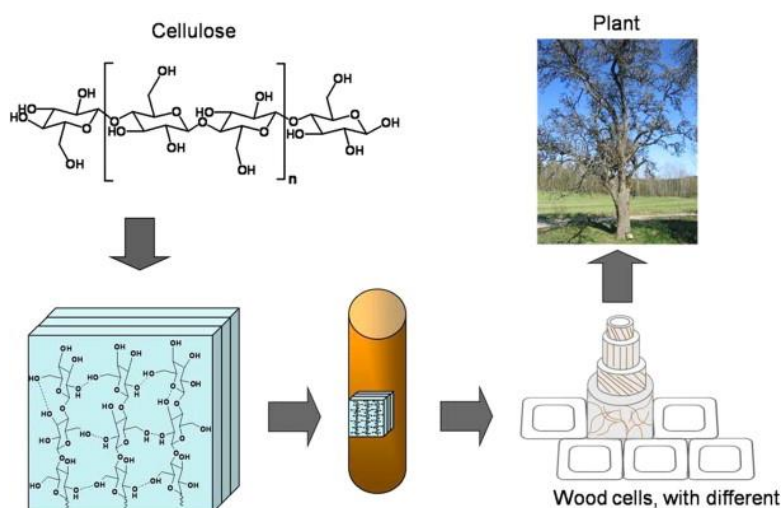
Celuloza je prirodni polimer čija svojstva omogućuju njezinu primjenu kao materijala. Ponovni interes za celulozom javio se zbog njezine bioobnovljivosti i biorazgradljivosti koje omogućuju zaštitu okoliša što je kod sintetskih polimera nedostatak. Zbog spore razgradljivosti sintetskih polimera, nekoliko studija bavi se istraživanjem modifikacija celuloze kako bi ona zamijenila sintetske polimere. Celulozu odlikuju obnovljivost, niska cijena, dostupnost te dobra mehanička svojstva^[5].

Celulozu je prvi separirao Anselme Payen iz drveta pomoću dušične kiseline i natrijevog hidroksida^[6]. Građena je od ponavljajućih jedinica D-glukoze molekulske formule $C_6H_{12}O_6$. Zapravo, formuli $C_6H_{12}O_6$ treba oduzeti molekulu vode da bi se došlo do ovakve strukture makromolekule celuloze. Koliko je molekula glukoze vezano u polisaharid celulozu, označava se stupnjem polimerizacije n pa je formulu

celuloze ispravno pisati izrazom $(C_6H_{10}O_5)_n$. Stupanj polimerizacije celuloze u nekim slučajevima može biti i do 10000.



Slika 3. Strukturna formula celuloze^[7]



Slika 4. Hijerarhijska struktura celuloze iz drva^[5]

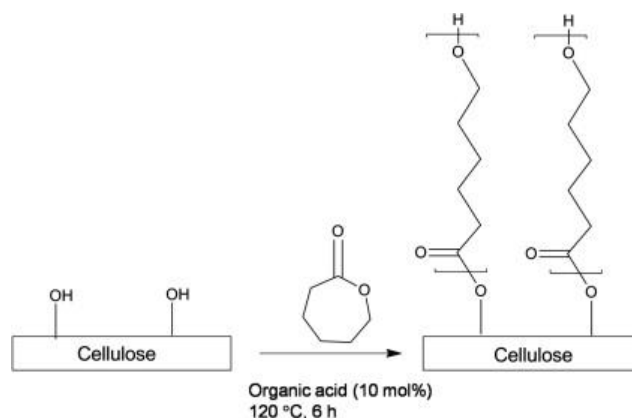
Visoka molekularna masa i velik broj hidroksilnih grupa tvore jake intramolekularne i intermolekularne veze koje su toliko jake da je celuloza gotovo netopljiva u vodi.

Kod celuloze najveći se naglasak stavlja na dobivanje celuloznih derivata poput etera i estera. Celulozni eteri odlikuju se visokom kemijskom stabilnošću i malom toksičnošću. Najčešći celulozni esteri su celulozni acetat (CA) i celulozni acetat propanoat (CAP). Kao celulozni derivati, javljaju se još etil celuloza (EC), karbometil celuloza (CMC) i hidropropil celuloza (HPC).

Prisutnost hidroksilnih grupa omogućava modifikaciju celuloze odnosno dobivanje celuloznih derivata pomoću malih organskih molekula ili graftiranjem koje se najčešće provodi radikalskom polimerizacijom te polimerizacijom otvaranja prstena (ring opening polymerization).

Kada se graftiranje provodi iz celuloze iz pamučnih ili drvenih vlakana, reakcija se provodi u heterogenoj smjesi jer su ova vlakna netopljiva u vodi i u uobičajenim organskim otapalima. Heterogeno graftiranje moguće je provesti i iz oblika celuloze manjih dimenzija kao što je mikrofibrilna celuloza (MFC) i celulozni nanokristali (NCC). U posljednje se vrijeme kao otapala koriste ionske tekućine tako da nastaje homogena smjesa i u takvim je uvjetima također moguće provesti graftiranje.

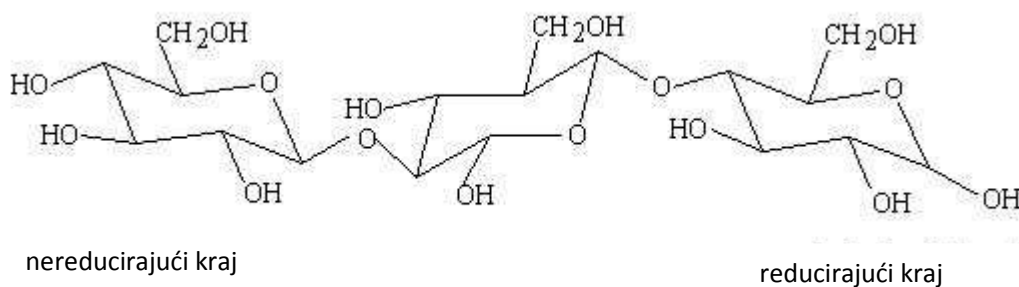
Kod polimerizacije otvaranjem prstena, celulozna vlakna postala su važan inicijator reakcije što je vrlo važno otkriće jer se u ovom slučaju ne moraju koristiti kemijski tretmani kao u drugim reakcijama polimerizacije. Ispitivanje se vršilo na ϵ -CL (ϵ -kaprolakton) koji je graftiran iz filter papira i pamuka uz organsku ili amino kiselinu kao katalizator. Uspješno graftiranje potvrđeno je pomoću FTIR spektroskopije na kojem je bio vidljiv pik na 1730 cm^{-1} koji je dokazao postojanje karbonilne grupe u PCL-u.



Slika 5. Graftiranje celuloze pomoću PCL^[5]

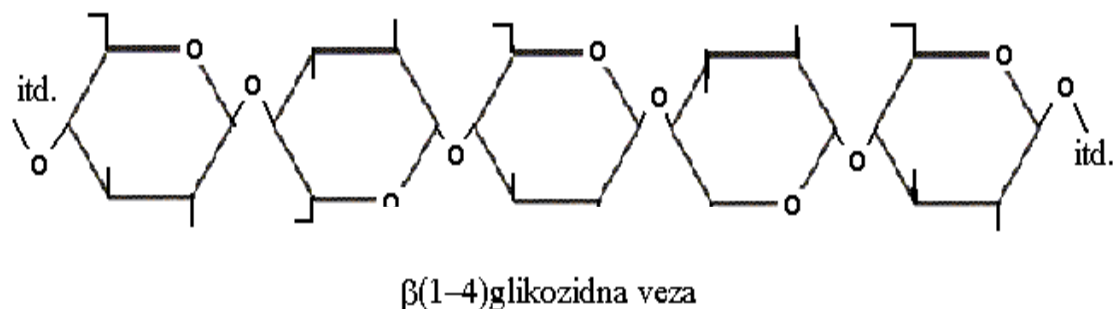
Celuloza se može dobiti biosintezom iz prirodnih izvora kao što su: biljke poput drveća i pamuka, nekih životinja, bakterija i gljivica^[5]. Nekoliko organizama služilo je za proučavanje biosinteze celuloze, među njima i *Acetobacter xylinum* koja ima karbohidratni metabolizam. Alge poput *Valonea* i *Oocystus* imaju sluzavu plijesan koja pruža dokaz da uracil-difosfat glukoza (UDP-glukoza) ima važnu ulogu u sintezi β -(1 $\rightarrow$ 4)-glukana^[5]. Pomoću *in vitro* uvjeta teško je dokazati da se iz UDP-glukoze može sintetizirati glukoza, no sigurno je da ona služi kao supstrat za dobivanje celuloze, odnosno služi kao intermedijar^[6].

Isto tako postoje indikacije da glikolipidi koji se nalaze u *A. xylinum* služe kao intermedijari za dobivanje celuloze iako takvi mehanizmi ne postoje u višim biljkama. U ovom slučaju sinteza celuloze uključuje direktnu donaciju glikozila iz UDP-glukoze što rezultira rastom nereducirajućih krajeva u rastućim celuloznim molekulama dok dodatak glukolipida uzrokuje rast reducirajućih krajeva.



