

Régi polimerek ígéretes új alkalmazásai – Természetes polimerekkel végzett anyagtudományi kutatások

CSISZÁR Emília^{a,*} és FEKETE Erika^{a,b,**}

^aBudapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rkp. 3. 1111 Budapest, Magyarország

^bHUN-REN Természettudományi Kutatóközpont, Anyag és Környezetkémiai Intézet, Magyar tudósok körútja 2. 1117 Budapest, Magyarország

1. Bevezetés

A környezetszennyezés mérséklése és a fenntartható fejlődés előmozdítása szükségessé teszi a megújuló forrásból származó és/vagy lebomló biopolimerekből készült műanyag termékek felhasználását. A biopolimerek jelentős csoportját képezik a természetes polimerek, amelyek a bőségesen rendelkezésre álló és megújuló növényi és állati biomasszából nyerhetők ki. Legfontosabb képviselői a cellulóz és a keményítő, továbbá a kitin, az alginát és a lignin. Ipari felhasználásuk nagy múltra tekint vissza és jelentőségük elsősorban textil- és papíripari, továbbá élelmiszeripari alkalmazásokhoz kapcsolódik. Az utóbbi időben fokozatosan nő a szerepük az anyagtudományi kutatásokban, mivel felhasználásukkal új és kiváló tulajdonságú, biokompatibilis, biológiailag lebomló filmek és gélek állíthatók elő, amelyek alternatívát jelentenek például a csomagolástechnikában, a mezőgazdaságban, a szennyvíztisztításban és az egészségügyben való rövidtávú alkalmazásokra. Emellett jelentős figyelem összpontosul a természetes polimer-alapú nanoanyagokra (pl. nanocellulóz, nanokeményítő), melyekben egyedülálló módon ötvöződnék a természetes polimerek tulajdonságai a nanoméretű anyagok különleges jellegzetességeivel¹.

Az elmúlt évtizedben a felsorolt természetes polimerekből, valamint azok kombinált, továbbá nanocellulózzal erősített rendszereiből különböző termékeket, többek között vékony filmeket és géleket állítottunk elő azzal a céllal, hogy jellemezzük tulajdonságaikat és felderítsük speciális alkalmazásaikat a csomagolástechnikában és a szennyvíztisztításban. Jelen közleményben a természetes polimerekkel és nanoanyagaikkal végzett anyagtudományi kutatásaink legfontosabb eredményeit mutatjuk be.

2. Természetes polimerek

A biológiailag lebomló és megújuló természetes polimerek kiemelten fontos szerepet játszanak a fenntarthatósági törekvések előmozdításában és erősítésében, az ökológiai lábnyom csökkentésében és a fosszilis energiahordozóktól való függőség mérséklésében. A növényi biotermék legfontosabb komponense a cellulóz, amely a Földön a legnagyobb

menyiségben rendelkezésre álló megújuló szerves anyag. A fás növények anyagának 40-50%-a, a hányszrostok (len, kender) 60-85%-a és a pamut több mint 90%-a cellulóz. Kémiai szerkezetét tekintve β -D-glükopiranoz egységekből felépülő lineáris poliszacharid. A cellulóz molekulák intra- és intermolekuláris hidrogén-kötések kialakulása révén fibrillás szerkezetet hoznak létre, melyben a makromolekulák irányultsága parallel. A nagy tengelyirányú merevséggel rendelkező fibrillák hosszútávú szerveződése kristályos szerkezetet eredményez; a kristályosság nem teljes, cellulózforrástól függően 50-90%. Kémiai alapanyagként kb. 150 éve használják a cellulózt, empirikus felhasználásának bizonyítékai pedig több ezer évre nyúlnak vissza.

Jelenleg a cellulózkémiai kutatások főként a *nanocellulózokra* koncentrálnak, melyeknek legalább egy dimenziója a nanométeres tartományban van². A nanocellulókat előállításuk alapján három csoportba soroljuk: 1) A nanofibrillált cellulózt (NFC) facellulózból állítják elő erős nyíró hatást kifejtő kezeléssel, nagynyomású homogenizátorban; a nanoszálak átmérője 5-60 nm, hossza pedig néhány mikrométer. 2) A nanokristályos cellulóz (CNC) előállítása a cellulóz amorf részének savas hidrolízisével történik; a leggyakrabban alkalmazott kénsavas hidrolízis során negatív töltésű szulfát-észter-csoportok ($-\text{OSO}_3^-$) alakulnak ki a nanorészecskék felületén és ennek köszönhetően a cellulóz nanokristályok vizes szuszpenziója stabil; a nanokristályok pálcika alakúak, átmérőjük 5-20 nm, hosszuk pedig néhány száz nanométer. 3) A bakteriális nanocellulózt (BC) baktériumok szintetizálják kis molekulatömegű cukrokból, illetve alkohollokból; a szálak átmérője jellemzően 20-100 nm között van, hossza pedig néhány mikrométer. A nanocellulózok – önmagukban alkalmazva, vagy teljesítménynövelési céllal nanotöltőanyagként más biopolimerekkel együtt – új és kiváló tulajdonságú termékeket eredményeznek változatos felhasználásokra. Kutatásaink során a nanocellulózok előállítására, módosítására és felhasználására koncentráltunk.

