

Aleksandra GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, Sławomir BORYSIK
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
e-mail: aleksandra_grzabka@o2.pl

Biokompozyty chitozanu z nanometryczną celulozą modyfikowaną kwasem dikarboksylovym

Streszczenie: Nanometryczną celulozę o dwóch odmianach polimorficznych (CNC I i CNC II), otrzymaną przy użyciu enzymów pochodzących od szczepu bakteryjnego *Ochrobactrum anthropi*, poddano modyfikacji kwasem pimelinowym. Badania szerokokątowej dyfraktometrii rentgenowskiej (WAXS) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) pozwoliły potwierdzić efektywność odpowiednio konwersji polimorficznej oraz modyfikacji chemicznej materiałów celulozowych. Wszystkie uzyskane napełniacze wykorzystano do wytworzenia kompozytów z chitozaniem, które następnie poddano badaniom mechanicznym. Na podstawie zarejestrowanych krzywych rozciągania wyznaczono parametry cech wytrzymałościowych. Otrzymane kompozyty charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Zawartość 1% zmodyfikowanej CNC I okazała się być najefektywniejsza pod kątem zwiększania wartości modułu Younga oraz naprężenia maksymalnego przy zerwaniu. Zastosowanie modyfikacji chemicznej napełniaczy celulozowych za pomocą kwasu pimelinowego okazało się skuteczne wyłącznie dla materiałów o odmianie polimorficznej celulozy I.

Słowa kluczowe: chitozan, nanoceluloza, biokompozyty, polimorfizm, właściwości mechaniczne

CHITOSAN BIOCOMPOSITES WITH NANOMETRIC CELLULOSE MODIFIED WITH DICARBOXYLIC ACID

Abstract: Nanometric celluloses of two polymorphic forms (CNC I and CNC II), obtained using the enzymes coming from *Ochrobactrum anthropi* bacteria, were chemically modified with pimelic acid. Wide angle X-ray scattering (WAXS) and infrared spectroscopy (FTIR) methods were used to confirm, respectively, supermolecular and chemical structures of cellulosic materials. After characterization nanometric celluloses, both modified and unmodified, were used as fillers for chitosan matrix. The obtained chitosan/nanometric cellulose composites were subjected to tensile tests. Based on the resultant tensile curves, the mechanical parameters were calculated. All the tested composites were characterized with good mechanical properties. However, in terms of Young's modulus and tensile strength enhancement, addition of 1% of modified CNC I turned out to be optimal. Chemical modification of nanometric cellulose with pimelic acid was found to be effective only for materials with polymorphic form of cellulose I.

Keywords: chitosan, nanocellulose, biocomposites, polymorphism, mechanical properties

1. WPROWADZENIE

Nanometryczna celuloza posiada najistotniejsze cechy zarówno materiałów celulozowych, jak i napełniaczy nanometrycznych. Najczęściej wykorzystywana w badaniach odmiana nanometrycznej celulozy, celuloza nanokrystaliczna (CNC), łączy w sobie m.in.: biokompatybilność, biodegradowalność, małą gęstość, nietoksyczność, sztywność, odnawialność, niską rozsze-

rzalność termiczną, transparentność, nieprzepuszczalność gazów. Dodatkowo charakteryzuje się ona możliwością modyfikacji powierzchni i dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi [1]. Bardzo dobre właściwości mechaniczne CNC (dla CNC otrzymanej z bawełny naprężenie wynosi 105 GPa) wynikają z silnych oddziaływań pomiędzy jej poszczególnymi cząstkami [2]. Takie atrakcyjne właściwości fizykochemiczne nanometrycznej celulozy sprawiają, że jest

ona idealnym napełniaczem dla biopolimerów, w tym chitozanu. Układy kompozytowe zawierające nanometryczną celulozę mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle opakowaniowym (folie do produktów spożywczych, powłoki do papieru), w przemyśle chemicznym (katalizatory, adsorbenty), a także w medycynie (nośniki substancji aktywnych, filamenty) [3].

