

Otrzymywanie włókien nanocelulozy

Radosław Wąchała,* Tomasz Ramięga, Rita Pyć, Tadeusz Antczak

Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, 90-924, Łódź, Polska

*radoslaw.wachala@gmail.com

Streszczenie: Nanotechnologia należy do nauk technologicznych, obejmujących otrzymywanie oraz wykorzystywanie nowych nanomateriałów, takich jak nanoceluloza. Nanowłókna celulozy można otrzymywać dwoma sposobami top-down oraz bottom-up. Obecnie stosuje się głównie pierwszą metodę, w której zawiera się obróbka mechaniczna, chemiczna oraz enzymatyczna. Najlepsze efekty daje kombinacja utleniania chemicznego połączona z rozdrobieniem mechanicznym, która pozwala na otrzymanie włókien o średnicy kilku nanometrów. Najbardziej przyjazną środowisku oraz przyszłościową okazuje się hydroliza enzymatyczna, która nie wymaga dużych nakładów finansowych i nie powoduje powstawania substancji trudnych do utylizacji. Otrzymane nanowłókna posiadają wiele potencjalnych zastosowań ze względu na właściwości reologiczne, takie jak wysoki moduł Young'a i odporność na rozciąganie przy niskiej rozszerzalności cieplnej.

Słowa kluczowe: nanoceluloza, hydroliza enzymatyczna, hydroliza chemiczna, nanowłókna, nanostruktury celulozy

Nanotechnologia – historia i definicje

Nanotechnologię „wynałazła” natura. Ten rodzaj technologii „wybrała i doskonalila” przyroda przez 5,5 miliarda lat, budując, atom po atomie, środowisko życia na Ziemi. Rozwój nauki i technologii w XX wieku, niewątpliwą zasługą ludzi, stworzył podstawy teoretyczne i praktyczne, dzięki którym stało się możliwe zajrzenie w strukturę materii i dostrzeżenie jej elementów w skali nano- (10^{-9} metra).

Za twórcę idei nanotechnologii uważa się Richarda P. Feynmana, który w roku 1959 podał pomysł stworzenia i wykorzystania nowatorskich technologii w skali rzędu kilkudziesięciu atomów [1].

Termin Nanotechnologia został użyty po raz pierwszy przez Norio Taniguchi w 1974 roku na określenie precyzji wytwarzania elementów maszyn z dokładnością mniejszą od 1 μm [2].

Jedynym ze stosowanych obecnie kryteriów pozwalających zdefiniować nanotechnologię jest rozmiar wytwarzanych obiektów, które powinny mieć przynajmniej jeden wymiar nie większy niż 100 nm. W procesie wytwarzania właściwości fizyczne i chemiczne, tych obiektów, powinny dać się kontrolować oraz musi istnieć możliwość budowania z nich większych obiektów [3].

Metody otrzymywania nanostruktur

Zarówno materia nieożywiona jak i ożywiona zawiera w swym składzie, wykonane z atomów nanostruktury, które powielane i uporządkowane są budulcem środowiska naturalnego. Odkrycie fulerenów (nowej odmiany alotropowej węgla), poznanie amorficznej krzemionki – posiadającej uporządkowane nanopory czy wydobycie z żywych komórek silników molekularnych i uruchomienie ich poza komórką, a także wiele innych przykładów dowodzą tego, iż natura jest niewyczerpalnym źródłem różnych nanocząstek [4].

Obecnie nanotechnologia wytwarza nowe produkty, wykorzystując metody fizyko-chemiczne oraz coraz odważniej biotechnologiczne. Rozróżniamy dwie, ogólne metody wytwarzania nanomateriałów, które w jęz. angielskim określane są jako procesy *top-down* i *bottom-up* [5].

Metoda *bottom-up* zakłada budowę w skali molekularnej od podstaw przy użyciu atomów, molekuł i nanocząsteczek jako substratów. Zmieniając wielkość poszczególnych cegiełek budulca, kontrolując ich cechy powierzchniowe oraz ustalając w sposób zaplanowany warunki wytwarzania nanomateriałów można otrzymać produkty o pożądanym właściwościach. Do tego celu wykorzystuje się technologie wywodzące się z chemii i fizyki [7].

Metoda *top-down* polega na rozdrobnieniu materiału makroskopowego metodami: mechanicznymi (np. mielenie), chemicznymi (np. częściowa hydroliza kwasami lub zasadami), enzymatycznymi (np. traktowanie enzymami rozkładającymi celulozę, hemicelulozę, pektyny i ligniny) i fizycznymi np. za pomocą technik wykorzystujących zogniskowaną wiązkę jonów – Focused Ion Beam (FIB) lub laserów o dużej mocy [6]. Procesy te, w porównaniu z metodą *bottom-up*, są znacznie prostsze, gdyż głównie opierają się na podziale materiału makroskopowego na mniejsze części lub na miniaturyzacji procesu podziału ciał stałych.

Jeśli w obu wymienionych metodach osiągniemy ten sam stopień kontroli nad prowadzonymi procesami, to można je określić wspólnym terminem inżynierii mikrostrukturalnej. Procesy biologiczne, biorąc pod uwagę skalę przestrzenną, są zjawiskami pośrednimi pomiędzy tymi metodami [8,9].