Slika 6. Sinteza celuloze donacijom glikozila iz UDP-glukoze ili dodatkom glukolipida^[7]

Zbog loših rezultata dobivenih *in vitro*, u kojem su simulirani uvjeti *in vivo*, smatralo se da je kompleks sinteze celuloze nestabilan. Ta nestabilnost mogla se smanjiti dodatkom poli(etilen-glikola) koji omogućuje vezu između dva proteina te tako stabilizira kompleks sinteze celuloze. Isto tako membrana pripremljena iz *A. xylinum* pokazuje dobru aktivnost u *in vivo* uvjetima kada je prisutan poli(etilen-glikol). Prema tome, veoma je važan stanični integritet za sintezu celuloze iz D-glukoze biosintezom. U uvjetima kada je D-glukoza povezana da tvori β -1,4 dobiva se produkt celobioza i viši celooligomeri.



Slika 7. $\beta(1,4)$ glikozidna veza ^[7]

Celuloza je postala veoma važan materijal te se dobivena izravno iz prirode koristi za gorivo i drvenu građu. Pročišćena celuloza koristi se za proizvodnju papira i tekstila, dok se derivati celuloze koriste za proizvodnju ljepila, filmova, folija i plastike^[8].

2.1.1.2. Nanoceluloza

Nanoceluloza je materijal koji je postao popularan zbog svojih dobrih svojstava i primjene. Odlikuje je razgradljivost, obnovljivost, ekološka prihvatljivost, odnosno nije štetna za okoliš, biorazgradljiva je i biokompatibilna te porozna. Nanoceluloza ima visoku čvrstoću, malu gustoću (što omogućuje da je lagan materijal). Sadrži veliku količinu hidroksilnih grupa zbog kojih je hidrofilna te se miješa samo s vodotopljivim polimerima. Svojstva nanoceluloze razlikuju se ovisno o načinu njenog dobivanja.

Nanoceluloza se može dobiti u obliku vlakana, tekućine, gela i kristala^[9].

Degradacijom celuloze na nanostrukturne elemente razlikujemo mikrofibrilnu celulozu (MFC), nanokristalnu celulozu (NCC) te nanocelulozu dobivenu iz bakterija (BCC).

Mikrofibrilna celuloza ili nanofibrilna celuloza (NFC) celuloza je koja je proizvedena mehanički u visokotlačnom homogenizatoru u kojemu je degradirana na sitne agregate celuloznih vlakna. Prije mehaničke obrade provodi se kemijska, fizička i

enzimska obrada celuloze kako bi se reducirala energija. NFC ima dijametar 5-60 nm i duljinu od nekoliko mikrometara. Nanofibrilna celuloza pokazala je veliki značaj zbog visoke čvrstoće i krutosti te male mase.

Nanokristalna celuloza (NCC) ili CNW (celulozna nanovlakna) u potpunosti je kristalična. Struktura je postignuta nakon kiselinske hidrolize praćene ultrasonifikacijom kako bi se uklonila amorfna područja u celulozi. NCC je širine 5-70 nm i dužine od 100 nm do nekoliko mikrometara. Nanokristalna celuloza ima visoku čvrstoću te ima potencijal postati filterski materijal u kompozitima.

Bakterijska nanoceluloza (BCC) sadrži lanac glukoze sa stupnjem polimerizacije od 2000 do 8000 i ima dijametar u rasponu 20-100 nm. Posljedica takve strukture jesu celulozni lanci koji su puno duži od lanaca dobivenih iz biljaka. BNC ima visoku čistoću te ne sadrži tragove hemiceluloze ili lignina. Bakterijska nanoceluloza ima visok stupanj kristalizacije te sadrži visok stupanj vode (90 %). Usprkos kristaličnoj strukturi pokazuje dobra mehanička svojstva^[5].

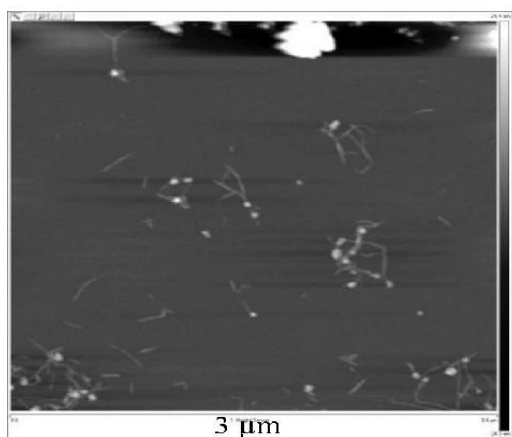
Dobivanje nanoceluloze može se provesti termokatalitičkim postupkom, regeneracijom nanočestica iz ionskih tekućina i hidrolizom kiseline.

Termokatalitičkom metodom materijal koji sadrži polisaharid impregnira se malom količinom slabo kisele otopine (HCl) i termalno se tretira na povišenoj temperaturi. Nakon toga se djelomično razgrađen materijal dispergira u vodenoj otopini. U ovom procesu koristi se jako mala količina kiseline koja tijekom intenzivnog miješanja djelomično ispari. Glavna značajka ove metode je u intenzivnom miješanju te dobivanju velikih kristala nanočestica celuloze koje se pripremaju u laboratoriju.

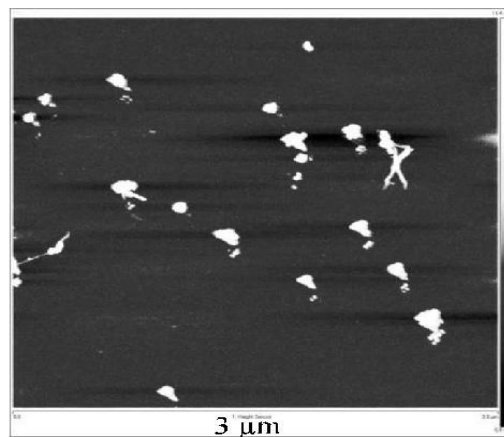
TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-osi radikal) katalizacijsko-oksidacijska metoda koristi se kako bi se razoreni uzorak pulpe (celuloze) oksidirao miješanjem. Dezintegracija se provodi na 4000 okretaja u minuti tijekom dvije minute u 1 % -tnoj suspenziji. Reakcija započinje dodatkom NaOCl. Nakon 1,5 h dodao se NaCl, a nakon toga dodao se HCl na 1 h. Reakcija završava nastankom NSC gela nakon sušenja i pranja destiliranom vodom. Pulpa se dispergirala u vodi i miješala u miješalici 3 h. Ovom metodom dobivaju se nanočestice veličine oko 100 nm^[10].

Metodom hidrolize kiseline dolazi do otapanja celuloznih vlakna sa 64 % H_2SO_4 u celuloznu suspenziju koncentracije 0,8 g/mol. Hidroliza suspenzije prestaje dodatkom hladne vode. Nakon prestanka hidrolize, nastala suspenzija centrifugira se i dijalizira 14 dana kako bi se odvojila od vode.

Metoda regeneracije nanočestica celuloze iz ionskih tekućina potaknuta je termoanalitičkom metodom. Ovom metodom dolazi do razaranja vodikovih veza koje se nalaze u celulozi. Otopina celuloze kontinuirano se miješa u uljnoj kupelji na temperaturi 70-100 °C oko 1 do 3 h do trenutka kada se doda deionizirana voda u smjesu koja služi za ispiranje suspenzije, a zatim se centrifugira kako bi se izdvojile nanočestice celuloze. Hidroliza mikrokristalične celuloze 1-butil-3-metilimidazol hidrogen sulfatom (BmimHSO_4) poprilično je slična hidrolizi kiseline. U reakciji se očekuje da će ionska tekućina reagirati s mikrokristaličnom strukturom na sličan način kao što kiselina reagira reakcijom hidrolize. U ovom slučaju ionska tekućina razara glikozidnu vezu koja uzrokuje reorganizaciju krajeva lanca glikozida. Nakon reorganizacije nastaje emulzija uzrokovana dodatkom hladne vode i sonificiranjem. U slučaju 1-butil-3-metilimidazol klorid (BmimCl) procesa, regeneracija ovisi o temperaturi celuloze, ionske tekućine te primijenjene vode. Ako temperatura nije dovoljno visoka te ako obje tekućine nisu dovoljno vruće, započet će prefiltracija prije regeneracije i doći će do stvaranja čestica emulzije u obliku bijelog taloga. S druge strane, hladna voda uzrokuje stvaranje nekristaličnih agregata u otopini. Ova metoda pokazuje dobre rezultate kada imamo dobro određene uvjete koji su prethodno opisani. U ovom slučaju dobiva se NSC u obliku gela^[10].



Slika 8. Nanoceluloza dobivena TEMS metodom^[10]



Slika 9. Nanoceluloza dobivena termokatalitičkom metodom^[10]

Primjena nanoceluloze ovisi o njezinim svojstvima. Zbog svoje biorazgradljivosti, netoksičnosti i temperaturne stabilnosti, koristi se u farmaciji (zgušnjavanje tableta, za dijagnostiku - bioaktivni papir) te se koristi kod fleksibilnih spremnika energije (baterije, superkapacitori). Može se koristiti kao barijerni materijal (kao oksidna barijera) te kao afinitet prema drvenim vlaknima. Može se koristiti za pakiranje hrane te za papir za printanje. NFC se može koristiti kao organski pigment. Bakterijska nanoceluloza koristi se za implantate (kosti), organe iz embrijskih matičnih stanica te kao materijal za umjetne krvne žile. Zbog visoke poroznosti i čvrstoće, koristi se za bioaktivne membrane, filtere te stanične bioplastike. NFC, kao transparentni i dimenzijski stabilan, čvrst aditiv i supstrat, koristi se za velike fleksibilne ekrane i solarne panele. Nedostatak joj je što je osjetljiva na vlagu pa se preporučuje nanošenje hidrofobnog spoja^[11].