Niestety okazuje się, że CNC ma również pewne wady. Dotychczasowe badania nad zastosowaniem nanometrycznej celulozy jako napełniacza matryc polimerowych wykazały, że największym problemem występującym w takich układach jest brak odpowiedniej dyspersji napełniacza w matrycy i zapewnienie dobrej adhezji na granicy faz kompozytu [4], ponieważ nanometryczna celuloza wykazuje dużą tendencję do aglomeracji. Jest to dosyć charakterystyczne dla małych cząstek, które posiadają rozwiniętą powierzchnię właściwą oraz wysoką energię powierzchniową [5, 6]. Nie bez znaczenia pozostaje również tendencja cząstek nanometrycznej celulozy do tworzenia silnych między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych. W rezultacie słabej homogeniczności kompozytów ich właściwości mechaniczne są gorsze niż należałoby się tego spodziewać. Sposób otrzymywania CNC może wpływać niekorzystnie na ostateczne właściwości napełniacza. Najefektywniejszym rozwiązaniem tego problemu jest przeprowadzenie procesu modyfikacji napełniacza. Konieczność modyfikacji oddziaływań międzyfazowych, właściwości hydrofilowych i hydrofobowych, modelowanie powierzchni, zapewnienie odpowiedniej adhezji – to tylko kilka z przyczyn dążenia do zmian właściwości nanometrycznej celulozy. Podczas modyfikacji nanometrycznej celulozy wykorzystuje się obecność w jej strukturze grup hydroksylowych [7]. Jedną z powszechnie stosowanych metod modyfikacji celulozy jest estryfikacja. Jako czynniki estryfikujące wykorzystuje się bezwodniki kwasów karboksylowych, chlorki kwasowe lub pośrednio kwasy dikarboksylowe. Dowiedziono, że modyfikacja nanometrycznej celulozy chlorkami kwasowymi powoduje po-

prawę dyspersji tego napełniacza w matrycy polimerowej, przy czym najlepszą mieszalność zaobserwowano w przypadku chlorków kwasowych o długich łańcuchach alifatycznych (18 atomów węgla w cząsteczce) [8]. W przypadku kompozytów bakteryjnej nanocelulozy z poli(alkoholem winylowym) zastosowanie kwasów dikarboksylowych jako czynników sprzęgających również skutkowało znaczącą poprawą właściwości wytrzymałościowych oraz ograniczeniem chłonności wody [9]. Natomiast w innych badaniach wykazano, że szczepienie tkanin bawełnianych kwasami dikarboksylowymi o różnych długościach łańcucha alifatycznego wpływało na adsorpcję nanocząstek TiO_2 , właściwości samoczyszczące się oraz trwałość tkanin [10].

Dodatkowym aspektem przemawiającym za modyfikacją nanometrycznej celulozy poprzez reakcję z kwasami dikarboksylowymi jest fakt, że wytworzenie na powierzchni napełniacza grup karboksylowych może umożliwić przebieg reakcji pomiędzy składnikami kompozytu. Reakcja grup karboksylowych zmodyfikowanej nanometrycznej celulozy z reaktywnymi grupami aminowymi chitozanu może prowadzić do utworzenia wiązań amidowych, odpowiedzialnych za poprawę adhezji w układzie i ograniczenie aglomeracji napełniacza. W związku z powyższym, celem przeprowadzonych badań było otrzymanie kompozytów chitozanu ze zmodyfikowaną przy użyciu kwasu dikarboksylowego, tj. kwasu pimelinowego, nanometryczną celulozą.

2. OPIS BADAŃ

2.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

Jako materiał wyjściowy do modyfikacji wykorzystano celulozę I o rozmiarach nanometrycznych (CNC I) otrzymaną z natywnej celulozy mikrometrycznej oraz nanometryczną celulozę II (CNC II) przygotowaną z celulozy II. Napełniacz CNC I składał się z 41% cząstek w rozmiarach 78,8-220 nm, 13% cząstek o rozmiarach 255-825 nm i 46% zaglomerowanych cząstek o średni-

cy 1990-4800 nm. Natomiast napełniacz CNC II składał się z 18% cząstek w rozmiarach 78,8-220 nm, 42% cząstek o rozmiarach 255-825 nm i 40% aglomeratów o średnicy 1990-4800 nm. Sposób otrzymywania oraz pełna charakterystyka dyspersyjno-morfologiczna tych napełniaczy została szczegółowo przedstawiona w publikacji [11].