Obecnie aparatura pomiarowa wykorzystywana w nanotechnologii oraz maszyny służące do wytwarzania nanocząstek z każdym rokiem są doskonalsze i tańsze. Literatura fachowa i popularna dosłownie zasypuje nas informacjami naukowymi i użytkowymi, a laboratoria badawcze i przemysł dostarczają na rynek coraz bogatszy asortyment wytworzonych nano-produktów.

Otrzymywanie nanowłókien

Nanowłóknami nazywamy włókna o średnicy mniejszej niż 100 nm, która jest kilka tysięcy razy mniejsza do średnicy ludzkiego włosa, dlatego oglądać je można wyłącznie pod mikroskopem elektronowym. Wyjątkowe, często nie do opisanie prawami tradycyjnej fizyki, są także ich właściwości. Nanowłókna mają dużą powierzchnię właściwą, 1 m² tych włókien waży zaledwie 0,1-1 grama [10]. Włókna takie są w przeważającej mierze otrzymywane metodą *bottom-up*

z użyciem elektroprądzenia lub formowania na mokro z roztworów polimerów np. włókna formowane z polimerów syntetycznych, takich jak: poli(alkohol winylowy), poli(kwas mlekowy) [11-12] lub ich mieszaniny oraz z przetworzonych surowców naturalnych np. celulozy, chitozanu, keratyny, skrobi lub ich mieszaniny [13-22].

Metoda *top-down* również może być wykorzystana do otrzymania nanowłókien. W tym przypadku np. naturalne włókna roślinne zawarte w biomasie rozdrabnia się do rozmiarów nano- z zastosowaniem metod termicznych, chemicznych [23-25] lub biotechnologicznych wykorzystujących procesy biorafinacji [26].

Nanowłókna otrzymywane z celulozy

Celuloza jest materiałem szeroko rozpowszechnionym w przyrodzie i można pozyskać ją z wielu źródeł naturalnych, takich jak drewno, bawełna i biomasa roślinna [27]. Celuloza jest także syntetyzowana przez algi i niektóre bakterie. Innym interesującym źródłem celulozy są tuniki zwierząt morskich – osłonicy [28, 29].

Włókna celulozy, mając jeden z wymiarów mniejszy niż 100 nm łączą w sobie cechy materiałów makroskopowych ze specyficznymi właściwościami nanomateriałów. Należą one do naturalnych włókien, których właściwości funkcjonalne determinowane są przez strukturę nanofibryli. Większa powierzchnia nanocelulozy w stosunku do naturalnej makrocelulozy powoduje silniejsze interakcje z otaczającymi cząstkami np. silnie wiąże własne i inne nanocząsteczki [30, 31].

Otrzymywanie nanowłókien celulozowych metodą *bottom-up*

W metodzie tej wykorzystuje się do tego celu np. technikę elektroprądzenia [32, 35]. Nanowłókno jest wytwarzane z roztworów celulozy regenerowanej, które wyjściowo mogą także zawierać stałe nanocząsteczki [36].

Otrzymywanie nanowłókien celulozowych metodą *top-down*

W metodzie *top-down* wykorzystuje się metody rafinacji o charakterze: fizycznym [37-40], chemicznym [23, 38, 41] oraz biorafinację [26] bądź kombinację tych metod [28]. Polegają one na usunięciu z komórek roślinnych składników innych niż celuloza, takich jak: pektyny, hemicelulozy, ligniny i minerały. Następnie poprzez odpowiednią obróbkę włókien celulozowych można zwiększyć dostępność grup hydroksylowych, zmienić stopień krystaliczności, rozwinąć powierzchnię wewnętrzną, zerwać wiązania wodorowe, co powoduje wzrost reaktywności celulozy [42, 43]. Prowadzony w odpowiednich warunkach proces może doprowadzić do rozdzielenia włókien celulozowych na makro i mikrofibryle [28, 44, 45].

Otrzymywania nanocelulozy z wykorzystaniem metod mechanicznych

Obróbka mechaniczna biomasy celulozowej polega na fizycznym rozdzielaniu włókien roślinnych w celu otrzymania produktu cechującego się rozmiarem rzędu kilku, kilkunastu lub kilkudziesięciu nanometrów. Spośród stosowanych metod mechanicznych można wyróżnić następujące techniki [30, 46]:

- mielenie,
- mielenie kriogeniczne,
- homogenizację wysokociśnieniową,
- działanie ultradźwiękami.

Mogą być one stosowane pojedynczo lub łączone w bardziej skomplikowane procesy technologiczne. W zależności od specyfiki poszczególnych technologii oraz zadanych parametrów, wymiary oraz budowa wytworzonych nanowłókien mogą się znacznie pomiędzy sobą różnić [46].

Wstępne rozdrobnienie poprzez mielenie zazwyczaj jest stosowane jako proces poprzedzający homogenizację, ponieważ powoduje jedynie odsłonięcie fibryli w zewnętrznej powłoce wiązek włókien celulozowych, niewystarczająco rozdrabniając substrat. Powoduje ono nieodwracalne zmiany w strukturze i wielkości cząstek, wpływa na właściwości powierzchni fibryli, co może być korzystne przy dalszym wykorzystaniu produktu. Jednocześnie operacja ta może wpłynąć negatywnie na morfologię włókien, niszczyć strukturę mikrofibryli, zmniejszając masę molową celulozy oraz stopień jej krystaliczności [46].

Proces mielenia może być prowadzony np. w młynku tarczowym, w którym zawieszina podlega wymuszonemu przepływowi pomiędzy tarczami młynka posiadającymi na powierzchni specyficzne wyżłobienia, dzięki czemu celuloza poddawana jest powtarzającym się cyklom działania sił i naprężeń [46].