A *keményítő* a növények (főként gabonafélék és gumósok) raktározott tápanyaga. Két fő összetevője az amilóz (20-30%) és az amilopektin (70-80%)³. Az amilóz lineáris polimer, melyben a glükóz monomer egységek α -D-(1 $\rightarrow$ 4) glikozidos kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. Az amilopektinben – az

* Tel.: 06 1 463 1423; e-mail: csiszar.emilia@vbk.bme.hu

** Tel.: 06 1 463 4335; e-mail: bodine.fekete.erika@vbk.bme.hu

említett kötések mellett – α -D-(1 $\rightarrow$ 6) kötések is vannak és ezáltal a molekula elágazásokat tartalmaz. A keményítő finom szemcsék formájában kinyerhető a növényből és elsősorban az élelmiszer-, papír- és gyógyszeriparban kerül felhasználásra. Anyagtudományi alkalmazása során lágyító-szerrel bontják meg a makromolekulák közötti hidrogén-kötések révén kialakuló stabil szerkezetet. Az így kapott anyagot termoplasztikus keményítőnek (TPS) nevezzük.

A TPS-alapú anyagokat elsősorban a csomagolásban lehet alkalmazni a hagyományos műanyagok helyettesítésére. A termoplasztikus keményítőt – gyenge mechanikai tulajdonságai, átkristályosodásra való hajlama, alacsony hőállósága, vízerzékenysége és gyenge vízzáró képessége miatt – szükséges más polimerekkel (keverékek) vagy töltőanyagokkal (kompozitok) kombinálni. A TPS kompozitok előállításához szerves és szervetlen töltőanyagokat egyaránt alkalmaznak. Leggyakrabban használt szerves töltőanyagok a faliszt (faőrlemény), a különböző cellulózrostok, a lignin és a nanocellulózok. A szervetlen töltőanyagok közé tartoznak a különböző rétegszilikátok, a kalcium-karbonát, valamint a talkum^{4,5}. A szervetlen és szerves töltőanyagok TPS kompozitokra gyakorolt hatásának összehasonlítása bonyolult, mivel a TPS kompozitok tulajdonságait nemcsak a töltőanyagok egyedi jellemzői és a polimer/töltőanyag közötti kölcsönhatás határozza meg, hanem a keményítő mátrix típusa és a felhasznált lágyító-szer fajtája és mennyisége is.

A *kitin* a második legnagyobb mennyiségben előforduló természetes polimer, amely gombákban, valamint kagylókban, rákokban és kitinvázis rovarok burkában fordul elő nagy mennyiségben, a sejtfalet erősítő vázanyagaként⁶. Kinyerése intenzív kémiai kezelések sorozatát igényli. Kémiai összetételét tekintve a kitin β -(1-4)-N-acetil-2-amino-2-deoxi-D-glükóz. A kitin deacetilezésével nyerhető a kitozán, amely kémiaiilag β -(1-4)-2-amino-2-deoxi-D-glükóz. A deacetilezés sohasem teljes, ezért a kitozán egy kopolimer, amely amino és N-acetil-amino csoportokat is tartalmaz. A kitin oldhatatlan, a kitozán viszont – a szabad amino csoportoknak köszönhetően – híg savakban oldható. Az acetilezettség mértéke nemcsak az oldhatóságot, hanem a biológia lebonthatóságot és a reaktivitást is meghatározza. Biokompatibilitása, biodegradálhatósága és antibakteriális tulajdonsága miatt a kitozán az egyik legértékesebb természetes polimer.

Az *alginátok* anionos polimerek, amelyek a barna algák szárazanyag-tartalmának kb. 40%-át adják. Az alginátok β -D-mannuronsav (M) és α -L-guluronsav (G) egységekből épülnek fel, amelyek 1-4 glikozidos kötással kapcsolódnak egymáshoz, blokk (GGGMMM) vagy alternáló (GMGMGM) szerkezetet létrehozva. A tulajdonságokat a monomerek aránya és beépülésük sorrendje, valamint a molekulatömeg befolyásolja. Több G egység esetén a pszeudoplasztikus tulajdonságok dominálnak, míg a főként M egységekből álló makromolekula esetén a viszkózus jelleg figyelhető meg. Forrástól függően a molekulatömeg 32 és 400 kDa között van, amely jelentősen befolyásolja a viszkozitást és a gélképződést. A viszkozitást a pH is befolyásolja: a viszkozitás nő

a pH csökkenésével és 3-3,5-ös pH érték körül maximumot ér el a karboxil-csoportok protonálódását követő hidrogén-kötések kialakulása miatt. Korábban főként az élelmiszeripar használta fel az alginátokat, mint zselésítő- és bevonószert. Jelenleg elsősorban az orvosi alkalmazásokhoz (sebkötözés és hatóanyagleadás) kapcsolódó, valamint az élelmiszerek romlását késleltető kísérletek a leggyakoribbak⁷.

A *lignin* a fás növények szerkezeti polimerje, melynek részaránya fafajtától függően körülbelül 30%. A lignin hozzájárul a fa kiváló mechanikai tulajdonságaihoz és felelős a vízállóságért és mikrobiológiai ellenállóképességért⁸. A lignin egy háromdimenziós, amorf, összetett polimer, amely fenil-propán egységekből (monolignolok) épül fel. A lignin fragmentumok szerkezetét és tulajdonságait az alkalmazott feltárási technológia határozza meg. A szulfitos feltárással keletkező lignoszulfonátok például metoxi-, hidroxil-, savas és aromás csoportokat tartalmaznak. A cellulózgyártás során évente kb. 70 Mt lignin melléktermék keletkezik, amelynek csak kis hányada (kb. 5%-a) hasznosul. Az iparban felhasznált lignin több mint 70%-át a lignoszulfonátok teszik ki. Számos kutatás foglalkozik a lignin lehetséges felhasználási területeinek bővítésével és magas hozzáadott értékű lignin tartalmú termékek előállításával.