Nanometryczny napełniacz celulozowy zmodyfikowano stosując kwas pimelelinowy (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), a do jego przemywania wykorzystano alkohol etylowy (POCH S.A., 96%). Do otrzymywania folii kompozytowych zastosowano chitozan otrzymany ze skorup krabów, o stopniu deacetylacji 75-85% (Sigma-Aldrich). Do rozpuszczenia chitozanu użyto 2% wodnego roztworu kwasu octowego (POCH S.A., 80%).

2.2. PRZYGOTOWANIE I CHARAKTERYZACJA NAPEŁNIACZY

W celu modyfikacji napełniacza kwas pimelelinowy stopiono w temperaturze 110 °C, a następnie dodano do niego CNC I, tak że stosunek wagowy składników wynosił 10:1. Układ utrzymywano w temperaturze 110 °C, poddając go ciągłemu mieszaniu (mieszadło CAT M 6.2), a po upływie 5 godz. mieszaninę ochłodzono. W celu odmycia kwasu pimelelinowego mieszaninę zalało alkoholem etylowym i odwirowano (wirówka SIGMA 3-18 K). Otrzymany zmodyfikowany napełniacz suszono przez 6 godz. w 50 °C. Proces modyfikacji powtórzono także dla CNC II. W dalszej części publikacji zmodyfikowany napełniacz celulozowy otrzymany z CNC I oznaczono jako CNC I-PA, a otrzymany z CNC II analogicznie CNC II-PA.

Do określenia struktury nadcząsteczkowej otrzymanych materiałów celulozowych wykorzystano technikę szerokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej ($\text{CuK}\alpha=1,5418 \text{ \AA}$, $U=30 \text{ kV}$, $I=25 \text{ mA}$, krok zliczania impulsów: $0,04 \text{ }^\circ/2\theta=3 \text{ s}$). Widma spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) zarejestrowano wykorzystując spektrometr ATI Mattson Infinity Series, firmy Madison, w zakresie $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

2.3. PRZYGOTOWANIE I CHARAKTERYZACJA KOMPOZYTÓW

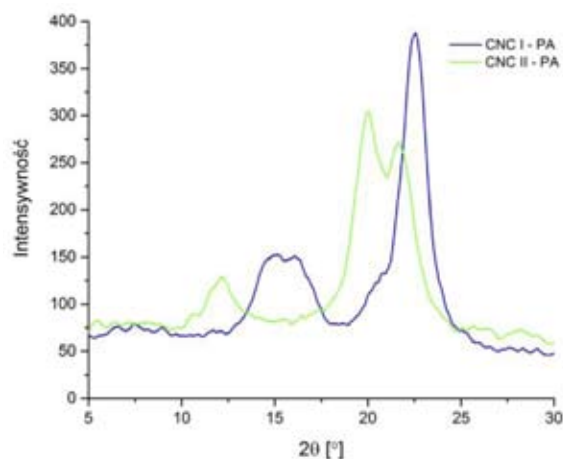
Chitozan zalano 2% wodnym roztworem kwasu octowego i przez 2 godz. mieszano w temperaturze pokojowej (mieszadło magnetyczne z funkcją grzania CAT M 6.2). Następnie określoną ilość napełniacza celulozowego dyspergowano w roztworze kwasu octowego, homogenizowano przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (20 min, 40 kHz) i dodawano do roztworu chitozanu. Mieszaninę mieszano przez 5 min z prędkością 3000 obrotów/min, a następnie homogenizowano przy użyciu łaźni ultradźwiękowej (30 min, 40 kHz).

Na szalki Petriego wylewano mieszaninę chitozanu z napełniaczem, a następnie pozostawiano do wyschnięcia na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Wytworzone w ten sposób folie miały grubość ok. 100 μm . Otrzymano kompozyty zawierające 1, 3 i 5% napełniacza w matrycy chitozanowej oraz referencyjne folie chitozanowe niezawierające żadnego napełniacza.

Badania mechaniczne przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej Zwick and Roell Allround-Line Z020. Próbkę badano z prędkością 5 mm/min, przy początkowej sile 0,2 N, zgodnie z polską normą ISO 527-3. Na podstawie krzywych rozciągania wyznaczono wartości modułu Younga (YM), naprężenia maksymalnego przy zerwaniu (TS) i wydłużenia przy zerwaniu (EB).