Po mieleniu włókna celulozy ulegają częściowej, powierzchniowej fibrylacji, jednak rdzenie włókien pozostają bez zmian. Jakkolwiek zmiana ta nie prowadzi do powstania nanocelulozy, może mieć dodatni wpływ na właściwości masy jako wypełniacza kompozytów, zwiększając powierzchnię oddziaływania z matrycą. Wprowadzenie homogenizacji jako następnego kroku, skutkuje rozszczepieniem poprzednio oddzielonych włókien i utworzeniem niewielkich agregatów, których wielkość zmniejsza się wraz ze wzrostem powtórzeń procesu homogenizacji [47].

Usprawnieniem mielenia jest odmiana nazywana mieleniem kriogenicznym, w której przed główną obróbką mechaniczną próbka poddawana jest zamrażaniu przy użyciu ciekłego azotu [46]. Podczas zamrożenia w komórkach rozdrabnianego materiału tworzą się kryształy lodu, które pod wpływem wysokiego ciśnienia w komórkach rozrywają matrycę od środka i uwalniają mikrofibryle [48]. Następnie zamrożona masa jest dodatkowo rozdrabniana mechanicznie np. za pomocą ostrzy wykonanych z tytanu co przyczynia się do pogłębienia procesu rozdrobnienia biomasy [48, 49]. Zastosowanie obróbki chemicznej jako następnego kroku sprawia, że biomasa zawiera głównie materiał celulozowy oraz niewielkie ilości ligniny oraz hemiceluloz. Niemal 60% włókien pozyskanych w ten sposób ma średnicę mieszczącą się w przedziale 30-120 nm [49].

Podczas homogenizacji wysokociśnieniowej (100-200 MPa) wodna zawiesina, wstępnie rozdrobnionej celulozy, zostaje poddana działaniu wysokiego ciśnienia. Zmniejszenie wymiarów materiału celulozowego następuje wskutek działania sił zgniatających występujących podczas uderzania o siebie cząstek, sił poprzecznych działających w strefie homogenizacji oraz sił kawitacyjnych powstałych w wyniku zmian prędkości cząstek [50]. Wraz ze wzrostem czasu procesu homogenizacji karboksymetylocelulozy malała długość i średnica wiązek włókien. Wzrastała natomiast przezroczystość folii wytworzonej z tego materiału [51].

Traktowanie ultradźwiękami (w środowisku kwaśnym lub zasadowym) przyczynia się bezpośrednio do rozerwania wiązań glikozydowych w łańcuchu celulozy. Pod działaniem wysokiej częstotliwości rzędu 20 kHz następuje tworzenie, rozrost oraz pękanie mikropęcherzyków w wodnym roztworze, co powoduje rozszczepienie powierzchni włókien. Dzięki procesowi kawitacji energia ultradźwięków rzędu 10-100 kJ * mol⁻¹, czyli bliska energii wiązania wodorowego, przenoszona jest na łańcuch polimerowy [52, 53].

Szerokość włókien celulozowych syntezowanych przez bakterie *Acetobacter xylinum* jest zawarta w przedziale 110-140 nm, jednak już po 15 minutach działania ultradźwiękami o częstotliwości rzędu 20 kHz zmniejsza się ich wielkość do 70-110 nm. Dalsze traktowanie ultradźwiękami prowadzi do zmniejszenia szerokości wstążek celulozowych nawet do 40-70 nm [52].

Wykorzystanie kwasów i zasad do otrzymywania nanocelulozy

Działanie kwasami i zasadami na materiały ligninocelulozowe może się odbywać w różnoraki sposób w zależności od planowanych do osiągnięcia rezultatów. Może, na przykład, w celu zwiększenia powierzchni materiału ligninocelulozowego i zwiększenia podatności polisacharydów na hydrolizę rozpoczynać się namaczaniem w roztworze wodorotlenku sodu [2].

Hydroliza kwasowa w temperaturze 60-80°C powoduje rozkład hemicelulozy. Wykonane po niej traktowanie zasadami nieorganicznymi w temperaturze 60-80°C pomaga rozerwać wiązania strukturalne pomiędzy ligniną, a węglowodanami, co powoduje uwolnienie ligniny. Rozpuszczeniu ulega lignina oraz pozostałości hemicelulozy i pektyny. Ponieważ w toku obróbki chemicznej celuloza może ulec niepożądanego degradacji, stosuje się roztwory zasad stężeniu poniżej 18% [54, 55]. Po obróbce chemicznej nanowłókna są wciąż związane ze składnikami strukturalnymi ściany komórkowej, konieczne jest więc dalsze mechaniczne przetwarzanie [56].