A természetes polimereket – a sejtfa merev és komplex szerkezete miatt – intenzív és költséges kémiai kezelések sorozatával nyerik ki a biomasszából. A természetes polimerekből készült és csomagolásra ajánlott filmeknek jellemzően gyengébbek a mechanikai tulajdonságai, mint a szintetikus polimerekből készülteknek. Gyakran különleges feldolgozási körülményeket igényelnek, mivel érzékenyek lehetnek a hőmérsékletre és a páratartalomra, ami befolyásolja stabilitásukat és gyakorlati alkalmazhatóságukat. A kutatások jelentős része a felsorolt kedvezőtlen tulajdonságok javítását, a kinyerési és tisztítási folyamatok egyszerűsítését, valamint a felhasználási területek bővítését célozza.

Az utóbbi években egyre inkább előtérbe kerülnek a természetes polimerekből előállítható 3D szerkezettel rendelkező *biogélek*, melyek közül a poliszacharid gélek nagy jelentőséggel bírnak⁹. A polimer oldatból változatos módszerekkel (kicsapás – hő vagy pH változás hatására, kifagyasztás, térhálósítás kémiai vagy fizikai módszerekkel) először hidrogéleket állítanak elő, majd a hidrogélekből különböző szárítási módszerekkel xero-, aero- és kriogélek nyerhetők. A hidrogélek nagy mennyiségű vizet tartanak meg pórusaikban, lágyak és könnyen alakíthatók. Hatékonyan felhasználhatók többek között az egészségügyben, a mezőgazdaságban és a víztisztításban. A szárítás után nyert – változatos pórusméretű, nagy fajlagos felületű és megfelelő kémiai szerkezetű – gélek szelektív gázszorpcióra képesek és alkalmasak szabályozott hatóanyagleadó rendszerek létrehozására. A biogélek biokompatibilisek, biodegradálhatók, olcsók és könnyen előállíthatók, ugyanakkor mechanikai tulajdonságaik, instabil duzzadásképeségük, valamint regenerálhatóságuk javításra szorul.

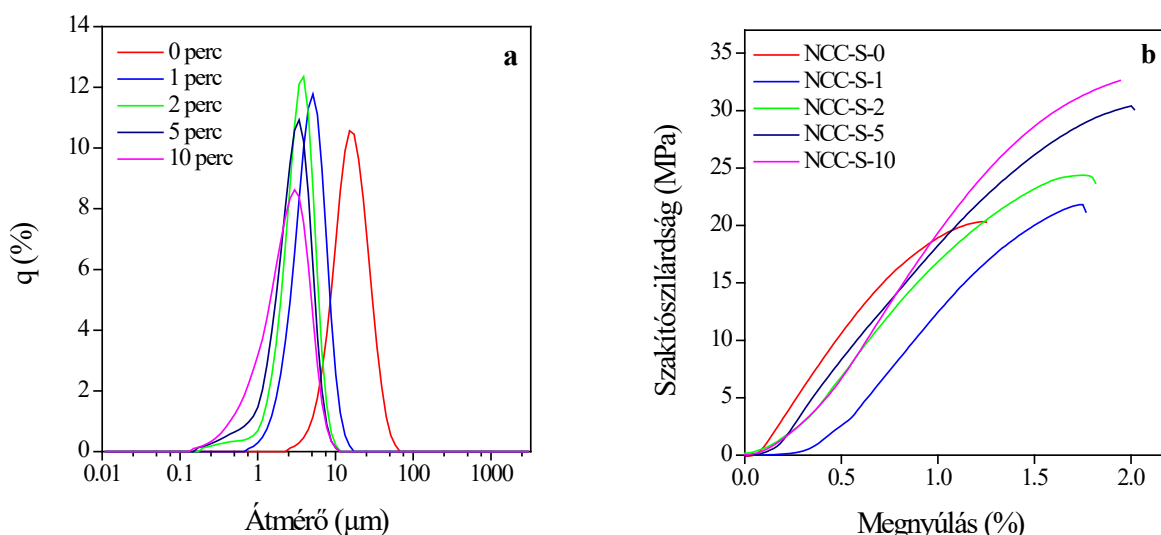
3. Természetes polimerek anyagtudományi felhasználása