Postupci dobivanja mikrofibrilne celuloze (MFC) i nanofibrilne celuloze

Celulozna nanovlakna izoliraju se iz prirodnih vlakana različitim kemijskim postupcima. U mehaničke postupke za dobivanje nanovlakana ubrajaju se: mehaničko mljevenje, rafinacija i homogenizacija, kemijsko mljevenje, kisela hidroliza, eksplozija pare te visoki intenzitet ultrazvuka. Nanovlakna veličine od 10 do 80 nm uspješno su izolirana iz prirodnih vlakana. Uz pomoć transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM), atomskog mikroskopa (AFM), XRD-a te termogravimetrijskom analizom moguće je karakterizirati celulozu i analizirati prisutnost lignina i hemiceluloze.

Mehaničko mljevenje

Drvena pulpa koja se nalazi uz tlo proizvodi se pritiskom drvenih trupaca na rotirajućem cilindru od pješčenjaka, pri čemu se uklanjaju vlakna. Druga vrsta celuloze dobivene mehaničkim mljevenjem celuloza je dobivena dodavanjem piljevine u središte rotirajućeg diska u prisutnosti mlaza vode. Što brže drveni materijal dođe do ruba diska, struktura pulpe je finija. Osim vlakna koja se oslobađaju iz drvene matrice, mehanička pulpa sadrži i manje čestice, poput slomljenih vlakna koje daju dobra optička svojstva^[12].

Rafinacija i homogenizacija

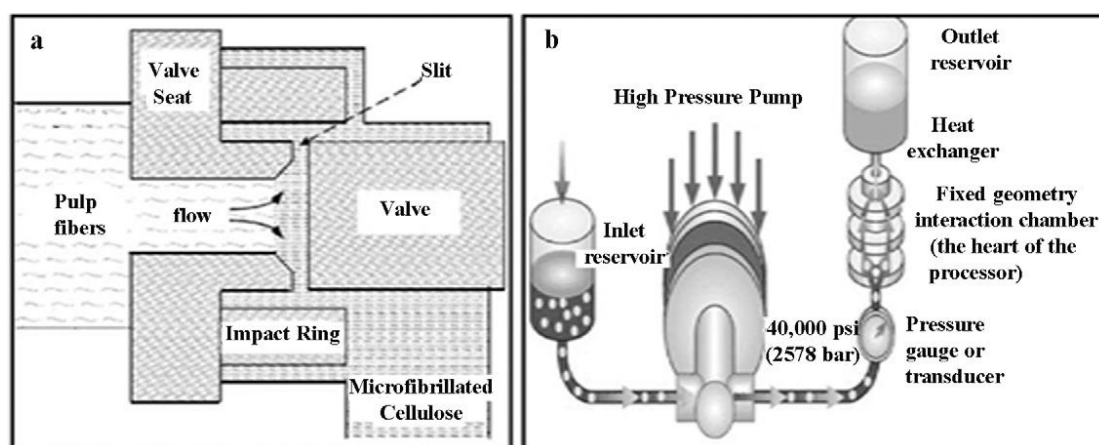
Fibrilacija celuloznih vlakna provodi se kako bi se dobila nanostrukturalna mreža, nazvana mikrofibrilna celuloza. Mikrofibrilna celuloza dobiva se mehaničkom obradom celuloznih vlakana. Postupak se sastoji od postupka pročišćivanja i homogenizacije pod visokim tlakom.

Postupak rafinacije uobičajen je u papirnoj industriji, a provodi se pomoću rafinatora. Unutar diska za rafinaciju, suspenzija razrijeđenih vlakna usmjerava se kroz razmak između rotora i statičnog diska koji imaju površinu opremljenu šipkama i utorima zbog kojih se vlakna podvrgavaju ponovljenim cikličkim naprezanjima. Ovaj postupak dovodi do nepovratnih promjena u vlaknima čime se povećava njihov potencijal vezivanja modificiranjem njihove morfologije i veličine.

U postupku homogenizacije, razrijeđene suspenzije celuloznih vlakna podvrgnute su visokom tlaku i dovedu se kroz sklop visokotlačne opruge. Budući da se ventil zatvara i otvara vrlo brzo, vlakna su podvrgnuta velikom padu tlaka, smičnim te udarnim silama. Ova kombinacija sila potiče visoki stupanj mikrofibrilacije celuloznih vlakana što rezultira mikrofibrilnom celulozom.

Postupak rafinacije odvija se prije postupka homogenizacije budući da se postupkom rafinacije proizvodi vanjska fibrilacija vlakana prije homogenizacije dušika. Isto tako, rafinacija uzrokuje i unutarnju fibrilaciju, postupno otpuštajući vlakna pripremajući ih za kasniji postupak homogenizacije.

Proučavanjem stupnja fibrilacije pulpnih vlakna, odnosno kako utječu na mehanička svojstva, došlo se do zaključka da isključivo fibrilacija površine nije učinkovita u poboljšanju kompozitne čvrstoće, iako postoji jasna točka u fibrilaciji pri kojoj dolazi do naglog porasta mehaničkih svojstava kompozita. U rasponu između 16 i 30 prolaza kroz tretmane rafiniranja, celulozna vlakna prolaze kroz stupanj fibrilacije koji rezultira postupnim povećanjem mehaničkih svojstava što se najbolje vidi u snazi savijanja. Ovo pojačanje posljedica je potpune fibrilacije većine vlakana^[12].



Slika 10. Shematski prikaz a) homogenizatora i b) mikrofluidizatora ^[12]

Kemijsko mljevenje-defibrilacija

Glavna strategija za izoliranje vlakana iz drvenog odjeljka je ukloniti „matricu“ u kojoj su vlakna, to jest, lignin. Delignifikacija se odvija degradacijom molekule lignina, dovodeći ih u otopinu te uklanjanjem pranjem. Kako kemikalije nisu u potpunosti selektivne prema ligninu, ovim procesom gubi se određena količina ugljikohidrata (celuloza i hemiceluloza). Potpuno uklanjanje lignina nije moguće bez oštećenja ugljikohidrata. Nakon delignifikacije ostaje nešto lignina u celulozi i taj iznos određen je pulpa kappa brojem.

Kraftov proces (sulfatni proces) dominantna je kemijska metoda za proizvodnju pulpe diljem svijeta. Kemikalije koje se koriste u procesu su natrijev hidroksid (NaOH) i natrijev sulfid (Na₂S), s aktivnim OH⁻ i HS⁻ ionima u procesu. Vodikov sulfid je glavni delignifikator u procesu, a hidroksid zadržava ligninske fragmente u otopini.

Samo se natrijev hidroksid može koristiti za kemijsko kuhanje i taj se postupak naziva soda kuhanje. Sulfitni postupak uključuje otapanje lignina sa sulfatnom kiselinom (H_2SO_4) i hidrogen sulfitnim ionima (HSO_3^-) kao aktivnim ionima u procesu kuhanja. Nedavno razvijene metode za delignifikaciju koriste organska otapala poput etanola, metanola i peroctenu kiselinu ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$). Celuloza može biti izbjeljena kako bi se dobio bjelji produkt s manjim količinama nečistoća i poboljšanom otpornošću na starenje (manja žutoća i otpornost na krhkost). Ovi učinci su povezani s ligninom koji se nalazi u celulozi. U nekoliko faza, koriste se kemikalije za izbjeljivanje poput vodikovog peroksida, klor dioksida, ozona te peroctene kiseline.

Uspoređujući kraft proces i sulfatni proces, postoje razlike između dobivenih konačnih pulpi. Sulfatne celuloze lakše se izbjeljuju, dobivaju se u većim prinosima i lakše se rafiniraju. S druge strane, papir kraftovih pulpi općenito je jači u odnosu na papir načinjen od sulfatne pulpe iako je stupanj polimerizacije niži kod kraft pulpe^[12].

Kisela hidroliza

Nakon što se pripreme suspenzije nanokristalne celuloze, hidroliza se provodi sa sumpornom kiselinom uz stalno miješanje. Neposredno nakon kiselinske hidrolize suspenzija se deseterostruko razrijedi deioniziranom vodom da se zaustavi reakcija. Suspenzije se centrifugiraju na 6000 o/min tijekom 10 minuta kako bi se celuloza koncentrirala te kako bi se uklonio višak vode. Dobiveni talog treba isprati, recentrifugirati te dijalizirati na vodu pet dana do konstantnog neutralnog pH^[12].

Eksplוזija pare

Nekoliko se metoda koristi za ekstrakciju visokopročišćenih mikrofibrila iz stanične stijenke biljaka. Najčešće se koriste tretmani koji se temelje na kemijskom i mehaničkom postupku. Trenutno se opsežno proučavaju postupci predobrade koji se temelje na eksploziji pare.