Hydrolizę kwasową można przeprowadzić przy użyciu roztworów mocnych kwasów nieorganicznych, na przykład kwasu solnego lub kwasu siarkowego. Po obróbce chemicznej zawartość celulozy w biomacie wzrasta do 94-95%, podczas gdy łączna zawartość pozostałych składników spada do wartości poniżej 5%. Wieloetapowa obróbka chemiczna prowadzi do coraz większego oczyszczenia i rozdzielania się biomasy na mniejsze fibryle [56]. Hydroliza kwasowa wpływa głównie na stopień polimeryzacji oraz stabilność cieplną nanowłókien, która jest to bardzo ważnym parametrem informującym o temperaturze przetworstwa

nanocząstek [55]. Produkt otrzymany przy użyciu tylko roztworu kwasu siarkowego ma niższą stabilność cieplną niż biomasa wyjściowa, której temperatura degradacji wynosi 180°C. Jest to spowodowane pojawianiem się podczas tego typu hydrolizy na powierzchni nanocelulozy grup siarczanowych, które „odwadniają” nanostrukturę. Grupy te jednak zmieniają ładunek powierzchniowy cząsteczek, utrudniając tym samym ich aglomerację, co jest w tym przypadku zjawiskiem pożądanym [55]. Dodatek kwasu solnego podczas hydrolizy kwasem siarkowym znacznie poprawia stabilność cieplną nanostruktur celulozowych (temp. degradacji sięga tu 300°C). Spowodowane jest to przyłączeniem się mniejszej ilości grup siarczanowych do powierzchni celulozy na rzecz jonów chlorkowych. Jony te jednak łatwo ulegają wymywaniu, co może skutkować ponowną aglomeracją nanocząsteczek celulozy. Dobierając odpowiednio warunki hydrolizy kwasowej, można zhydrolizować obszary amorficzne celulozy, przy jednoczesnym zachowaniu regionów krystalicznych [54, 55].

Wraz ze wzrostem stężenia zasady powyżej 17%, poprawia się wydajność oczyszczania włókien z niecelulozowych składników. Z drugiej strony jednak wyższe stężenie wodorotlenku sodu skutkuje produktem o niższym stopniu polimeryzacji. Niezależnie od stężenia zasady nanowłókna posiadają średnicę rzędu 6-10 nm oraz długość 80-170 nm [55].

Utlenianie katalizowane za pomocą TEMPO

Utlenianie celulozy przy użyciu rodnika 2,2,6,6-tetrametylopiperidyno-1-oksylu (TEMPO) jako katalizatora, umożliwia formowanie grup karboksylowych w pozycji C6 z grup hydroksylowych merów obecnych na powierzchni włókien. Ponieważ zdysocjowane grupy karboksylowe mają ładunek ujemny, występują siły odpychające pomiędzy mikrofibrylami. Dzięki temu nanowłókna celulozy o średnicy 3-4 nm mogą powstać za pomocą prostej obróbki mechanicznej utlenionego materiału. Reakcja może być przeprowadzana w środowisku zasadowym lub kwaśnym z dodatkiem różnych reagentów w roli utleniaczy. Folie tworzone z celulozy utlenionej w procesie katalizowanym przez TEMPO cechują się dobrą przezroczystością, stabilnością cieplną oraz niską przepuszczalnością tlenu. Zarówno TEMPO jak i jego analogi są rozpuszczalne w wodzie [57].

Produkt utleniania celulozy katalizowanego przez TEMPO jest, w przeciwieństwie do celulozy natywnej, odporny na hydrolizę kwasową, a podatny na zasadową. Jest on także odporny na depolimeryzację prowadzoną przez typowe celulazy. Może ulec natomiast biodegradacji katalizowanej poprzez enzymy produkowane przez mikroorganizmy występujące w środowisku naturalnym, np. bakterie z rodzaju *Brevundimonas* [58].

Metoda eksplozyjno-parowa

Metoda eksplozyjno-parowa polega na nasycaniu biomasy parą wodną pod zwiększonym ciśnieniem ok. 2 MPa, a następnie na gwałtownej redukcji tego ciśnienia do 0,1 MPa, dzięki czemu surowiec ulega mechanicznej defibrylacji [59, 60].

W trakcie przeprowadzania obróbki materiału metodą eksplozyjno-parową lignina ulega depolimeryzacji, a hemiceluloza częściowej hydrolizie. Wynikiem tego jest wymywanie cukrów i związków fenolowych do roztworu. Hydroliza wiązań eterowych w ligninie oraz autohydroliza wiązań glikozydowych w hemicelulozie jest katalizowana przez kwas octowy tworzący się w wysokiej temperaturze z grup acetylowych obecnych w hemicelulozie [59].

Metoda ta powoduje spadek stopnia polimeryzacji celulozy. Tylko 3% włókien ma średnicę powyżej 70 nm, 19% poniżej 30 nm, średnica zaś – aż 64% nanowłókien mieści się w przedziale 30-50 nm [60].

Do zalet metody eksplozyjno-parowej należy zaliczyć niewielki negatywny wpływ na środowisko, brak konieczności stosowania substancji chemicznych oraz niskie zużycie energii oraz koszty urządzeń w porównaniu do homogenizacji wysokociśnieniowej. Główną wadą natomiast jest nieznaczne (ok. 3%) obniżenie stopnia polimeryzacji celulozy w tym procesie [59, 60].

Otrzymywanie nanocelulozy metodami enzymatycznymi

Do wytwarzania nanocelulozy można wykorzystać także enzymy. W etapie wstępnym np. po degradacji mechanicznej masy drzewnej lub innej biomasy można wykorzystać enzymy do usunięcia materiałów niecelulozowych (pektyn, hemiceluloz, lignin). Można także, w dalszym etapie, w celu otrzymania nanowłókien użyć celulaz, które, degradując przede wszystkim regiony amorficzne a nie krystaliczne celulozy, ułatwiają rozdzielanie włókien. Taka obróbka umożliwia otrzymanie mniejszych cząstek nanocelulozy [61, 62]. Zastosowanie, obok obróbki mechanicznej, dodatkowej hydrolizy enzymatycznej do procesu wytwarzania nanowłókien umożliwia rozdzielenie fibryli na nanofibryle o średnicach mniejszych niż uzyskiwane przy użyciu tylko samych metod mechanicznych. Hydroliza enzymatyczna, w porównaniu do hydrolizy kwasowej pozwala na otrzymanie nanowłókien o długości powyżej 200 nm, cechujących się większą liczbą połączeń pomiędzy nanofibrylami. Są to cechy pożądane w przypadku nanocelulozy stosowanej jako wzmacniacza komponentów. Ponadto hydroliza enzymatyczna, poprzedzająca mielenie lub homogenizację, pozwala na obniżenie zużycia energii w procesie, a co za tym idzie na wzrost oszczędności [63].