3.1. Nanokristályos cellulóz: előállítás, jellemzés, alkalmazás

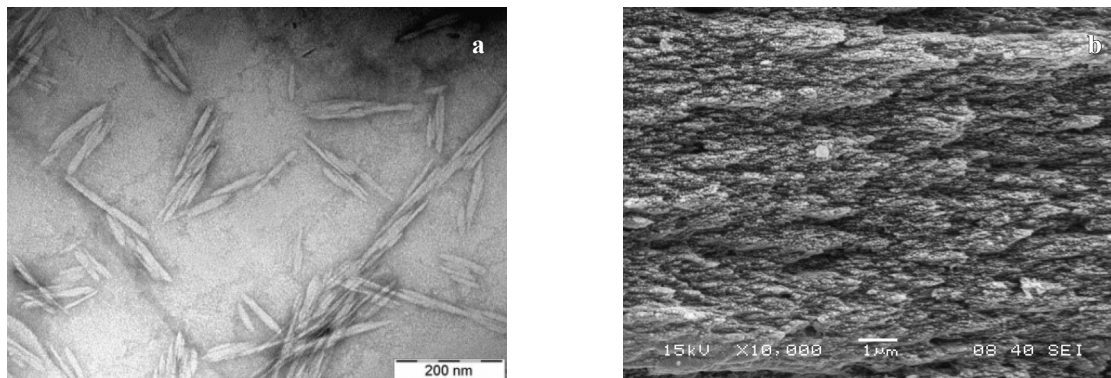
Kutatómunkánk során a cellulóz nanokristályokat kénsavas hidrolízissel nyertük ki különböző cellulózforrásokból (például fehérített pamut és len, nyers len), átlagosan 40%-os hozammal. Részletesen vizsgáltuk a fehérített pamutból kinyert CNC-k esetén a hidrolízis után alkalmazott kisfrekvenciás ultrahangos kezelés hatását a nanokristályok, a CNC vizes szuszpenziója, valamint a belőle öntött filmek tulajdonságaira¹⁰. Megállapítottuk, hogy a kavitációs buborékok szétrobbanása által keltett mikroáramlások segítik a nanokristályok szabaddá válását és jelentősen csökkentik a nanokristályok aggregátumainak lézerdiffrakciós részecskeméret analízissel meghatározott méretét (1.a ábra). Az eloszlásgörbék a CNC vizes szuszpenziójában mikrométerű aggregátumok jelenlétét jelzik, transzmissziós elektronmikroszkópiával azonban láthatóvá válnak az aggregátumokat alkotó nanoméretű, tűszerű részecskék (2.a ábra).

Az egyedi, pamutból nyert nanokristályok hossza $68,5 \pm 5$ nm, a rá merőleges mérete pedig 8 ± 0 nm. Len-CNC esetén a megfelelő értékek: $57,5 \pm 5$ nm és 6 ± 0 nm. A homogén, tejszerű vizes CNC szuszpenzió stabilitása a nanokristályok felületén kialakuló és negatív töltésű szulfát-észter csoportoknak köszönhető. A pamut- és len-CNC vizes szuszpenziójának zéta potenciálja negatív (kb. -35 mV). A nanokristályok kén-tartalma a cellulózforrástól függ: a len-CNC felületén kialakuló szulfát-észter csoportok mennyisége kisebb (0,52%), mint a pamut-CNC-n (0,62%). Ez magyarázhatja a len-CNC részecskék nagyobb aggregációs hajlamát a vizes szuszpenzióban.

A cellulóz nanokristályokból kiváló szakítószilárdságú, merev és átlátszó filmek készíthetők öntéssel és szárítással. A CNC filmek szerkezetére jellemző a nanokristályok irányított rendeződése (2.b ábra). Az ultrahangozott és ezáltal kevésbé aggregálódott CNC-t tartalmazó szuszpenziókból előállított filmeknek jobbak a mechanikai (1.b ábra) és optikai (fényáteresztés, homályosság) tulajdonságai. Az ultrahang tehát végső soron a termék tulajdonságainak a módosulását eredményezi.



1. Ábra. Fehérített pamutból kénsavas hidrolízissel kinyert CNC-szuszenziók ultrahangos kezelése (20 kHz; 60% amplitúdó). Az ultrahangos kezelés időtartamának (0-10 perc) hatása (a) a részecskeméret eloszlásra; (b) a CNC-szuszenziókból készült filmek szakítószilárdságára



2. Ábra. (a) Pamut-CNC-k TEM felvétele (M: 40000×); (b) Fehérített len-CNC szuszpenzióból öntéssel készített film tört felületének SEM felvétele

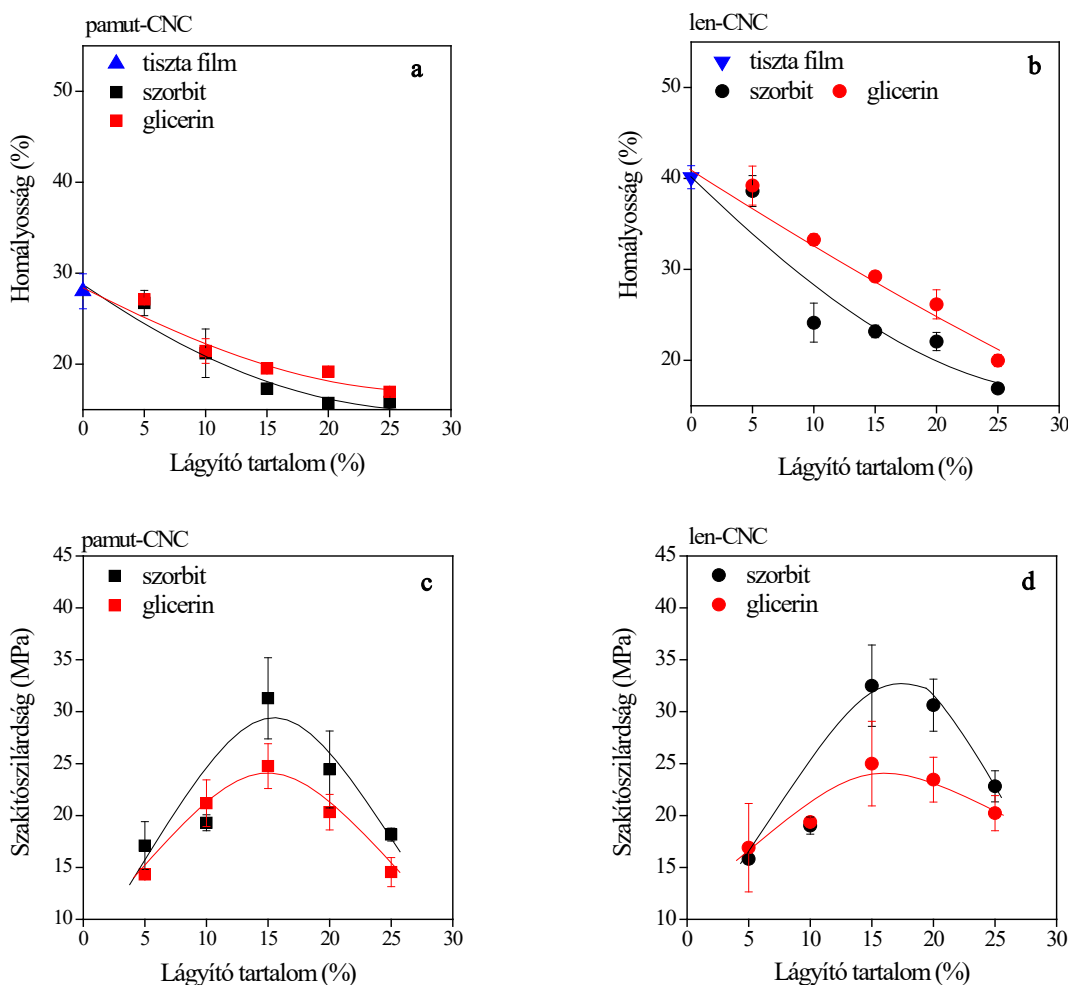
3.2. Nanokristályos cellulóz filmek: a lágyító és keresztlinkelő ágens hatása

