

RENDEZETT CELLULÓZ NANOKRISTÁLYOKBÓL FELÉPÜLŐ VÉKONY FILMEK

A Magyar Tudományos Akadémia doktora cím
elnyerésére benyújtott értekezés
TÉZISEI

Összeállította:
Csóka Levente

Sopron, 2016

Az értekezésben tárgyalt kutatások célkitűzéseinek és módszereinek rövid összefoglalása

A tudomány jelenlegi állása szerint a cellulóz a legnagyobb mennyiségben előforduló szerves polimer a Földön, melyből évi $1,5 \times 10^{12}$ tonna termelődik, így a cellulóz csaknem kifogyhatatlan nyersanyagforrása a környezetbarát, biokompatibilis termékeknek. Noha a cellulózt a legnagyobb mennyiségben fából nyerik ki, a cellulóz egyéb növényekben (gyapotban, a lenben, a kenderben) szintén jelentős mennyiségben fellelhető, mint fő szerkezet erősítő anyag, emellett a cellulózt nemcsak növények képesek előállítani, hanem algák, baktériumok és zsákállatok is. Az elemi fibrillákat alkotó cellulóz lánc β -1,4 kötéssel kapcsolódó D-glükóz alapegységekből épül fel. Az elemi fibrillák mikrofibrillákat alkotnak, ahol a cellulóz láncok inter- és intramolekuláris hidrogén kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A mikrofibrillák nem homogének, megtalálhatók bennük rendezetlen amorf és nagy rendezettségű kristályos részek egyaránt. A természetes cellulóz (cellulóz I) legalább két kristályos módosulattól áll (cellulóz Ia és cellulóz Ib – utóbbi nagyobb mennyiségben megtalálható), amik a szilárd fázisban megjelenő polimorf módosulatok.

A cellulóz fehér színű, szilárd vegyület, nem oldódik vízben, szerves oldószerben, híg savakban, híg lúgokban, alkoholban. Bomlási hőmérséklete $\sim 230^\circ\text{C}$. A cellulóz elsődleges felhasználója a papíripar, de élelmiszeripari alkalmazásai is jelentősek. A cellulóz erősítőanyagként való alkalmazása különböző polimer mátrixokban számos előnnyel jár: megújuló természet, nem élelmiszer alapanyag, alacsony feldolgozási energia igény, alacsony ár, alacsony sűrűség, nagy szilárdság és modulus, relatív reaktív felület, szervesetlen erősítőanyagokkal szemben alacsonyabb keménység, így nem okoz sérüléseket, kopást a feldolgozó berendezéseken, mely lehetővé teszi a nagy hányadban való alkalmazást is. Jól lehet a cellulóz alkalmazásának számos pozitívuma van, mégis néhány nehézséggel is számolni kell a cellulóz felhasználása során. A feldolgozási paraméterek és a mátrix optimális megválasztásával a többnyire növényi sejtfalból kinyert cellulóz részecskék különféle formákban alkalmazhatók, mint erősítőfázis a kompozitokban, nanokompozitokban. Ilyen például a mikrokristályos (MCC), a mikrofibrillált (MFC), a nanofibrillált (NFC) cellulóz és a cellulóz nanokristály (CNC).

A mikrokristályos cellulóz (MCC) α -cellulózból állítható elő ásványi savak segítségével, melyek kioldják a cellulóz mikrofibrillák amorf régióit, visszahagyva a mikrokristályos szegmenseket. Az MCC magas cellulóz tartalmú, és nagy kristályosságú anyag, melynek szemcsemérete többnyire 10-50 μm között mozog. A szemcsék között ható erős hidrogénkötésnek köszönhetően multi-méretű cellulóz mikrofibrillákba aggregálódnak, a kompozitok kialakítása során 1-10 μm -es pálcika szerű elemekre bomlanak fel. A cellulózhoz hasonlóan vízben, acetonban, etanolban, toluolban, hígsvakban és lúgokban nem oldódik. E460i jelzéssel engedélyezett élelmiszer adalék, ahol többnyire adalékanyagok hordozójaként van jelen, emellett gyógyszerek és kozmetikumok összetevője is. Mind a cellulóz mind a mikrokristályos cellulóz mennyiségi korlátozások nélkül alkalmazható a különféle élelmiszerekben.