Lignocelulozni materijali biomase mogu se frakcionirati u biopolimerne sastavnice pomoću tehnologije parne eksplozije.

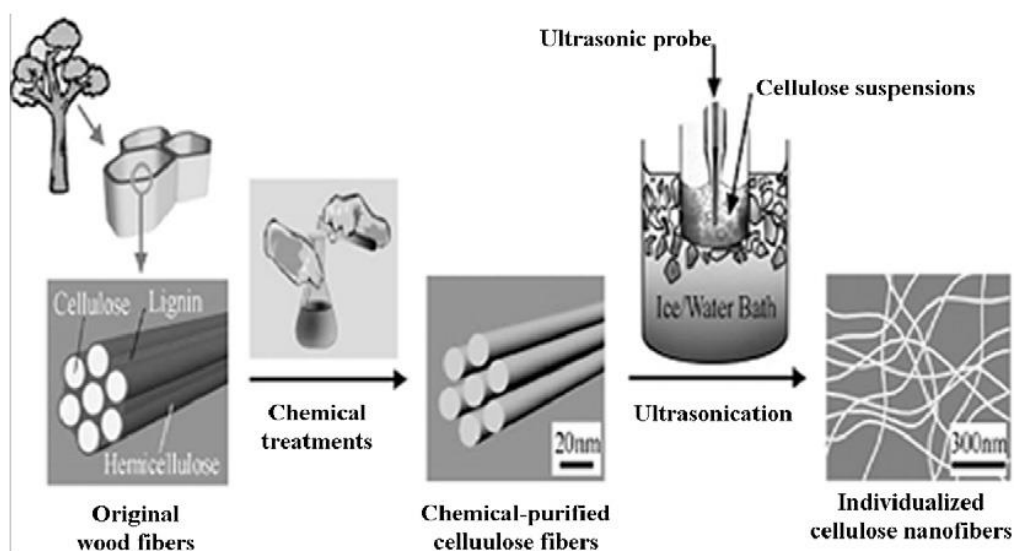
Proces eksplozije pare prvi je uveo Mason^[12] kako bi preveo drvo u vlakna za proizvodnju ploča. Postupak se temelji na tome da se lignoceluloza provede kroz visokotlačnu paru, kratko vrijeme, nakon koje slijedi iznenadna eksplozija. Ovim postupkom se fiberizacija provodi mehaničkim i kemijskim djelovanjem. Tijekom procesa, sirovina je izložena stlačenoj vodi, nakon koje slijedi brzo snižavanje tlaka, koja dovodi do značajne razgradnje lignocelulozne strukture, hidrolize hemicelulozne frakcije, depolimerizacije komponenata lignina i defibrilacije.

Učinak ovog procesa na biomasu dovodi do odcjepljenja nekih dostupnih glikozidnih veza, odcjepljenja β -esterskih veza lignina, odcjepljenja lignin-ugljikohidratnih kompleksnih veza te manje kemijske promjene lignina i ugljikohidrata.

Visoki intenzitet ultrazvuka

Proces se sastoji od kombinacije procesa kemijske predobrade i ultrazvuka visokog intenziteta. U kemijskoj fazi drvena vlakna se pročišćavaju za dobivanje celuloznih vlakana prema općim metodama. Prvo se ukloni lignin pomoću otopine zakiseljenog natrijevog klorida na 75 °C tijekom jednog sata. Postupak se ponavlja pet puta dok proizvod ne postane bijel. Nakon toga, uzorci se tretiraju s 3 masena % kalijevog hidroksida na 80 °C tijekom dva sata, a zatim sa 6 težinskih % kalijeva hidroksida na 80 °C tijekom dva sata kako bi se osušila hemiceluloza, rezidualni škrob i pektin. Nakon niza kemijskih postupaka, uzorci se filtriraju i isperu destiliranom vodom dok se ostaci ne neutraliziraju. Uzorci su potopljeni u vodi tijekom cijelog kemijskog postupka. Nakon kemijske predobrade, pročišćena celulozna vlakna natopljena su destiliranom vodom. Zatim se pročišćena celulozna vlakna stave u generator ultrazvuka na frekvenciju oko 20-25 kHz koja je opremljena cilindričnim vrškom sonde od legure titana promjera 1,5 cm. Naknadna ultrasonifikacija provodi se 30 minuta kako bi se izolirale nanofibrile.

Da bi se istražio učinak ultrazvučnog intenziteta na nanofibrilaciju kemijski pročišćenih celuloznih vlakna, izlazna snaga ultrasonifikacije provodi se različitim snagama, 400, 800, 1000 i 1200 W. Ultrazvučni postupak provodi se u kupelji led / voda, a led se održava tijekom cijelog vremena trajanja ultrazvučnog postupka^[12].



Slika 11. Postupak izdvajanja nanofibrilnih vlakna^[12]

Nanocelulozna vlakna- ostali postupci

Durfense^[13] je proveo mehanički postupak dobivanja nanoceluloze na bijeljenom krumpiru i dobio nanovlakna veličine 5 nm u širinu.

Iwanoto^[13] je dobio nanovlakna kraftovim postupkom, provodeći krumpir kroz rafinator prolaza 0,1 mm (30 puta) popraćenog homogenizacijom.

Celulozna nanovlakna proizvedena su i elektrorotirajućom metodom koristeći trifluorooctenu kiselinu kao otapalo. Ovim postupkom dobivena su nanovlakna promjera 270 nm. Kemijsko-mehaničkim postupkom dobivena nanovlakna imaju dijametar u rasponu od 10 do 80 nm.

Morais^[13] dobio je celulozna nanovlakna postupkom kisele hidrolize pamuka sušenjem, odnosno zamrzavanjem.

Hidroliza sa sulfatnom kiselinom koristi sulfatne grupe kao organski medij koji se koristi za dobivanje nanovlakna.

Nanoceluloza iz riže dobivena je kiselinskom hidrolizom iz unutarnjih produkata koji se nalaze u riži.

Pomoću nekoliko različitih kemijskih postupaka Li^[13] je izolirao nanovlakna iz grančice dudova svilca alkalijskim postupkom i postupkom sulfatno-kiselinske hidrolize. Vlakna dobivena ovim postupkom u kompozitima se koriste kao ojačalo i kao aditivi u farmaceutskoj i optičkoj industriji.

Jonoobi^[14] je izolirao celulozna nanovlakna iz kenafa koristeći kemijsko-mehanički postupak. Nanovlakna dobivena iz kore imaju dijametar od 20 do 25 nm.

Kemijskom analizom vlakana Besbes^[13] je izolirao vlakna iz eukaliptusa i bora. TEMPO oksidacija u neutralnim uvjetima korištena je kako bi se poboljšao karbonilni sadržaj u eukaliptusu i boru te time olakšao proces fibrilacije tijekom homogenizacije pod visokim tlakom^[13].

2.2. POLIMERNI KOMPOZITI

Polimerni kompoziti u današnje su vrijeme vrlo istraživani materijali.

Kompozit je načinjen od dvije ili više različitih faza (matrice i dispergirane faze). Dakle, kompoziti sadrže dvije ili više fizikalno različite i mehanički razdvojene faze materijala. Načinjeni su miješanjem različitih materijala tako da se postigne kontinuirana i ravnomjerna disperzija sastojaka. Matrica predstavlja primarnu fazu koja je kontinuirana, manje tvrda i rastezljiva. Ona sadrži disperznu fazu i s njom dijeli opterećenje. Disperzna faza ugrađena je u matricu te predstavlja diskontinuiranu formu, u većini slučajeva čvršća je od matrice i u konačnici kompozitni materijali imaju drugačija svojstva od početnog materijala. Čestice koje su raspršene unutar matrice uglavnom se koriste za poboljšanje svojstava ili smanjenje troškova izotropnih materijala. Oblik čestice koja služi za ojačanje može biti sferičan, kubični, pravilne ili nepravilne geometrije. Kompozite, u većini slučajeva, karakteriziraju bolja mehanička svojstva od pojedinačnih polaznih materijala. Na osnovi matrice mogu se klasificirati kompoziti s metalnom matricom (MMCs), kompoziti s keramičkom matricom (LMCs) te kompoziti s polimernom matricom (PMCs).

Korištenje neojačanog polimera kao strukturnog materijala ograničeno je zbog loših mehaničkih svojstava, niske otpornosti na udar te male čvrstoće. Ojačavanje polimerne matrice snažnim vlaknastim mrežama omogućuje proizvodnju polimernih kompozita s velikom specifičnom čvrstoćom, viskom krutošću, otpornošću na lom, abraziju, udarce, koroziju, umor materijala itd. Glavni nedostaci polimernih kompozita mala je toplinska otpornost i visoki koeficijent toplinske ekspanzije.

Ponašanje polimernog kompozita objašnjava se na temelju ponašanja elemenata za ojačanje, polimerne matrice te interakcije vlakana i matrice. Matrična svojstva

različitih polimera odredit će svojstva polimernog kompozita. Glavna prednost polimera kao matrice su niska cijena, različita preradljivost, dobra kemijska otpornost i niska specifična težina. S druge strane, njihova upotreba ograničena je zbog niske čvrstoće, niskih modula i niske radne temperature. Polimeri koji se upotrebljavaju za kompozite najčešće su termoplastični polimeri, termoseti, elastomeri i njihove mješavine.