Zaletą hydrolizy enzymatycznej, w przeciwieństwie do hydrolizy kwasowej, jest fakt iż na powierzchni włókna nie ma związanych jonów np. siarczanowych. Tak otrzymana nanoceluloza jest materiałem biokompatybilnym i może znaleźć zastosowanie do otrzymywania produktów biomedycznych oraz farmaceutycznych [63].

Hydroliza alkaliczna w porównaniu z enzymatyczną daje dużo gorsze efekty ze względu na duży spadek stopnia polimeryzacji podczas procesu oraz bardzo drastyczną degradację celulozy przy nieznacznym usuwaniu substancji balastowych.

Zastosowanie nanocząstek celulozowych

Nanowłókna celulozowe otrzymywane z biomasy roślinnej są szczególnie pożądaną grupą produktów. Wprost nieograniczona dostępność surowca, jego biodegradowalność i biokompatybilność ze światem ożywionym sprawia, iż wiele laboratoriów prowadzi badania nad opracowaniem technologii pozyskiwania tego produktu [27-29, 65].

Wzmacnianie środków klejących

Głównym celem dodatku „wzmacniaczy” do środków klejących stosowanych do łączenia elementów drewnianych jest ich zdolność do wzmacniania i usztywniania kompozytu poprzez efektywne przenoszenie ich rozkładu naprężeń. Poza substancją wiążącą stosuje się dodatki do klejów w postaci wypełniaczy, które w zależności od rodzaju zastosowanego materiału, wpływają na poszczególne właściwości spoiw [66]. Najczęściej stosowanymi klejami do tych materiałów są żywice mocznikowo-foarmaldehydowe (UF), popularne ze względu na swoją niską cenę. UF cechują się kruchością i tendencją do tworzenia mikropęknięć, co wpływa niekorzystnie na ich właściwości mechaniczne.

Dodatek nieprzetworzonej masy celulozowej do kleju UF nie wpływa na wytrzymałość regionu łączenia, natomiast zastosowanie nanocelulozy jako wypełniacza poprawia w znaczący sposób odporność badanych kompozytów na ścinanie z $10,3 \pm 0,9$ MPa dla czystego UF do $13,8 \pm 1,4$ MPa. Ponadto w środku klejącym zawierającym dodatek nanocelulozy nie występują mikropęknięcia [67].

Przezroczyste nanokompozyty celulozowe

Ponieważ obiekty o średnicy mniejszej niż jedna dziesiąta długości fali światła widzialnego nie powodują rozpraszania światła, nanoceluloza może być rozważana jako dobry materiał do wzmacniania przezroczystych tworzyw sztucznych. Przezroczyste nanokompozyty o zawartości nanocelulozy 7,4% wykazują wytrzymałość mechaniczną porównywalną do stali miękkiej [68].

Przezroczysty papier

Proces produkcji tzw. „papieru z nanowłókien celulozowych” jest niemal identyczny jak papieru tradycyjnego, a produkt różni się jedynie wielkością włókien i porowatością. Taki papier jest półprzezroczysty ze względu na powierzchniowe rozpraszanie światła, jednak pod wpływem polerowania papierem ściernym o ziarnistości 4000 oraz 15000 uzyskuje się produkt transparentny, o podatności na zginanie równej tradycyjnemu papierowi. Produkt taki cechuje się współczynnikiem rozszerzalności cieplnej równym 8,5 ppmK (wartość porównywalna do osiąganą przez szkło), modułem Young’a wielkości 13 GPa i wytrzymałością na rozciąganie rzędu 223 MPa [69].

Aerożele

Aerożele zawierające nanocelulozę cechują się porowatością 98% i gęstością $0,02 \text{ g/cm}^3$. W przeciwieństwie do większości aerożeli, cechujących się kruchością, wykazują dużą elastyczność. Odkształcenie materiału przy ściskaniu wynosi około 70% [70].

Daje to nowe możliwości zastosowań tego typu elastycznych powłok do izolacji termicznej w licznych urządzeniach wojskowych i kosmicznych. Stosowanie takich aerożeli może zminimalizować pękanie powłok poszyc statków kosmicznych podczas nagłych zmian temperatur.

Aerożele zawierające celulozę idealnie nadają się do produkcji obuwia turystycznego, gdyż zapewniają bardzo dobrą elastyczność oraz izolację termiczną przy minimalnej masie i grubości [70].

Kompozyty celulozowe

W poszukiwaniu materiałów przyjaznych środowisku zwraca się coraz większą uwagę na nadające się do recyklingu, biodegradowalne kompozyty składające się tylko z jednego rodzaju substancji. Przykładem może być kompozyt celulozowy, który może być otrzymywany dwiema metodami [67]:

- impregnacja matrycy celulozowej za pomocą włókien celulozowych,
- selektywne rozpuszczanie powierzchniowe.