A mikrofibrillált cellulóz (MFC) mechanikai kezeléssel állítható elő nagy tisztaságú fa és növényi cellulóz rostból. Az MFC részecskék több elemi fibrillát tartalmaz, melyek mindegyike 36 I β -kristály szerkezetbe rendeződött cellulóz láncot tartalmaz. Az MFC ~100%-ban cellulóz, amorf és kristályos részeket is tartalmazó, nagy hossz-vastagság aránnyal rendelkező (10-100 nm vastag, 0,5-10 μm hosszú) anyag.

A nanofibrillált cellulóz (NFC) vagy cellulóz nanofibrilla (CNF) olyan finomabb cellulóz fibrilla, mely a mechanikailag finomított növényi rostok további speciális kezelésével állíthatók elő. A legelterjedtebb technológia a 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil-l-oxil gyökkel (TEMPO) történő oxidáció. Az NFC-k a növényekben található elemi fibrillákhoz hasonlítanak, akárcsak az MFC, 36 I β -kristály szerkezetbe rendeződött cellulóz láncból épülnek fel. A négyzetes keresztmetszetű nanofibrillált cellulóz szintén nagy hossz-vastagság aránnyal rendelkezik, ahol a vastagság 4-20 nm, a hosszúság 500-2000 nm. Az NFC ~100%-ban cellulóz, mely tartalmaz kristályos és amorf részeket egyaránt.

A cellulóz nanokristályokat (CNC) (vagy más néven nanokristályos cellulóz (NCC), cellulóz tűkristály (CW), cellulóz nanotűkristály (CNW)) elsősorban savas (H_2SO_4 , HCl) vagy enzimatis hidrolízissel állítják elő mikrokristályos, mikrofibrillált vagy nanofibrillált cellulózból. Alakjuk többnyire pálcika, tűkristály, illetve egyes esetekben mindhárom dimenzióban nanométeres tartományba eső, mintegy gömbszerű. A pálcika, illetve tűkristály alakú CNC nagy hossz-vastagság arányt mutat, ahol a

vastagság 3-5 nm, hosszúság pedig 50-500 nm. A cellulóz nanokristály ~100%-ban cellulózból áll, magas kristályossággal (54-88%) rendelkezik, és nagy arányban (68-94%) tartalmaz I β kristályfrakciókat. A CNC négyzetes keresztmetszetű és leginkább az elemi fibrilla kristályos részeihez hasonló. A cellulóz nanokristályok a jellegzetes tűkristály megjelenés mellett gömbszerű alakot is ölthetnek.

A cellulóz nanokristályokat papírgyártási adalékanyagként, papír és karton felületi bevonó, filmképző anyagként, továbbá piezoelektromos érzékelő és baktérium táptalaj létrehozásához használhatjuk fel. A cellulóz nanokristályból létrehozott film, bevonóanyag nagy szilárdságú és keménységű, jó a kopásállósága. Az elmúlt években számos filmképzési eljárást dolgoztak elektromos térben, mágneses térben és konvektív önredeződéssel. A film jellemző tulajdonságaiban elsődleges szempont volt a cellulóz nanokristályok rendezett megjelenése. Az eljárásokhoz azonban hatalmas mennyiségű energiát (elektromos és mágneses) használtak fel, amelyek nem minden esetben voltak célravezetőek. A disszertációban az irányított tulajdonságú filmképzés optimalizálása a váltakozó áram frekvenciája és amplitúdója alapján került meghatározásra, amely eljárás kifejlesztése, optimalizálása jelentős javulást eredményezett az új termékben. A szimulációs eljárás (az algoritmizálás alapján) alapul veszi a kristály és egyéb biológiai sejtek, szerkezetek dimenzionális felépítését, ezen kristályszerkezetek lehetséges dielektromos tulajdonság halmazait, az őket körülvevő anyagi közeg kapcsolatai vonatkozásában, valamint a Clausius-Mossotti faktor képzetes és valós értékei alapján meghatározott tényezőket. Ezt követően kvantum-mechanikai elgondolások alapján kiszámoltam egy cellulóz nanokristály cellubióz szerkezetének a polarizálhatóságát, ami irányfüggő jelenség és összevethető a Clausius-Mossotti faktoral.