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

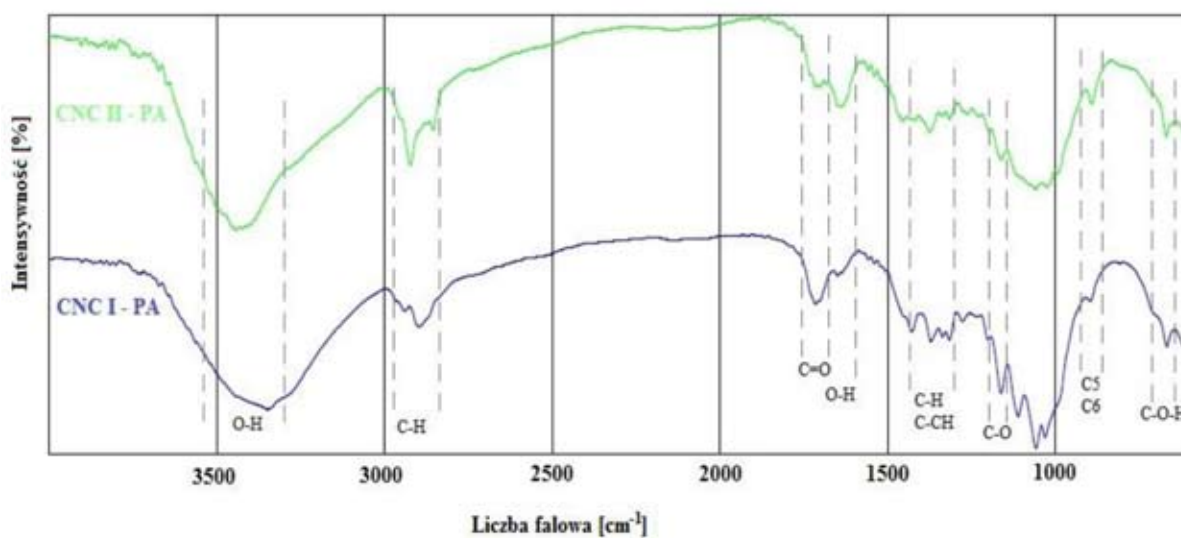
Konwersja polimorficzna celulozy I w celulozę II powoduje zmianę jej struktury nadcząsteczkowej. Analiza rentgenograficzna nanometrycznych napełniaczy celulozowych (rys. 1) potwierdziła, że dla CNC I-PA zaobserwowano występowanie wyłącznie pików przy kątach $2\theta \approx 15^\circ$; 17° ; $22,7^\circ$, natomiast dla CNC II-PA tylko przy kątach $2\theta \approx 12,5^\circ$; 20° ; 22° . Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi [12] i świadczą o tym, że konwersja celulozy I w celulozę II była efektywna, a proces hydrolizy enzymatycznej nie naruszył struktury nadcząsteczkowej badanych materiałów.



Rys. 1. Rentgenogramy napełniaczy celulozowych
Fig. 1. WAXS patterns of cellulosic fillers

Widma FTIR przedstawione na rys. 2 posłużyły do określenia efektywności procesu modyfikacji chemicznej napełniacza celulozowego. Zgodnie z danymi literaturowymi [13] dla obu próbek zaobserwowano występowanie pasm charakterystycznych dla celulozy. Przy liczbie falowej ok. 1730 cm^{-1} zarejestrowano pasmo o średniej intensywności, pochodzące od drgań rozciągających C=O dla estrów. Także pasmo położone ok.

1200 cm^{-1} , które pochodzi od drgań rozciągających C-O potwierdza, że modyfikacja nanometrycznego napełniacza celulozowego była skuteczna. Jakkolwiek intensywność tych pasm charakterystycznych jest średnia, to należy mieć na uwadze fakt, że proces modyfikacji prowadzony był bez dodatku reagentów wspomagających reakcję estryfikacji, takich jak np. podfosforyn sodu [10], a pomimo tego przyniósł zakładany rezultat.