A nanokristályos cellulóz vizes szuszpenziójából öntött vékony, átlátszó filmek tulajdonságait vizsgálva megállapítottuk, hogy a filmtulajdonságokat befolyásolja a cellulózforrás (pamut, len), a hozzáadott lágyító minősége (glicerín, szorbit) és koncentrációja, valamint a keresztlinkelő ágens minősége (amino-aldehid gyanta, citromsav) és koncentrációja. A cellulózforrás nemcsak a hozamot, a nanokristályok méretét és aggregációs hajlamát befolyásolja, hanem a CNC filmek morfológiáját, homályosságát és UV abszorpcióját is.

A pamut-CNC filmek kristályossága (röntgendiffrakció alapján számolva) nagyobb (91-94 %), mint a len-CNC filmeké (87-90 %). A len-CNC-ben UV spektroszkópiával lignin nyomokat is detektáltunk, amelyek a len ún. 'szerkezeti lignin' tartalmára utalnak. A len-CNC-k fokozott aggregációs hajlama meghatározza a szuszpenzió és az abból öntött film tulajdonságait is. Erre vezethető vissza, hogy a len-CNC filmek porozitása nagyobb, sűrűsége pedig kisebb, mint a pamut-CNC filmeké.

A CNC filmek merevek és törékenyek. A filmek rugalmasságának és kezelhetőségének javítását lágyítók hozzáadásával érik el, amelyek leggyakrabban poli-hidroxi vegyületek (pl. glicerín, szorbit)¹¹. Megállapítottuk, hogy a lágyító segíti a CNC aggregátumok egyedi nanokristályokká bontását és ezáltal csökkenti a filmek homályosságát. A lágyítótartalmat 0%-ról (háromszög jelölés, 3.a,b ábra) 25%-ra emelve a pamut-CNC filmek esetén kb. 27%-ról 17%-ra, len-CNC filmek esetén pedig kb. 40%-ról 20%-ra csökkent a homályosság¹².

A CNC filmek maximális szakítószilárdsága 15% lágyító adagolásával érhető el és értékét a lágyító típusa befolyásolja. 15% szorbit koncentrációnál kb. 33 MPa szakítószilárdságot mértünk, glicerín esetén az érték kisebb, kb. 24 MPa (3.c,d ábra). A szakadási nyúlás enyhén növekszik a lágyító mennyiségének növelésével (kb. 0,7%-ról 1,7%-ra). A cellulózforrásnak nincs jelentős hatása a CNC filmek mechanikai tulajdonságaira, de befolyásolja a filmtulajdonságokat magas hőmérsékletű hőkezelés esetén¹³. A glicerinnel lágyított len-CNC film ugyanis sokkal jelentősebben sárgul és romlik az átlátszósága, mint a pamut-CNC film.

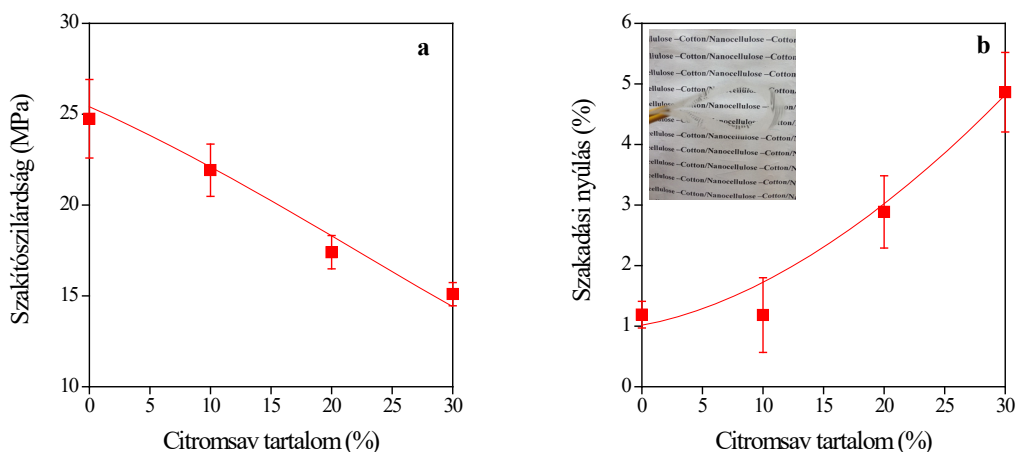


3. Ábra. A lágyító típusának és koncentrációjának hatása a pamut-CNC (a,c) és len-CNC (b,d) filmek homályosságára és szakítószilárdságára