A cellulóz rostokból származó nanokristályok filmképzési eljárásainak a kidolgozása és a filmek piezoelektromos érzékelőként való alkalmazása és polarizációs modellezése terén viszonylag számottevő, új eredményeket sikerült létrehozni. Alapkutatás szintjén a cellulóz nanokristályok polarizációs modellezési eljárásnak a kidolgozását kell megemlítenem. E munkáink során létrehozott új, váltakozó áramú kristály rendezési módszerünk nagymértékben hozzájárul az irányított tulajdonságú cellulóz nanobevonatok átfogóbb megismeréséhez. Az elmúlt 6 év során cellulóz nanofibrillával és nanokristállal foglalkozó kutatómunkákban vettem részt.

E munkákat leíró publikációk jelentős nemzetközi figyelmet keltettek. Úgy vélem, hogy ez a biológiailag megújuló kristályos és fibrilláris anyag kedvező mechanikai tulajdonságainak és technológiai viselkedésének vizsgálatával hozzájárultunk a fa és bakteriális cellulóz hatékonyabb és szélesebb körű felhasználásához. Végezetül a cellulóz nanofibrillák és rostok foto- és termokémia hasznosításával kialakított napelem és spin átmenetes nanorészecskékkel kialakított mikroelektronikai termékek innovációi érdemelnek figyelmet. A környezeti fény, hő és rezgés állapot változásokból jelentős mennyiségű energia és információ gyűjthető, amelyre az innovatív cellulóz termékek egy lehetséges megoldást nyújthatnak. Az utóbbi évek fejlesztései hasznosíthatják az értekezésben leírt, valamint a megelőző tudományos munkáim tapasztalatait. Őszintén remélem, hogy a viszonylag széleskörű kutatási tevékenységeim és eredményeim elégséges alapot adnak az MTA doktora címének megpályázására.

A kutatások új tudományos eredményeinek összefoglalása; az értekezés tézisei

1. Bizonyítást nyert, hogy alacsony térerősségű váltakozó áramú elektromos térben, a konvektív nyíróerők által létrehozott ultravékony cellulóz nanokristályos filmek magas fokú rendezettséggel (a rendezettség mértéke 88%) rendelkeznek.
2. Bizonyítást nyert, hogy a cellulóz nanokristályok rendezettségi iránya függ a váltakozó áramú tér erősségétől és frekvenciájától, amelyeket, a Calusius Mossotti függvényben lehet meghatározni, melyben a nanokristályos cellulózt megnyújtott forgásellipszoid szerű dipolusmolekulaként kell modellezni.
3. Bizonyítást nyert, hogy az alacsony térerősségű, 2 kHz-es váltakozó áramú elektromos térben 800 V/cm, a negatív típusú dielektromos tulajdonságú cellulóz nanokristályok egyedülálló anizotrópikus, homogén, rendezett filmet alkotnak, amely kristályokat kémiai feltárással állítottunk elő rami rostokból.
4. Elsőként sikerült bizonyítanunk, hogy a cellulóz nanokristályoknak magas, $d_{25}=2.10\text{Å}/\text{V}$ piezoelektromos állandója van.
5. Bizonyítást nyert, hogy a rendezett cellulóz nanokristályokból felépülő film magas elektromechanikus kristály deformációt és nyúlást mutat, amely mechano-elektromos energia átalakításra képes.
6. Bizonyítást nyert, hogy a biodegradálhatóságuknak, a megújulhatóságuknak, az aszimmetrikus kristályszerkezetnek és elektromechanikus tulajdonságuknak köszönhetően a cellulóz nanokristályok és nanofibrillák alkalmasak mikro mennyiségű energia összegyűjtésére és átalakítására.
7. Bizonyítást nyert, hogy a nagy-teljesítményű ultrahang alkalmas nanofibrillák izolálására baktérium cellulóz szövetvényes hálózatából és alkalmas olyan önhordó jellegű vékony film előállítására, amely mérhető piezoelektromos tulajdonságokkal rendelkezik.