Takie metody pozwalają otrzymać materiały przewyższające swoimi właściwościami inne kompozyty [67].

W procesie selektywnego rozpuszczania powierzchniowego włókna celulozowe są częściowo rozpuszczane, np. w roztworze chlorku litu w dimetyloacetamidzie (DMAc), a następnie tworzona jest matryca dla kompozytu wzmacnianego niezmiennymi rdzeniami włókien celulozowych [71].

Kompozyt celulozowy otrzymany z celulozy bakteryjnej poprzez selektywne rozpuszczanie powierzchniowe charakteryzuje się wartością modułu Younga równą 18 GPa (polipropylen 1,5-2,5 GPa) i wytrzymałością na rozzerwanie 411 MPa (polipropylen 20-38MPa) [72]. Metoda ta zatem pozwala na otrzymanie materiału o bardzo ciekawych właściwościach reologicznych.

Podsumowanie

Niektórzy uczeni z rezerwą odnoszą się do codziennego obcowania człowieka z produktami nanotechnologii. Dostrzegają możliwe ryzyko wynikające z potencjalnej toksyczności nanocząsteczek, zwłaszcza tych niedegradowanych w organizmie człowieka. Częsteczki te mogą dostawać się poprzez płuca, przez skórę w przypadku bezpośredniego kontaktu oraz przez układ pokarmowy. Losy nanocząsteczek trafiających do środowiska nie są w pełni znane. Istnieje ryzyko ich akumulacji w organizmach żywych (także roślinach uprawnych) i negatywnego wpływu na ekosystem [73, 74]. Przeprowadzone dotychczas badania wykazują, że niektóre nanocząsteczki, przedostając się do organizmów żywych drogami oddechowymi, wywołują niekorzystne zmiany oraz objawy chorobowe [73].

Jednakże w przypadku nanocząsteczek celulozy należy domniemywać, że znajdowały się one od zawsze w powietrzu. Ich źródłem była przyroda zielona, a dodatkowym efektem pożary i inne kataklizmy.

Należy pamiętać, iż rozwój nauk technologicznych może zostać spowolniony, wręcz zahamowany z racji braku społecznego przyzwolenia. Z tego powodu, obok znacznych nakładów finansowych na nanotechnologię i niewątpliwego postępu naukowego potrzebna jest szeroka akcja informacyjna promująca przyszłe, możliwe do osiągnięcia cele bez pominięcia ewentualnych, koniecznych do poniesienia kosztów.

Jednym z celów programu badań naukowych POIG 01.01.02-10-123/09 „Zastosowanie biomasy do wytwarzania polimerowych materiałów przyjaznych środowisku” realizowanego w latach 2010-2013 jest wytworzenie nanowłókien celulozowych z biomasy roślinnej. Zamierzenia te są realizowane w dwóch pakietach zadaniowych PZ 2.1. „Preparaty wieloenzymowe do ukierunkowanej degradacji biomasy roślinnej” i PZ 3.1. „Wytwarzanie nanowłókien celulozowych z surowców roślinnych”. Projekty te zmierzają do wytworzenia w procesie enzymatycznym, chemicznym i fizyko-chemicznym na bazie odpowiedniej biomasy (np. len, konopie, rzepak lub inne) nanowłókien celulozowych, które będą następnie przetworzone w innowacyjne, biodegradowalne materiały kompozytowe.

W naszym przekonaniu wytworzone nanowłókna będą stanowić rzetelny punkt wyjścia do produkcji całej gamy użytecznych materiałów polimerowych.

Literatura

1. Feynman P. There's Plenty of Room at the Bottom (transkrypcja wykładu z dnia 29 grudnia 1959), <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
2. NanoWord Newsletter nr 1. <http://www.nanoword.net/library/nwn/1.html>.
3. Poole P, Owens J. Introduction to nanotechnology. John Wiley & Sons 2003.
4. Gianella A, Jarzyna A, Mani V, Ramachandran S, Calcagno C, Tang J, Kann B, Dijk R, Thijssen VL, Griffioen W, Storm G, Fayad A, Mulder M. Multifunctional Nanoemulsion Platform for Imaging Guided Therapy Evaluated in Experimental Cancer. ACS Nano 2011, 5:4422-4433.
5. Nano acceleration network. http://nanotechnology.espaces.com/nano_products.html.
6. Kelsall W, Hamley W, Geoghegan M. Nanoscale Science and Technology. John Wiley & Sons 2005.
7. Kelsall W, Hamley W, Geoghegan M, Kurzydłowski K. Nanotechnologie, PWN, Warszawa 2008.
8. Balzani V. Nanoscience and nanotechnology. Pure Appl Chem 2008, 80:1631-1650.
9. Nano acceleration network. http://nanotechnology.espaces.com/nano_products.html.
10. European Commission Nanotechnology Research needs on nanoparticles. Proc workshop held in Brussels, 25-26.01.2005.
11. Schaefer K, Thomas H, Dalton P, Moeller M. Nano-fibres for filter materials. <http://www.scribd.com/doc/30357529/Nano-Fibres-for-Filter-Materials>.
12. Yamashita Y, Ko F, Miyake H, Higashiyama A. Establishment of nano fiber preparation technique for nanocomposite. 16th Int Conf Composite Materials 2007.