A CNC filmek belső pórusai és külső felülete kb. 4% vízgőz abszorbeálására képes. A filmek vízzel jól nedvesednek, folyékony vízbe helyezve pedig delaminálódnak, vagyis nanokristályokra esnek szét. A filmek vízzel szembeni ellenállóképessége keresztkötő ágensek (pl. aminoaldehyd gyanta, citromsav) hatására jelentősen javítható. Aminoaldehyd gyanta a belső felületekre lerakódva csökkenti a porozitást és már kis koncentrációban (2,5-5%) is jelentősen gátolja a vízgőzszorpciót¹⁴. Nagyobb gyantakonzentrációnál (10-20%) a belső felület jelentősen csökken. A hozzáférhető cellulóz molekulák a nanokristályok felületén keresztkötési reakcióban vesznek részt, a vízmolekulák hozzáférhetősége a cellulózhoz gátoltá válik és ezáltal a folyékony víznek el-

lenálló filmszerkezet alakul ki. A keresztkötés növeli a szakítószilárdságot és csökkenti a szakadási nyúlást. 50%-os gyantakonzentrációnál a gyanta mátrix-tulajdonságai erőteljesen érvényesülnek: merev és rugalmatlan, de nagy szilárdsággal jellemezhető kompozitok nyerhetők.

Citromsav keresztkötő ágenssel is – 20% koncentrációban és legalább 120 °C-on végzett 10 perces hőkezelést követően – a folyékony víznek ellenálló CNC filmek állíthatók elő. Hőkezelés nélkül a citromsav lágyítóként működik: rugalmas és könnyen kezelhető, de gyengébb szakítószilárdságú filmeket eredményez (4. ábra), továbbá fokozza a filmek és a víz közötti kölcsönhatást¹⁵.



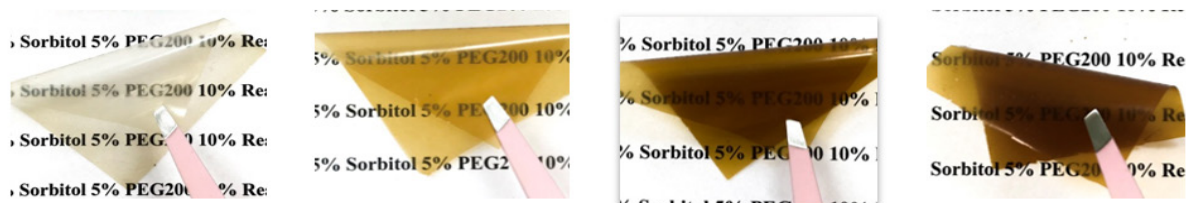
4. Ábra. A nem hőkezelt pamut-CNC filmek (15% glicerín) (a) szakítószilárdsága és (b) szakadási nyúlása a citromsav koncentráció függvényében. Beékelt kép: 30% citromsavval készített film fotója

3.3. Nanokristályos cellulóz-lignin filmek

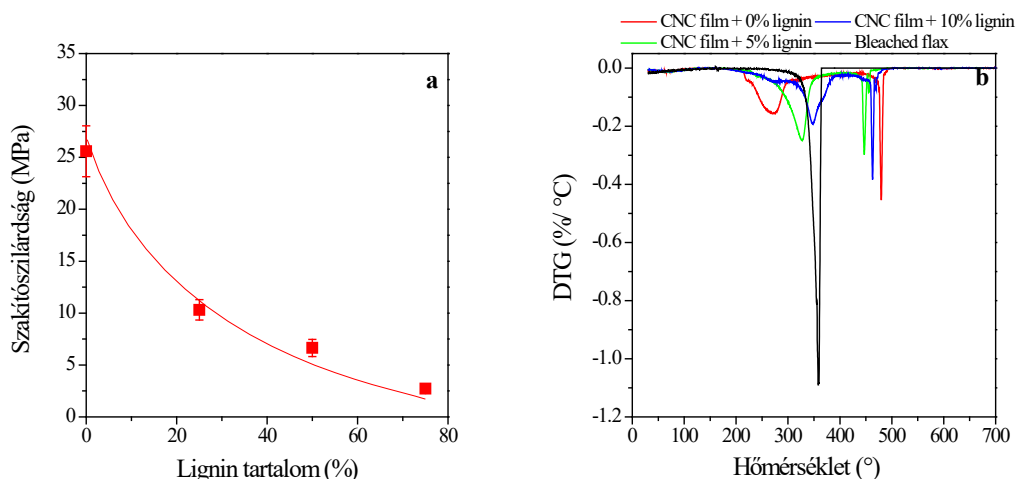
A cellulóz és lignin tartalmú anyagok fejlesztésére jelentős kutatási potenciál összpontosul, mivel a növényi biomassa e két meghatározó polimer komponensének felhasználása erősíti a környezettudatosságot és egyben kiváló példa a körkörös gazdasági modell alapelveinek alkalmazására. A cellulóz és a lignin azonban eredeti formájukban nem ömleszthetők vagy oldhatók fel, ami jelentősen korlátozza felhasználásukat. Ezért kutatómunkánkban len-CNC szuszpenzióval és kereskedelmi forgalomban kapható lignin-szulfonáttal dolgoztunk, amely a szulfitos feltárás vízzel oldható mellékterméke¹⁶.