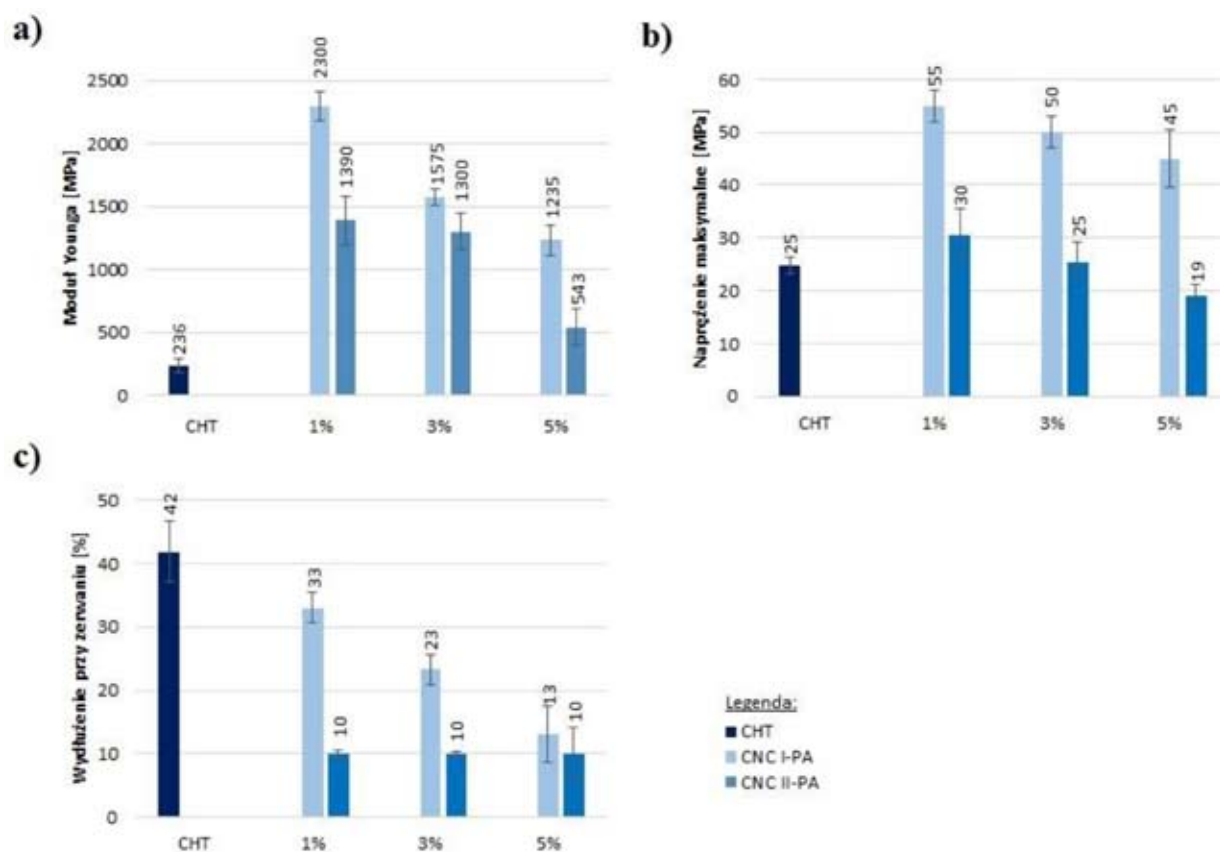
Rys. 2. Widma FTIR napełniaczy celulozowych
Fig. 2. FTIR spectra of cellulosic fillers

Wyniki badań mechanicznych nienapełnionego chitozanu oraz jego kompozytów ze zmodyfikowanymi nanometrycznymi napełniaczami celulozowymi przedstawiono na rys. 3. Okazało się, że w przeważającej większości przypadków modyfikacja napełniacza celulozowego kwasem pimelinowym była odpowiedzialna za znaczącą poprawę badanych parametrów wytrzymałościowych. Podobne wnioski, dla kompozytów bakteryjnej nanocelulozy z poli(alkoholem winylowym), wyciągnął Sonker *et al.* Stwierdził on, że zastosowanie kwasów dikarboksylowych jako czynników sprzęgających skutkuje znaczącą poprawą właściwości wytrzymałościowych [9].