Da bi se postigla dobra mehanička svojstva, adhezija između matrice i punila mora biti jaka. Materijali koji služe za ojačanje polimerne matrice najčešće su vlakna, ali se mogu koristiti i kuglice, listići itd. Dakle, prema tipu ojačanja razlikuju se granularni kompoziti (načinjeni od čestica odnosno granula), vlaknasti kompoziti te kompoziti načinjeni od tankih pločica (laminatni kompoziti).

Vlaknasti kompoziti mogu se podijeliti na kompozite na osnovi prirodnih/biovlaknastih ili sintetskih vlakana. Biovlaknasti kompoziti građeni su od biovlakana.

Laminarni kompozit načinjen je od dvodimenzionalnih listova ili ploča koje imaju željeni smjer visoke čvrstoće kakav je pronađen u drvetu. Slojevi su složeni i potom „cementirani“ zajedno matricom.

Analiza životnog ciklusa trebala bi biti provedena za sve novosintetizirane materijale. Primjerice, kompozitni materijali s dugotrajnom primjenom su i ekonomični. Važna je i biorazgradljivost kompozitnih materijala jer će to pomoći da se odaberu ekoprijateljski materijali za razne namjene.

Poznato je da međufazna površina ima značajnu ulogu u poboljšanju svojstava materijala pa su izvedene nove tehnike za karakterizaciju međupovršine koje će dovesti do napretka u svojstvima. Nadzor morfologije kompozita tijekom obrade područje je koje zahtijeva puno pažnje strane istraživača^[4].

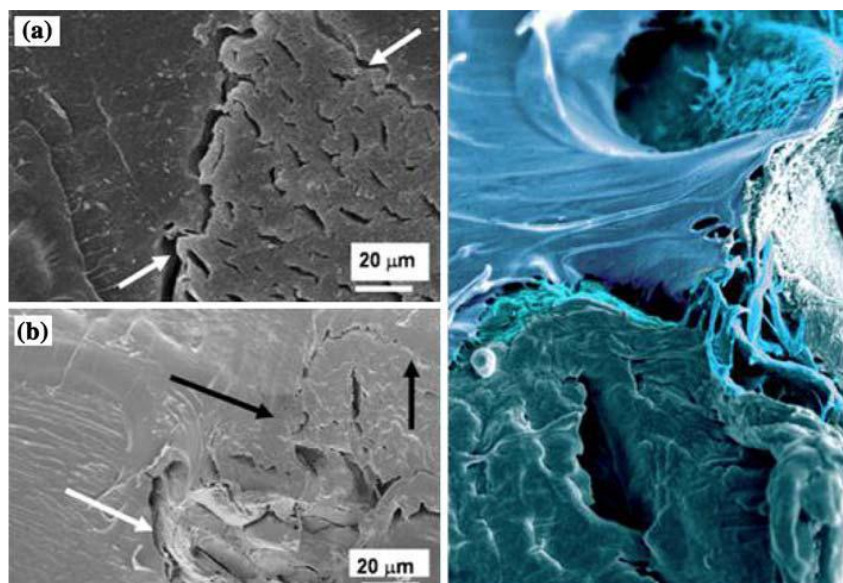
2.2.1. Polimerni kompoziti s nanocelulozom

Najjednostavniji primjer prirodnog polimernog kompozita je drvo načinjeno od celuloznih vlakna u matrici lignina. Kao najprimitivniji kompozitni materijal koristio se spoj slame i blata za izgradnju objekata, tj. za izgradnju konstrukcije. Kao napredni polimerni kompoziti javljaju se epoksi/grafit te epoksi/bor kompoziti u avionskoj industriji, a danas imaju i širu primjenu.

Među mnoštvom brojnih punila za kompozite s polimernom matricom, primjenu nalazi i celuloza. Celulozna nanovlakna i nanokristali koriste se kako bi pojačali termosete i termoplastične polimere. Nanokompoziti su dvofazni materijali u kojima barem jedna faza ima dimenziju u nanometrima (1-100 nm)^[14].

Kako u većini slučajeva disperzija nanoceluloze i interakcija s polimerima nije bila učinkovita, modificiranje polimera omogućilo je da se pojača njihova interakcija^[14]. Dakle, ključno je povezivanje polimernog kompozita s nanocelulozom. Nanocelulozna vlakna i mirkofibrilna vlakna poboljšavaju mehanička svojstva polimera^[13].

Prednost polimernih kompozita s nanocelulozom u usporedbi s konvencionalnim kompozitima u njihovim je toplinskim, mehaničkim i barijernim svojstvima, manjoj masi te lakšem recikliranju^[9]. Termoseti (poliuretan-PU) i termoplasti (polipropilen-PP, poli(propilenkarbonat), poli(vinilalkohol)-PVA, poli(etilenoksid)-PEO, polilaktidna kiselina-PLA te polietilen-PE) koriste se kao matrica dok se tri vrste celuloznih nanomaterijala (CNC, CNF, NFC) koriste kao punilo^[14].



Slika 12. Poli (laktidna kiselina) s NFC (desno) i bez NFC-a(lijevo)^[11]

Danas se materijali napravljeni od nanoceluloze koriste u biomedicini poput medicinskih implantata, zbog dokazane biokompatibilnosti te reoloških svojstava. Izvrsna biokompatibilnost bakterijske nanoceluloze dokazana je na životinjskim modelima i u kliničkim istraživanjima. Modifikacija površine predložena je kako bi se poboljšala disperzija nanoceluloze u polimernoj matrici te kako bi se poboljšala mehanička svojstva kompozita^[14].

Nanoceluloza se koristi u regeneraciji tkiva, uključujući popravak hrskavice i živčanog sustava. Mehanička svojstva bakterijskog nanoceluloznog hidrogela kontrolirana su različitom koncentracijom vlakana. Hidrogel doseže kompatibilnost mehaničkih svojstava s hrskavicom do 14 % . Pretzel^[14] je sintetizirao bakterijski nanocelulozni hidrogel s velikim porama koje se koriste kao materijal za popravak hrskavice. Kod regeneracije tkiva nanoceluloza se koristi kao barijerna membrana koja zatvara fibroblastične stanice i vlaknasta vezivna tkiva. *In vitro* studije su pokazale odličnu biokompatibilnost bakterijske nanoceluloze i hidroksiapatitnih kompozita. Hidroksiapatitni nanokristali pokazuju malu kristalnost koja je slična kristalnosti kosti. Ovi kompoziti pokazuju ubrzano formiranje kosti koja je imala deformaciju i nikakve indikacije nisu se javile nakon četiri tjedna korištenja implantanta što dokazuje biokompatibilnost ovakvog kompozita s koštanim tkivom^[14].

Kowalska-Ludwicka ^[14] koristeći bakterijska nanocelulozna vlakna napravila je rekonstrukciju živčanog tkiva na štakorima. Nanocelulozna vlakna uspješno su zaustavila pretjerani rast vezivnog tkiva. Biokompatibilnost ovih materijala dokazana je zbog minimalnog odgovora tkiva^[14].

3. METODIKA

3.1. POSTUPCI OBRADJE NANOCELULOZE PRIJE PRIPREME KOMPOZITA

Različitim vrstama kemijskih modifikacija mikroceluloze i nanoceluloze prije postupka pripreme polimernih kompozita može se poboljšati njihova disperzija te adhezivnost s polimernom matricom.

3.1.1. Silacija

Izopropil dimetilklorosilan koristi se za površinsku silaciju mikrofibrilnih vlakna koje nastaju homogenizacijom stijenki parenhima. Mikrofibrili zadržavaju svoju morfologiju pod blagim silizacijskim uvjetima i mogu se dispergirati na neblokirajući način u organska otapala.

Tanem i Stenizus hidrofobirali su MFC preko djelomično površinske silacije upotrebom istog sredstva za siliranje te su uvidjeli da je, kada su uvjeti silacije bili suviše oštri, došlo do djelomične topljivosti MFC-a i gubitka nanostrukture.

Filmovi pripremljeni iz modificirane celuloze lijevanjem pokazali su vrlo visok kut za kontakt s vodom. Najvjerojatnije je da smanjenje površinske napetosti i veće površinske hrapavosti, kao posljedica modifikacije, može doprinijeti povećanju hidrofobnosti. Također se modificirani MFC može koristiti za stabilizaciju emulzija, kao na primjer vode u ulju^[14].

3.1.2. Acetiliranje

Celuloza se djelomično acetilira kako bi se modificirala njezina fizička svojstva uz očuvanje mikrofibrilne morfologije. U tom slučaju, stupanj acetilne supstitucije ima značajan utjecaj na svojstva materijala. Acetilacija poboljšava prozirnost i smanjuje higroskopnost celuloznih/akrilnih smola kompozitnih materijala. Isto tako, kompozitni materijali imaju optimalni stupanj supstitucije, a pretjerana acetilacija

smanjuje njihova svojstva. Acetiliranje poboljšava otpornost termičke degradacije celuloznih vlakna^[14].