CNC-lignin kompozitokat állítottunk elő filmöntéssel, a lignin koncentrációt széles tartományban (0-75%) változtatva. Rugalmas és nedvességnek ellenálló rendszerek

csak megfelelő lágyítószer és keresztkötő alkalmazásával nyerhetők. A CNC hatékony lágyítója a szorbit, míg a lignin lágyítására a poli(etilén-glikol) (PEG) alkalmas. A PEG lágyító hatása azonban jelentősen függ a molekulatömegétől. A CNC-lignin filmek alakíthatósága a 200 g/mol átlagos molekulatömegű PEG esetében volt a legjobb. A cellulóz térhálósítására kifejlesztett amino-aldehyd típusú térhálósító szintén kedvezően hatott a CNC-lignin filmek deformálhatóságára (5. ábra). A lignin-tartalom növelésével nő a filmek szakadási nyúlása, tehát a lignin hozzáadása csökkenti a CNC filmek ridegségét. A szakítószilárdság azonban csökken (6.a ábra), mivel a gyanta, a PEG200 és a lignin között kialakuló kölcsönhatások fokozzák a teherbíró nanocellulóz részecskék aggregációját. A szakítószilárdság azonban még 75% lignin tartalom esetén is megfelelő csomagolóanyagként való felhasználásra.



5. Ábra. Növekvő lignin koncentrációval (0, 25, 50, 75%) készült len-CNC-lignin filmek fotói. További összetevők: 5% szorbit, 5% PEG200 és 10% amino-aldehyd gyanta



6. Ábra. A lignin-koncentráció hatása a len-CNC-lignin filmek (a) szakítószilárdságára és (b) termikus stabilitására. További összetevők: 5% szorbit, 5% PEG200, 10% amino-aldehid gyanta

Az 5% szorbitot és 5% PEG200 lágyítószer, valamint 10% térhálósítót tartalmazó filmek a hőstabilitás, az UV-védelem és az oxigénáteresztő képesség tekintetében versenyképesek a hagyományos csomagolóanyagokkal. A lignin nélküli CNC-fólia tömegvesztesége 200 °C felett kezdődik, 10%-os lignintartalom esetén pedig 300 °C felett (6.b ábra). A lignin hatékony UV-abszorber is, mivel a 10% lignint tartalmazó kompozitok esetén 4-5 nagyságrenddel kisebb az áttersztett UV fotonok száma a lignin nélküli CNC-fóliákhoz viszonyítva. Emellett a CNC hatékony oxigéngátat biztosít a lignin tartalmú filmekben. Az OTR a 1,9-3,3 cm³/m²/nap tartományban van, ami figyelemre méltó a szintetikus, hőre lágyuló műanyagokkal összehasonlítva.

3.4. Töltő vagy erősítő anyagot tartalmazó TPS kompozitok – Szerves töltőanyag

A szerves töltőanyagok közül különböző anizotrópiájú falisztek, lenrost, és anizotróp kitozán por felhasználásával készítettünk kompozitokat¹⁷⁻¹⁹. Továbbá pamutból és lenből nyert CNC-t alkalmaztunk a TPS-ből készített filmek tulajdonságainak javítását célozva, glicerín vagy szorbit lágyítószerrel^{20,21}.

A TPS-CNC filmek átlátszók (7. ábra) és rugalmasak. Függetlenül a lágyítószer típusától és mennyiségétől, a len-CNC magas aggregációs hajlama kismértékben növeli a filmek homályosságát, mivel – különösen nagyobb CNC koncentrációnál – az aggregálódott nanorészecskék jobban szórják a fényt (8.a ábra). A nanokristályok erősítő hatása kis koncentrációban (0-5%) jelentős, nagyobb koncentrációknál azonban a görbék telítésbe hajlanak (8.b ábra). A CNC aggregációja miatt az egyedi nanorészecskék szilárdságnövelő hatása nem érvényesül a kompozitban^{20,21}.

A kompozitok szilárdsága 1 hónapos tárolás után minimumot ért el, ami a légkörből történő vízfelvétel és a keményítő retrogradációja közötti hatások eredője. A szilárdságot a víz lágyító hatása csökkentette, a keményítő retrogradációja viszont növelte. A lenből és pamutból származó CNC-t tartalmazó kompozitok tulajdonságait összehasonlítva

megállapítottuk, hogy azok jelentősen eltérhetnek egymástól. A CNC tulajdonságainak ismerete tehát elengedhetetlen a polimer/CNC kompozitok tulajdonságainak és a tulajdonságok összetétel-függésének magyarázatához.