Kompozyty zawierające zmodyfikowaną nanometryczną celulozę, z wyjątkiem układu chitozan/5 CNC II-PA, charakteryzowały się

zdecydowanie wyższymi wartościami modułu Younga niż nienapełniony chitozan. Maksymalną wartość YM, rzędu 2,3 GPa, zarejestrowano dla próbki z dodatkiem 1% CNC I-PA. Dla pozostałych układów, ponownie z wyłączeniem kompozytu chitozan/5 CNC II-PA, wartości YM były zbliżone i mieściły się w przedziale od 1235 MPa do 1575 MPa.

Wartości naprężenia przy zerwaniu zarejestrowane dla wszystkich kompozytów ze zmodyfikowanym napełniaczem CNC I były ok. dwukrotnie wyższe (TS=45-55 MPa) w porównaniu do chitozanu (TS=25 MPa). Wartości TS dla układów z CNC II-PA wynosiły od 19 MPa do 30 MPa. Zarówno w przypadku kompozytów z CNC I-PA, jak i CNC II-PA, najwyższe wartości uzyskano dla układów z 1% dodat-



Rys. 3. Wartości parametrów mechanicznych dla kompozytów chitozanu: a) moduł Younga, b) naprężenie maksymalne przy zerwaniu, c) wydłużenie przy zerwaniu

Fig. 3. Mechanical properties of chitosan composites: a) Young's modulus, b) tensile strength, c) elongation at break

kiem napełniacza. Zwiększenie zawartości napełniacza w matrycy polimerowej powyżej 1% wiązało się z obniżeniem TS. Porównując wartości naprężenia przy zerwaniu dla kompozytów z napełniaczem celulozowym o różnych odmianach polimorficznych można stwierdzić, że modyfikacja kwasem pimelinowym miała największy wpływ na układy zawierające napełniacz o odmianie polimorficznej celulozy I. Interesującym jest, że w przypadku kompozytów zawierających CNC II-PA nie stwierdzono pozytywnego wpływu modyfikacji chemicznej. Kompozyty z dodatkiem zmodyfikowanego napełniacza CNC II charakteryzowały się wartościami omawianego parametru porównywalnymi do nienapełnionego chitozanu.

Wartości EB dla kompozytów z napełniaczami poddanymi modyfikacji były niższe niż dla nienapełnionego chitozanu (EB=42%). Najmniejszy spadek elastyczności zaobserwowano dla kompozytu z 1% zmodyfikowanej nanometrycznej celulozy I, dla którego EB=33%. Wraz ze zwiększaniem zawartości CNC I-PA w matrycy chitozanowej zmniejszeniu ulegała wartość wydłużenia przy zerwaniu, która dla układu z 5% tego napełniacza osiągnęła wartość 13%. Elastyczność wszystkich folii z napełniaczem CNC II-PA była porównywalna i wynosiła ok. 10%. Jak wynika z przedstawionych danych, wartości parametru EB obliczone dla kompozytów zawierających poszczególne odmiany polimorficzne napełniacza celulozowego wykazywały znaczące zróżnicowanie. Ponieważ większą elastycznością charakteryzowały się folie chitozan/CNC I-PA można stwierdzić, że proces modyfikacji napełniacza celulozowego o odmianie polimorficznej I był efektywniejszy niż w przypadku napełniacza o odmianie polimorficznej II.

Analizując właściwości mechaniczne kompozytów chitozanu z nanometryczną celulożą nie sposób nie zauważyć faktu, że właściwości te silnie zależą od odmiany polimorficznej wykorzystanego napełniacza celulozowego. Podobnie jak miało to miejsce dla kompozytów chitozanu z nanometryczną celulożą otrzymaną podczas

hydrolizy kwasowej [4], kompozyty zawierające zmodyfikowaną CNC II cechowały się niższymi wartościami badanych parametrów wytrzymałościowych, co wynika w głównej mierze z różnic w rozmiarach napełniacza CNC I oraz CNC II. Omar *et al.* dowiódł, że wraz ze wzrostem rozmiarów cząstek napełniacza obniżeniu ulegają wartości YM [14]. Podczas obciążania dynamicznego kompozytów z cząstkami o dużych średnicach następuje odwarstwianie się napełniacza od matrycy, co skutkuje utworzeniem się wolnych przestrzeni. Zjawisko to nie jest obserwowane dla kompozytów z małymi cząstkami napełniacza [14]. Rozwinięta powierzchnia właściwa małych cząstek napełniacza jest odpowiedzialna za efektywniejsze przenoszenie naprężeń, a tym samym wzrost wartości parametru TS. Wyjściowy napełniacz CNC I zawierał zdecydowanie większą frakcję nanometrycznych cząstek niż próbka CNC II, dlatego uzasadnionym jest fakt, że dla kompozytów z dodatkiem CNC I-PA wyznaczone parametry mechaniczne przyjmowały wyższe wartości.