3.1.3. Primjena vezivnih sredstava

Modifikacijom MFC-a primjenom 3-aminopropiltrietoksisilana, 3-glicidoksipropiltrimetoksisilana i titanata, poboljšava se adhezija između mikrovlakana i polimerne matrice epoksidne smole. Modifikacija površine promijenila je karakter MFC-a od hidrofilne do hidrofobne dok je kristalna struktura celuloznih mikrovlakana ostala nepromijenjena. Od navedenih primijenjenih svojstava titanat je dao najviše hidrofobnu površinu, zbog niže polarnosti alilnog lanca titanatnog modifikatora. Za razliku od silanskog spajanja, obrada titanatom provodi se pomoću alkoholize ili površinske kelacije. Kada postoje hidroksilne skupine na površini supstrata, agensi za povezivanje izvedeni iz derivata titana, monoalkoksi i nealkoksi, reagiraju s hidroksilnom skupinom kako bi se formirao mononuklearni spoj^[12].

3.1.4. Graftiranje

Stensad, Andersen, Tanem i Stenius, objavili su tri metode za modifikaciju MFC-a heterogenom reakcijom u vodi te u organskim otapalima. Epoksi funkcionalnost postavljena je na površinu MFC-a oksidacijom cerijem (IV), nakon čega slijedi presađivanje glicidil metakrilatom. Reaktivne epoksi skupine mogu poslužiti kao polazna točka za daljnju funkcionalizaciju ligandima koji inače ne reagiraju s površinskim hidroksilima prisutnima na MFC-u.

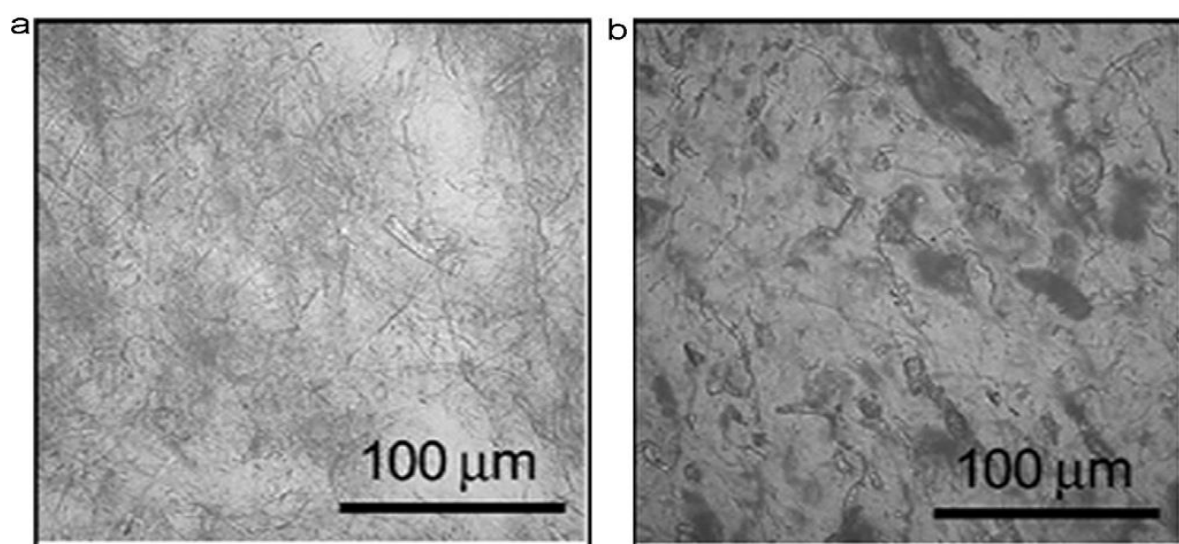
Prednost ove metode je što se provodi u vodenom mediju čime se izbjegava korištenje organskih otapala. Ovom metodom mogu se napraviti celulozna nanovlakna umjerene hidrofobnosti. U istom istraživanju, dobivena je znatno više hidrofobna površina cijepanjem heksametilen diizocijanata, nakon koje slijedi reakcija s aminima.

Jantarna i maleinska kiselina mogu se izravno uvesti na površinu MFC-a kao jednosloj, reakcijom između odgovarajućih anhidrida i površinskih hidroksilnih skupina MFC-a. Cijepanjem noktadecil izocijanata poboljšala se kompatibilnost MFC-a s polikaprolaktonom.

Kod istraživanja biokompozita celulozne nanofibrile tretirane su etilenakrilnom kiselinom, maleinski anhidrid stirenom, gvanidin hidrokloridom, propilenglikol alginatom.

Pozitivni naboj aminom funkcionaliziranog MFC-a pokazao se antimikrobno aktivnim u biomedicinskoj primjeni. Isto tako, dodatna funkcionalnost mikrofibrilnog filma povčana je kovalentnim cijepanjem celuloze s oktadecildimetil (3-trimetooksisililpropil) amonijevim kloridom (ODDMAC).

Modificirani MFC filmovi pokazali su antibakterijsku aktivnost protiv gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija, čak i pri vrlo niskim koncentracijama antimikrobnog sredstva na površini, čime se uništi više od 99 % *Escherichia Coli* i *S. Aureus* kada koncentracija ODDMAC na površini filma iznosi 0,14 % ili više^[13].



Slika 13. Mikroskopski prikaz kompozita dobivenog a) silacijom i b) kombinacijom metoda^[13]

3.1.5. Karboksilacija

TEMPO oksidacija jedan je od pristupa za uvođenje karboksilnih kiselih skupina na površine CNF i CNC. Često se oksidacija vrši uz alkalni medij s natrijevim hipokloritom (NaOCl) i natrijevim bromidom (NaBr) kao primarnim oksidansom i kooksidansom. Dodavanje NaBr generira reaktivnije molekule hipobromida za koje je pokazano da ubrzavaju reakciju. TEMPO-oksidirani CNC koristi se kao sredstvo za

umrežavanje alginatnih spužvi putem procesa zamrzavanja i odmrzavanja. Divalentni kalcijevi ioni omogućuju ionsko umrežavanje u polimernoj mreži što rezultira poboljšanim mehaničkim svojstvima^[14].

3.1.6. Esterifikacija

Esterifikacija hidroksilnih skupina na nanoceluloznoj površini može se postići reakcijom s anhidridom, masnim kiselinama, esterima i kiselinskim kloridom. Menezes^[12] je izvijestio o funkcionalizaciji površinskih hidroksilnih skupina na CNC-u korištenjem klorida organskih kiselina s varijabilnom duljinom alifatskog lanca. Uočeno je da kristalnost čestica nije promijenjena s cijepljenjem lanaca. Obje modifikacije i nativni nanokristali ekstrudirani su s PE radi proučavanja učinka površinske funkcionalizacije. Kada su dugi lanci bili cijepljeni na kristalnu površinu, primijećeno je značajno povećanje rastezanja pri prekidu. Autori tvrde da cijepljeni dugi lanci djeluju kao dugi repovi koji strše u matrici, stvarajući kontinuiranu fazu između nanokristala i polimera^[14].

3.2. POSTUPCI PRIPREME POLIMERNIH KOMPOZITA S NANOCELULOZOM

3.2.1. Priprema u otopini

Otapanje otapalom najčešće se koristi za proizvodnju celuloznih nanokompozita. Kada se kao matrica koristi vodotopljiv polimer, interakcija između nanoceluloze i odgovarajuće matrice jaka je zbog polarne prirode obaju sastojaka. Nakon miješanja vodene suspenzije koje sadrže dvije komponente, kruti nanokompozitni film može se dobiti isparavanjem otapala. Dokazan je učinak ojačanja CNC-a zbog stvaranja krute mreže za punjenje koja nastaje uslijed interakcija vodikovih veza CNC-a. Formiranje mreža za filtriranje favorizira polagana obrada, koja omogućuje samoorganizaciju CNC-a. Sprečavanje agregacije u netopljivim polimerima nije lako postići, naročito kod dispergiranja nanofibrilne celuloze u hidrofobnoj matrici poput PE, PP, PCl i

PLA. Da bi se poboljšala disperzija CNC-a, koriste se surfaktanti (površinski aktivne tvari) koji su djelomično kompatibilni s polimernom matricom, a drugi s CN-om^[12].