Az értekezés témaköreiből megjelent publikációk és tudományos prezentációk

Idegen nyelvű közlemények referált külföldi folyóiratokban:

- 1) Tsalagkas Dimitrios, Lagaňa Rastislav, Poljanšek Ida, Oven Primož, *Csoka Levente*, Fabrication of bacterial cellulose thin films self-assembled from sonochemically prepared nanofibrils and its characterization. *Ultrasonics Sonochemistry* 28: pp. 136-143. (2016), citation: 6.
- 2) *Csoka L*, Dudić D, Petronijević I, Rozsa C, Halasz K, Djoković V, Photo-induced changes and contact relaxation of the surface AC-conductivity of the paper prepared from poly(ethyleneimine)-TiO₂-anthocyanin modified cellulose fibers, *Cellulose* 22:(1) pp. 779-788. (2015)
- 3) Koutsianitis Dimitrios, Mitani Constantina, Giagli Kyriaki, Tsalagkas Dimitrios, Halász Katalin, Kolonics Ottó, Gallis Christos, *Csoka Levente*, Properties of ultrasound extracted bicomponent lignocellulose thin films, *Ultrasonics Sonochemistry* 23: pp. 148-155. (2015), citation: 4.
- 4) Nagy Veronika, Suleimanov Iurii, Molnar Gabor, Salmon Lionel, Bousseksou Azzedine, *Csoka Levente*, Cellulose - spin crossover particle composite papers with reverse printing performance: A proof of concept, *Journal of Material Chemistry C* 3: pp. 7897-7905. (2015) citation: 2.
- 5) *Csoka L*, Appel TR, Eitner A, Jirikowski G, Makovitzky J., Polarization optical-histochemical characterization and supramolecular structure of carbohydrate fibrils, *Acta Histochemica* 115:(1) pp. 22-31. (2013)
- 6) Katalin Halasz, *Levente Csoka*, Plasticized biodegradable poly(lactic acid) based composites containing cellulose in micro and nano size, *Journal of Engineering* 1:(1) pp. 1-9. (2013), citation 20.
- 7) *Csoka L*, Hoeger I, Rojas OJ, Peszlen I, Pawlak JJ, Peralta PN, Piezoelectric Effect of Cellulose Nanocrystals Thin Films, *ACS Macro Letters* 1: pp. 867-870. (2012), citation 33.

9) *Csoka L*, Hoeger I, Peralta P, Peszlen I, Rojas OJ, Dielectrophoresis of cellulose nanocrystals and alignment in ultrathin films by electric field-assisted shear assembly, *Journal of Colloid and Interface Science* 363:(1) pp. 206-212. (2011), citation: 29.

Idegen nyelvű könyvfejezet:

1) I.C. Hoeger, *L. Csoka*, O.J. Rojas, Assembly of CNC in Coatings for Mechanical, Piezoelectric and Biosensing Applications. In: Michael T Postek, Robert J Moon, Alan W Rudie, Michael A Bilodeau (ed.). *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. Atlanta: TAPPI Press, 2013. pp. 71-74. (ISBN:978-1-59510-224-9)

Külföldi nemzetközi konferencián elhangzott előadás, poszter vagy teljes terjedelmű publikáció, külföldi egyetemi előadás

Levente Csóka, Thomas R. Appel, Josef Makovitzky, Sensitive Histochemical Staining of Different Polysaccharide Complexes Associated with Amyloid fibrils. In: Bouke P C Hazenberg, Johan Bijzet (ed.) *From Misfolded Proteins to Well-Designed-Treatment: XIIIth International Symposium on Amyloidosis*. Groningen, Hollandia, 2012.05.06-2012.05.10. GUARD (Groningen Unit for Amyloidosis Research and Development), 2012. pp. 28-31.

1) *Csoka L*, Hoeger I, Rojas OJ, Cellulose nanocrystal dielectrophoresis and microfluidic systems, ACS Annual Conference, Los Angeles, CA, USA 241: p. 101-CELL. 1 p. (2011)

2) *L Csoka*, P Peralta, I Peszlen, I Hoeger, O Rojas, G Grozdits, Electric field oriented assembly of ultra thin film cellulose nanocrystals, 13th International Conference on Organized Molecular Films, Quebec City, Canada, July 18-21., (2010)

3) *L Csoka*, P. Peralta, I. Peszlen, I. Hoeger, O.J. Rojas, Ultra thin films of oriented cellulose nanocrystals by electric field-assisted convective assembly, Espoo, Finland, Tappi Press, 2010. 20 p. (International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry 2010)(ISBN:9781618390011)

Csóka Levente: Piezoelectric properties of cellulose nanocrystals. North Carolina State University, Institute of Forest Biomaterials, USA, 23. April. 2010.