13. Fan Y, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Comparative characterization of aqueous dispersions and cast films of different chitin nanowhiskers/nanofibers. *Int J Biol Macromol* **2012**, 50:69-76.
14. Watthanaphanit A, Supaphol P, Tamura H, Tokura S, Rujiravanit R. Fabrication, structure, and properties of chitin whisker-reinforced alginate nanocomposite fibers. *J Appl Polym Sci* **2008**, 110:890-899.
15. Fan Y, Saito T, Isogai A. TEMPO-mediated oxidation of β -chitin to prepare individual nanofibrils. *Carbohydr Polym* **2009**, 77:832-838.
16. Fan Y, Saito T, Isogai A. Individual chitin nano-whiskers prepared from partially deacetylated α -chitin by fibril surface cationization. *Carbohydr Polym* **2010**, 79: 1046-1051.
17. Cardamone M, Martin J. Keratin coatings for wool: shrinkproofing and nanoparticle delivery. *Macromol Symp* **2008**, 272:161-166.
18. Martin J, Cardamone M, Irwin L, Brown M. Keratin capped silver nanoparticles-synthesis and characterization of a nanomaterial with desirable handling properties. *Colloids Surf B Biointerfaces* **2011**, 54-61.
19. Xing Z, Yuan J, Chae W, Kang I, Kim S. Keratin nanofibers as a biomaterial. *Int Conf Nanotechnology and Biosensors, Singapore*, **2011**, 2:120-124.
20. Tonin C, Aluigi A, Varesano A, Vineis C. Keratin-based nanofibres, in: nanofibers. *InTech* **2010**, 139-158.
21. Adomavičiūtė E, Milašius R, Žemaitaitis A, Bendoraitienė J, Leskovšek M, Demšar A. Methods of forming nanofibres from bicomponent PVA/Cationic starch solution. *Fib Text East Eur* **2009**, 17:29-33.
22. Ayse A. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. *Comp Sci Techn* **2008**, 68:557-565.
23. Fujisawa F, Okita Y, Fukuzumi H, Saito T, Isogai A. Preparation and characterization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril films with free carboxyl groups. *Carbohydr Polym* **2011**, 84:579-583.
24. Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **2011**, 3:71-85.
25. Iwamoto S, Kai W, Isogai T, Saito T, Isogai A, Iwata T. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. *Polym Degrad Stabil* **2010**, 95:1394-1398.
26. Hayashi N, Kondo T, Ishihara M. Enzymatically produced nano-ordered short elements containing cellulose I β crystalline domains. *Carbohydr Polym* **2005**, 61: 191-197.
27. Khalil A, Bhat A, Yusra I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr Polym* **2011**, 87:963-979.
28. Eichhorn S, Dufresne A. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45:1-33.
29. Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, 17:459-494.
30. Cheng Q, Wang S, Rials T, Lee S. Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers. *Cellulose*, **2007**, 14:593-602.
31. Klemm D, Schumann D, Kramer F, Heßler N, Koth D, Sultanova B. Nanocellulose materials—different cellulose, different functionality. *Macromol Symp* **2009**, 280:60-71.

32. Hubbe M, Rojas O, Lucia L, Sain M. Cellulosic nanocomposites: a review. *Bioresources* **2008**, 3:929-980.
33. Nukavarapu S, James R, Hogan M, Laurencin C. Recent patents on electrospun biomedical nanostructures: an overview. *Rec Patents on Biomed Eng* **2008**, 1:68-78.
34. Cengiz F, Krucińska I, Gliścińska E, Chrzanowski M, Göktepe F. Comparative analysis of various electrospinning methods of nanofibre formation. *Fib Text East Eur* **2009**, 17:13-19.
35. Chiung H, Lin K, Lu T, Lou L, Chao C. Evaluation of the electrospinning manufacturing process based on the preparation of pva composite fibres. *Fib Text East Eur* **2009**, 17:34-37.
36. Dabirian F, Hosseini A. Novel method for nanofibre yarn production using two differently charged nozzles. *Fib Text East Eur* **2009**, 17:45-47.
37. Sójka-Ledakowicz J, Lewartowska J, Kudzin M, Jesionowski T, Siwińska-Stefańska K, Krysztafkiewicz A. Modification of textile materials with micro- and nano-structural metal oxides. *Fib Text East Eur* **2008**, 16:112-116.
38. Syverud K, Chinga-Carrasco G, Toledo J, Toledo P. A comparative study of eucalyptus and pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohyd Polym* **2011**, 84:1033-1038.
39. Seydibeyoglu Ö, Oksman K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Comp. Sci Techn* **2008**, 68:908-914.
40. Lee Y, Chun S, Kang I, Park J. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *J Ind Eng Chem* **2009**, 15:50-55.
41. Siró I, Plackett D, Hedenqvist M, Ankerfors M, Lindström T. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillate cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. *J Appl Polym Sci* **2011**, 119:2652-2660.
42. Yu C, Huimin T. Effects of cellulase on the modification of cellulose. *Carbohyd Res* **2002**, 337:1291-1296.
43. Hu Z, Foston M, Ragauskas A. Comparative studies on hydrothermal pretreatment and enzymatic saccharification of leaves and internodes of alamo switchgrass. *Biores Techn* **2011**, 102:7224-722.
44. Zuluaga R, Putaux J, Cruz J, Vélez J, Mondragon I, Gañán P. Cellulose microfibrils from banana rachis: effect of alkaline treatments on structural and morphological features. *Carbohyd Polym* **2009**, 76:51-59.
45. Bhattacharya D, Germinario L, Winter W. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. *Carbohyd. Polym.* **2008**, 73:371-377.
46. Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* **2010**, 17:459-494.
47. Nakagaito A, Yano H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Appl Phys A* **2004**, 78:547-552.
48. Wang B, Sain M. Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix. *Polym Int* **2007**, 56:538-546.
49. Alemdar A, Sain M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues-wheat straw and soy hulls. *Biores Technol* **2008**, 99:1664-1671.
50. Lee S, Chun S, Kang I, Park J. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *J Ind Eng Chem* **2009**, 15:50-55.