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania stanowiły ważny element nowości naukowej polegającej na modyfikacji kwasem dikarboksylovymi nanometrycznych celuloz o dwóch odmianach polimorficznych, otrzymanych w wyniku hydrolizy enzymatycznej. Uzyskane napełniacze wykorzystano do wytworzenia kompozytów z chitozanem, które charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi. Zawartość 1% CNC I-PA okazała się być najefektywniejsza pod kątem zwiększania wartości modułu Younga oraz naprężenia maksymalnego przy zerwaniu. Ponadto, zastosowanie modyfikacji chemicznej napełniaczy celulozowych za pomocą kwasu pimelinowego okazało się skuteczne wyłącznie dla materiałów o odmianie polimorficznej celulozy I.

Finansowanie: Badania finansowane były ze środków 03/32/DSMK/0717.

BIBLIOGRAFIA

1. Trache D i inni. *Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production*. *Nanoscale*. 2017, vol. 9, nr 5, s. 1763-86.
2. Habibi Y., Lucia L.A., Rojas O.J. *Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications*. *Chemical Reviews*. 2010, vol. 110, nr. 6, s. 3479-500.
3. Abitbol T. i inni. *Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications*. *Current Opinion in Biotechnology*. 2016, vol. 39, s. 76-88.
4. Borysiak S., Grząbka-Zasadzińska A. *Influence of the polymorphism of cellulose on the formation of nanocrystals and their application in chitosan/nanocellulose composites*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, vol. 133, nr 3.
5. Mendes CADC, Ferreira NMS, Furtado CRG, De Sousa AMF. *Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from corn husk*. *Materials Letters*. 2015, vol. 148, s. 26-9.
6. Reid M.S., Villalobos M., Cranston E.D. *Cellulose nanocrystal interactions probed by thin film swelling to predict dispersibility*. *Nanoscale*. 2016, vol. 8, nr 24, s. 12247-57.
7. Habibi Y. *Key advances in the chemical modification of nanocelluloses*. *Chemical Society Reviews*. 2014, vol. 43, nr 5, s. 1519-42.
8. Junior de Menezes A. i inni. *Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites*. *Polymer*. 2009, vol. 50, nr 19, s. 4552-63.
9. Sonker A.K. i inni. *Synergistic effect of cellulose nanowhiskers reinforcement and dicarboxylic acids crosslinking towards polyvinyl alcohol properties*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2016, vol. 54, nr 16, s. 2515-25.
10. Khajavi R., Berendjchi A. *Effect of Dicarboxylic Acid Chain Length on the Self-Cleaning Property of Nano-TiO₂-Coated Cotton Fabrics*. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014, vol. 6, nr 21, s. 18795-9.
11. Grząbka-Zasadzińska A. i inni. *Chitosan biocomposites with enzymatically produced nanocrystalline cellulose*. *Polymer Composites*. W recenzji.
12. Yue Y., Han G., Wu Q. *Transitional properties of cotton fibers from cellulose I to cellulose II structure*. *BioResources*. 2013, vol. 8, nr 4, s. 6460-71.
13. Satyamurthy P., Vigneshwaran N. *A novel process for synthesis of spherical nanocellulose by controlled hydrolysis of microcrystalline cellulose using anaerobic microbial consortium*. *Enzyme and Microbial Technology*. 2013, vol. 52, nr 1, str. 20-5.
14. Omar M.F., Akil H.M., Ahmad Z.A. *Particle size - Dependent on the static and dynamic compression properties of polypropylene/silica composites*. *Materials and Design*. 2013, vol. 45, s. 539-47.

Data wpłyńnięcia artykułu do redakcji: 15-06-2017

Data akceptacji publikacji do druku: 26-07-2017