Tablica 1. Primjer površinske funkcionalizacije nanoceluloze i postupaka pripreme nanokompozita^[12]

Tip modifikacije	Funkcionalizacijska metoda	NC	polimerna matrica	kompozitna metoda	procesna
Nekovalentna	anionski surfaktant	CNC	PLA	Ekstruzija	
	Neionski surfaktant	CNC	PS	Otapanje otapala	
	Ionska izmjena	CNF	PLA	Otapanje otapala	
Kovalentna	silicija	CNC	PLA	Otapanje otapala	
	acetiliranje	CNF	PLA	Ekstruzija	
	acetiliranje	TOC-CNF	PLA	Kasting	
	acetiliranje	BC	AKRILNA	Impregnacija	
	graftiranje	CNC-PEG	PS	Ekstruzija	
	esterifikacija	BC	PLA	Ekstruzija	
	alkiliranje	MCC	PLA	Otapanje otapala	
	silicija	CNF	PLA	Otapanje otapala	
	graftiranje	CNC-PCL	PCL	Ekstruzija	
	silicija	CNC, CNF	PLA	Ekstruzija	
	esterifikacija	CNC, CNF	PLA	Ekstruzija	

3.2.2. Priprema u taljevini

Priprema u taljevini tradicionalno se koristi za pripremu mnogih vrsta kompozita. To je jeftina i brza metoda obrade. U preradi taline, celulozni nanomaterijal dispergira se u termoplastičnoj polimernoj matrici. Procesi taljenja mogu biti serijski ili kontinuirani, a najčešći način pripreme nanokompozita šaržna je obrada pri kojoj se koristi Brabender mikser pri čemu se male količine materijala dodaju u zatvorenu komoru za preradu, rastale se i miješaju relativno dugo. Kontinuirane metode, gdje se materijal neprekidno unosi u procesnu jedinicu, procesi su ekstruzije. Ova metoda manje je korištena kod pripreme kompozita s nanocelulozom jer je potrebna veća količina materijala iako ekstruderi provode bolje miješanje u usporedbi s procesom umješavanja u Brabenderu^[12].

4. RASPRAVA

4.1. METODE OBRADE PRIJE PRIPREME KOMPOZITA

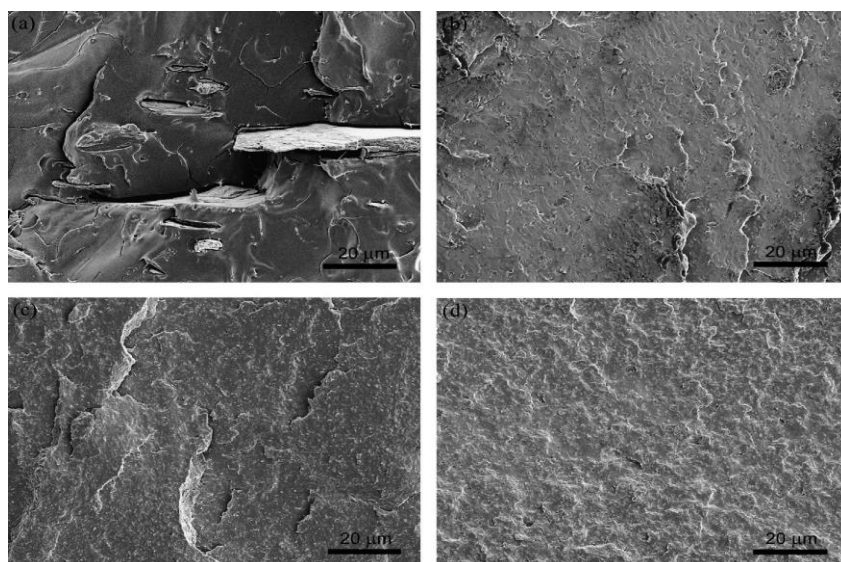
Kod nanokompozita, površinska svojstva nanoceluloze određuju vezivanje vlakno-vlakno unutar celulozne mreže i međufaznu adheziju između vlakna i matrice, što određuje konačnu strukturu i svojstva kompozita. Najveći izazov je postizanje iznimnih mehaničkih svojstava nanoceluloznih vlakana. Iako su nanokompoziti uspješno pripremljeni iz vodenih suspenzija nanoceluloze ili organskih medija poput N, N-dimetilformamida, hidrofilna priroda i niska toplinska stabilnost ograničava izbor polimernih matrica i tehnologija obrade za kompozite. Budući da celuloza ima temperaturu staklastog prijelaza u rasponu od 200 do 230 °C, a termička razgradnja započinje na oko 260 °C, temperatura miješanja obično je ograničena na 200 °C u ekstruziji termoplastičnih kompozita ojačanih celuloznim vlaknima.

Studije su pokazale da se termička stabilnost CNF-a smanjuje zbog postupka homogenizacije i sušenja, a kod CNC-a dobivenih kiselom hidrolizom također se pokazala smanjena toplinska stabilnost zbog skupina naboja na površini^[12].

Da bi se povećala površinska hidrofobnost uz održavanje toplinske stabilnosti, potrebno je provesti površinsku predobradu i kemijsku funkcionalizaciju CNC-a i CNF-a.

Funkcionalizacija površine provodi se acetiliranjem, esterifikacijom, silanizacijom, silacijom, glioksalizacijom ili presađivanjem PCL-a, PEG-a ili GMA.

Na celuloznim nanokristalima (CNCc) poboljšala su se mehanička svojstva PLA nanokompozita. Nakon premazivanja anionskim surfaktantom, celulozni nanokristali učinkovito su dispergirani u PLA, ali upotreba surfaktanta imala je negativan učinak na mehanička svojstva PLA koja su poboljšana dodatkom CNC-a^[12].



Slika 14. Celulozni nanokristali dispergirani u PLA^[12]

Neionski surfaktant koristi se za poboljšanje disperznih svojstava celuloznih nanokristala u polistirenu. Nanokristali celuloze i nanofibrili modificirani kvaternim amonijevim solima pokazuju visoke stupnjeve nanodisperzije u organskim otapalima. Da bi se dobio površinski funkcionalizirani CNF, učinkovitije je izvršiti odgovarajuću kemijsku reakciju (TEMPO oksidaciju, karboksimetilaciju, kationizaciju) na vlaknima drvene pulpe prije završnog mehaničkog dezintegracijskog koraka. Međutim, glavni nedostatak, kod kovalentne funkcionalizacije za povećanje hidrofobnosti nanoceluloze, težak je postupak korištenja organskih otapala u tim reakcijama. Isto tako, razvijen je postupak bez otapala, jednostupanjski postupak za površinsku esterifikaciju celuloznih nanokristala pomoću karboksilnih kiselina koje djeluju ne samo kao otapalo za cijepljenje, već i kao medij otapala iznad njihovog tališta. Određeni „zeleni“ procesi za površinsku hidrofobizaciju nanoceluloze, koji uključuju korištenje manje agresivnih kemikalija, sve se više razvijaju i imaju mogućnost primjene^[12].

4.2. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI POLILAKTIDNE KISELINE

Polilaktidna kiselina (PLA), biorazgradljiv je termoplastični poliestar proizveden biotehnoškim postupcima iz prirodnih izvora poput kukuruza. Iako se mogu koristiti i drugi obnovljivi izvori, kukuruz ima prednost zato što pruža potrebnu čvrstoću polilaktidnoj kiselini. Alternativni prirodni izvori, poput drvene biomase, koriste se kako bi se smanjili troškovi proizvodnje. Međutim, broj stupnjeva koji su uključeni u taj proizvodni proces, za dobivanje čiste mliječne kiseline iz alternativnih izvora, danas predstavlja skuplju proizvodnju.

Miješanje polilaktidne kiseline (PLA) s nanofibrilnom celulozom (NFC) pomoću organskog otapala dovelo je do jednolike disperzije NFC-a u PLA. NFC je povećao Youngov modul i vlačnu čvrstoću PLA za 25-40 %. Isto tako, skladištenje kompozita održavano je konstantnim iznad temperature staklastog prijelaza matričnog polimera. Iz ovih podataka može se zaključiti da je NFC dobar pojačivač za PLA^[15].

4.3. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI POLIHIDROKSI BUTIRATA

U najjednostavniju skupinu biopolimera polihidroksialkanoata ubraja se poli-R-3-hidroksibutirat (PHB). Ovaj polimer otkrio je Lemoigne, koji ga je opisao kao lipidno uključanje u bakteriju *Bacillus megaterium*. Kasnija istraživanja pokazala su da je PHB polimer s visokom molekulskom masom koja se upotrebljava u skladištenju energije i ugljika od strane različitih mikroorganizama. Istraživanjima kompozita nanoceluloze i PHA bavili su se Grunert i Winter, pripremivši nanokristale kiselom hidrolizom mikrofibrila celuloze^[13]. Nanokristali su bili prethodno obrađeni, tj. trimetilsilirani kako bi se smanjila njihova hidrofilnost. Kompoziti su napravljeni dispergiranjem, bilo nativnih ili sililiranih kristala u matrici celuloznog acetat butirata i lijevanjem disperzija iz otopine.

Kristali celuloze ograničeni su zbog svoje nekompatibilnosti s više hidrofobnom termoplastičnom matricom. Kako bi se riješio taj problem, celulozni nanokristali iz

bakterijske celuloze isto su trimetilsilirani. Upotrijebljeni su prirodni i površinski trimetilsilirani nanokristali kao nanokompoziti u matrici celuloznog acetat butirata. Čestice su karakterizirane transmisijском elektrоnskom mikroskopijom. Međutim, utvrđeno je da nemodificirani kristali celuloze pokazuju bolje karakteristike ojačanja od trimetilsiliranih kristala^[15].

4.4. NANOCELULOZNI KOMPOZITI NA BAZI ŠKROBA

Škrob iz raznih kultura, kao što su kukuruz, pšenica, riža i krumpir, izvor je biorazgradljivih polimernih materijala koji su lako dostupni po niskoj cijeni u usporedbi s većinom sintetičkih plastičnih materijala. Škrob se sastoji od amiloze, linearnog polimera molekularne težine između 103 i 106 i amilopektina, razgranatog polimera s (1-6) vezanim graničnim točkama. Škrob je krhak i osjetljiv na vlagu te hidrofilniji od celuloze, a u vlažnim uvjetima apsorbira većinu vode te postaje plastificiran. Kako bi se ekstrudirao ili karakterizirao jedan uzorak iz škroba, često se pretvara u termoplastični škrob (TPS). TPS se dobiva nakon plastifikacije nativnog škroba, primjenom termomehaničke energije u kontinuiranom postupku ekstenzije. Kao plastifikatori najčešće se koriste voda i glikoli.