51. Siró I, Plackett D, Hedenqvist M, Ankerfors M, Lindström T. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. *J Appl Polym Sci* **2011**, 119:2652-2660.
52. Tischer P, Sierakowski R, Westfahl H, Tischer C. Nanostructural reorganization of bacterial cellulose by ultrasonic treatment. *Biomacromolecules* **2010**, 11:1217-1224.
53. Zhao P, Fenga X, Gao H. Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. *Appl Phys Lett* **2007**, 90:073112-1-073112-2.
54. Corrêa C, Teixeira E, Pessan L, Mattoso C. Cellulose nanofibers from curaua fibers. *Cellulose* **2010**, 17:1183-1192.
55. Kumar S, Upadhyaya J, Negi Y. Preparation of nanoparticles from corn cobs by chemical treatment methods. *Bioresources*, **2010**, 5:1292-1300.
56. Bhatnagar A, Sain M. Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites. *J Reinf Plast Comp* **2005**, 24:1259-1268.
57. Iwamoto S, Kai W, Isogai T, Saito T, Isogai A, Iwata T. Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. *Polym Degrad Stabil* **2010**, 95:1394-1398.
58. Isogai A, Saito T, Fukuzumi H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **2011**, 3, 71-85.
59. Cherian M, Pothan A, Nguyen-Chung T, Mennig G, Kottaisamy M, Sabu T. A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana fibers and characterization. *J Agric Food Chem* **2008**, 56:5617-5627.
60. Kaushik A, Singh M. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from wheat straw using steam explosion coupled with high shear homogenization. *Carbohydr. Res.* **2011**, 346:76-85.
61. Hubbe M, Rojas O, Lucia L, Sain M. Cellulosic nanocomposites: a review. *BioResources* **2008**, 3:929-980.
62. Janardhanan S, Sain M. Isolation of cellulose microfibrils – an enzymatic approach. *Bioresources*, **2006**, 2:176-188.
63. Pääkkö M, Ankerfors M, Kosonen H, Nykänen A, Ahola S, Österberg M, Ruokolainen J, Laine J, Larsson P, Ikkala O, Lindström T. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **2007**, 8:1934-1941.
64. Satyamurthy P, Jain P, Balasubramanya R, Vigneshwaran N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydr Polym* **2001**, 83:122-129.
65. Chen W, Yu H, Liu Y, Chen P, Zhang M, Hai Y. Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydr Polym* **2011**, 83:1804-1811.
66. Vick B. Adhesive bonding of wood materials, wood handbook: wood as an engineering material. U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, **1999**, 9-1-9-24.
67. Eichhorn S, Dufresne A, Aranguren M, Marcovich N, Capadona J, Rowan S, Weder C, Thielemans W, Roman M, Renneckar S, Gindl W, Veigel S, Keckes J, Yano H, Abe K, Nogi M, Nakagaito A, Mangalam A, Simonsen J, Benight A, Bismarck A, Berglund L, Peijs T. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, *J Mater Sci* **2010**, 45:1-33.

68. Yano H, Sugiyama J, Nakagaito A, Nogi M, Matsuura T, Hikita M, Handa K. Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers, *Adv Mater* **2005**, 17:153-155.
69. Nogi M, Iwamoto S, Nakagaito A, Yano H. Optically transparent nanofiber paper. *Adv Mater* **2009**, 21:1595-1598.
70. Pääkkö M, Vapaavuori J, Silvennoinen R, Kosonen H, Ankerfors M, Lindström T, Berglund L, Ikkala O. Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities. *Soft Matter* **2008**, 4:2492-2499.
71. Soykeabkaew N, Arimoto N, Nishino T, Peijs T. All-cellulose composites by surface selective dissolution of aligned ligno-cellulosic fibres, *Compos Sci Technol* **2008**, 68:2201-2207.
72. Soykeabkaew N, Sian C, Gea S, Nishino T, Peijs T. All-cellulose nanocomposites by surface selective dissolution of bacterial cellulose. *Cellulose* **2009**, 16:435-444.
73. <http://www.nanotec.org.uk/finalReport.htm>. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. Royal Society and Royal Academy of Engineering. **2004**, 35-50.

Preparation of cellulose nanofibers

***Abstract:** Nanotechnology is the science of technology, including the receipt and use of new nanomaterials, such as nanocellulose. Cellulose nanofibers can be prepared in two different ways: top-down and bottom-up. Currently researchers use the first method, which includes mechanical, chemical and enzymatic treatments. The best results are given by a combination of chemical oxidation and mechanical fragmentation, which allows to obtain nanofibers with a diameter of several nanometers. The most environmentally friendly and prospective is enzymatic hydrolysis, which does not require large money and does not cause production of substances which are difficult to dispose. Nanofibers have many potential applications due to rheological properties such as high Young's modulus and tensile strength.*