Nativni škrob i TPS mogu imati slabija mehaničkih svojstava i visoki udio vode u usporedbi s konvencionalnim polimerima. Ta svojstva mogu se promijeniti nakon obrade. Dva glavna postupka za prevladavanje tih svojstava su miješanje ili kemijska modifikacija. Škrob se može pomiješati s biorazgradljivim polimerima kao što su PHB i kitozan.

Izrada kompozita na osnovi organskih ili anorganskih punila (ojačanja) isto je moguće rješenje za poboljšanje svojstava škroba, primjenom punila poput gline.

MFC i BC također su dobri modifikatori svojstava škroba. Uz dodatak MFC-a mogu se poboljšati termomehanička svojstva i smanjiti osjetljivost na vodu, uz očuvanje biorazgradljivosti materijala. Sadržaj celuloznog punila i glicerinskog plastifikatora varira između 0 i 50 te 0 i 30 masenih postotaka.

MFC značajno pojačava matricu škroba, bez obzira na sadržaj plastifikatora, a povećanje vlačnog modula kao funkcije sadržaja punila gotovo je linearno. Utvrđeno je da je vlačni modul, za uzorke s MFC, 7 GPa u 50 težinskih % u usporedbi s celulozom s 2 GPa za uzorke bez MFC-a. Osim poboljšanja mehaničkih svojstava

škroba dodatkom MFC-a, došlo je do smanjenja unosa vode. Pomoću MFC, dobiveni su oblikovani proizvodi s čvrstoćom savijanja od 250 MPa bez upotrebe veziva. Kada je dodano 2 masenih % oksidiranog tapioka škroba, čvrstoća savijanja dosegla je 310 MPa.

Međutim, zabilježeno je da se, kada su uzorci pod utjecajem visoke relativne vlage (75 % relativne vlažnosti), ojačavajući učinak MFC-a smanjuje.

U drugoj studiji škrob je dodan u medij kulture bakterija koje proizvode celulozu (*Acetobacter* sp.), kako bi se škrob uveo u mrežu za formiranje celuloze. Primjena ovakvog postupka omogućila je očuvanje prirodne strukture celuloznih nanofibrila. Iz SEM prikaza vidjelo se da su nanofibrile celuloze dobro raspršene i prekrivene matricom. Otkriveno je da škrob djeluje kao matrica koja ispunjava praznine u celuloznoj mreži. Želatinizirani škrob oblikovao je homogeni sloj na nanoceluloznim vlaknima i opažena je tipična krhka površina loma kompozita.

Nanokompoziti iz pšenične slame i termoplastičnog škroba (TPS) iz modificiranog krumpirovog škroba pripremljeni su metodom lijevanja iz otopine

Utvrđeno je da su vlačna čvrstoća i modul značajno poboljšani u nanokompozitnim filmovima što bi se moglo objasniti uniformnom disperzijom nanofibrila celuloze u polimernoj škrobnoj matrici. Modul se povećao od 111 do 271 MPa. Staklasti prijelaz (T_g) nanokompozita pomaknut je na višu temperaturu u odnosu na čisti TPS. Dodatkom gliceril monostearata (GMS) kao surfaktanta u nanokompozite TPS-MFC pripremljene iz otopine, povećao se Youngov modul i vlačna čvrstoća TPS filmova zbog jakih interakcija između matrice škroba i celuloznih nanofibrila. Također je primijećeno da se mehanička svojstva mogu dodatno poboljšati primjenom SMS surfaktanta^[15].

5. ZAKLJUČCI

- Degradacijom celuloze dobiva se nanoceluloza koja je razgradljiva, obnovljiva, ekološki prihvatljiva i porozna. Odlikuje je visoka čvrstoća i mala gustoća.
- Degradacijom celuloze na nanokristalne elemente dobiva se mikrofibrilna celuloza, nanokristalna celuloza te nanoceluloza dobivena iz bakterija.
- Primjena nanoceluloze ovisi o njenim svojstvima pa se zbog svoje biorazgradljivosti, bioobnovljivosti, netoksičnosti te temperaturne stabilnosti koristi u farmaciji, kao barijerni materijal, kao papir za printanje te kao fleksibilni spremnik energije.
- Celulozna nanovlakna i nanokristali koriste se kako bi pojačali termosete i termpolastične polimere. Nanocelulozna vlakna poboljšavaju mehanička svojstva polimera.
- Prednost polimernih kompozita s nanocelulozom, u usporedbi s konvencionalnim kompozitima, u njihovim je toplinskim, mehaničkim i barijernim svojstvima, manjoj masi te lakšem recikliranju.
- Danas se materijali dobiveni od nanoceluloze koriste u biomedicini, zbog dokazane biokompatibilnosti te reoloških svojstava.
- Različitim vrstama kemijskih modifikacija mikroceluloze i nanoceluloze, prije postupka pripreme kompozita, može se poboljšati njihova disperzija i adhezivnost s polimernom matricom.

6. POPIS SIMBOLA

MFC- mikrofibrilna celuloza

NCC- nanokristalna celuloza

BCC- nanoceluloza dobivena iz bakterija

NFC- mikrofibrilna celuloza

MMCs- kompoziti s metalnom matricom

LMCs- kompoziti s keramičkom matricom

PMCs- kompoziti s polimernom matricom

$(C_6H_{10}O_5)_n$ - celuloza

PCL- poli(kaprolakton)

UDP-glukoza- uracil-difosfat glukoza

TEMPO- 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-osil radikal

BmimHSO₄- 1-butil-3-metilimidazol hidrogen sulfat

BmimCl- 1-butil-3-metilimidazol klorid

PHB- poli-3-hidroksibutirat

TPS- termoplastični škrob

7. LITERATURA

1. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180>
(pristup 9.ožujak 2017)
2. Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Zagreb, 1997., str. 1-8.
3. <https://ironlady003.wordpress.com/2014/05/05/plasticni-materijal>
(pristup 12.7.2017.)
4. Sabu, T.,Kuruvilla, J., Sant, K.M., Koichi, G., Meyyarappallil, S.S., Polymer Composites: Volume 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, New York, 2012., str. 3-16.
5. Carlmark, A., Larsson, E., Malmstrom, E., Grafting of cellulose by ring opening polymerisation, a review, Eur. Polym. J. **48** (2012), 1646–1659
6. Chen, H., Biotechnology of Lignocellulose, Theory and practice, XVII (2014), 25-67.
7. <https://www.google.hr/search?q=strukturna+formula+celuloze>
(pristup 5.svibanj.2017)
8. Mark, Bikales, Overberger, Menges, Encyclopedia of polymer science and engineering, John Wiley and Sons, New York, 1985, str. 90-102.
9. Huskič, M., Hibridni materiali in polimerni nanokompoziti, Slovenj Gradec, 2014, str. 40-45
10. Vikele, L., Sable, I., Comparative study of nanocellulose preparation methods, 13 th European workshop on lignocellulosics and pulp, Latvia, June 2014, 727-730.

11. Hentze Hans-Peter, From nanocellulose Science toward Applications, VTT-Technical research center of Finland pulp paper 2010, Helsinki, 2nd of June 2010., str. 1-24.
12. Oksman, K., Aitomäki, Y., Ayi. P.M., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X., Hooshmand, S., Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing, *Composites: Part A* **83** (2016) 2-18.
13. Cintil, J.C., Lovely, M., Sabu, T., Rewiew of recent research in nanocellulose preparation from different lignocellulosic fibers, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **37** (2014) 20-28.
14. Yuan, Lu, Halil, L.T., Claude, C.E., William, P., Amit, K.N., Soydan, O., Nanocellulose in polymercomposites and biomedical application, *Tappi journal* **47** (2014) 48-52.
15. H.P.S., Abdul, K., A.H. Bhat.,A.F.Ireana Yusra., Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review, *Carbohydr. Polym.* **87** (2012) 963-979

8. ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Gordana Martinko

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Obrazovanje:

- 2013.- studentica preddiplomskog studija
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb
- 2009.-2013. Opća gimnazija
Srednja škola Pregrada
- 2001.-2009. osnovnoškolsko obrazovanje
Osnovna škola Janka Leskovara, Pregrada

Sudjelovanje na skupovima:

- 23. veljače 2017. „Primjena matematičkog modeliranja i numeričkih simulacija u kemijskoj procesnoj industriji“, Pliva, Zagreb

Radno iskustvo:

Student servis: A.O.R. kozmetika, West gate - aktivna prodaja
OMCO d.o.o, Hum na Sutli- komercijala

Stručna praksa:

- srpanj 2016.- Vetropack straža, Hum na Sutli

Vještine:

Strani jezici: engleski jezik, slovenski jezik

Rad na računalu: Ms Office, Origin, Matlab

Vozačka dozvola B kategorije