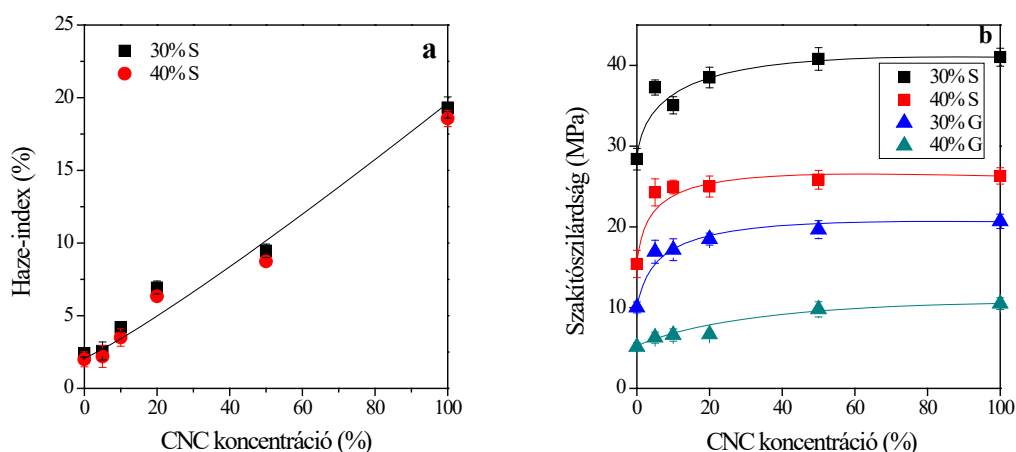


7. Ábra. TPS-CNC (pamut) átlátszó filmek. (a) 20% CNC és 40% glicerín; (b) 50% CNC és 40% szorbit

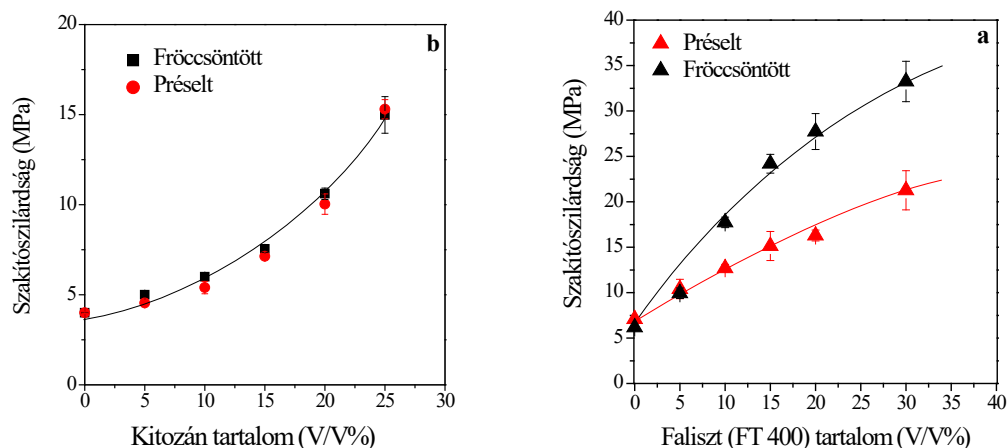
A különböző anizotrópiájú szerves töltőanyag tartalmú TPS kompozitok tanulmányozása alapján megállapítottuk, hogy a falisztek és a lenrost jelentősen megnövelték a TPS merevségét és szilárdságát (9.a ábra). A töltőanyag részecskék anizotrópiájának erősítő hatása a fröccsöntött mintáknál nagyobb mértékű volt, mint a belsőkeverőben készült, préselt kompozitokban. Az anizotróp kitozán is javította a TPS mechanikai jellemzőit (9.b ábra), de kisebb hatékonysággal, továbbá a fröccsöntéssel és belső keverőben előállított minták tulajdonságai alig különböztek. Mindegyik töltőanyag csökkentette a TPS vízfelvételét (10.a ábra) és zsugorodását (10.b ábra). A kitozánnak jelentős antifungális hatása is van.

3.5. Töltő vagy erősítő anyagot tartalmazó TPS kompozitok – Szervetlen töltőanyag

A szervetlen töltőanyagok előnye a szerves töltőanyagokkal szemben, hogy jóval kevesebb vizet tudnak megkötöni. Az elmúlt években többféle szervetlen töltőanyag felhasználásával készítettünk TPS nano- és mikrokompozitokat. A gyakran alkalmazott nátrium-montmorillonit (NaMMT) mellett egy másik rétegszilikátot, a Laponitot (Lap) is felhasználtuk^{22,23}.



8. Ábra. TPS-CNC (len) filmek (a) homályossága és (b) szakítószilárdsága a CNC tartalom, valamint a lágyító minősége (G: glicerín, S: szorbit) és koncentrációja (30 és 40%) függvényében



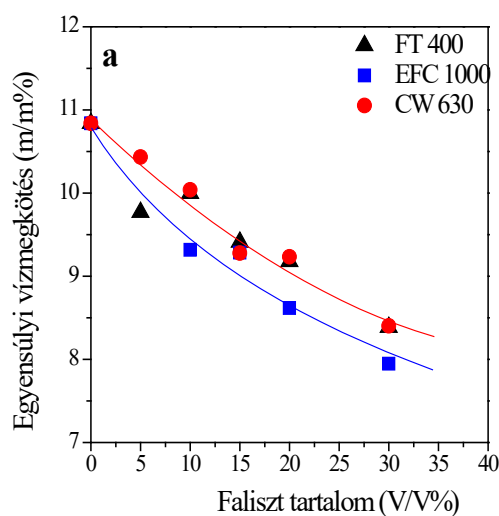
9. Ábra. A fröccsöntéssel és préssel készült (a) faliszt és (b) kitozán tartalmú TPS kompozitok szakítószilárdsága

Készítettünk filmöntéssel és gyúrókamrában történő homogenizálással, valamint préssel is filmeket. Mindkét rétegszilikát javította a TPS szilárdságát és merevségét már 6-10% töltőanyag tartalomnál. Emellett csökkent a vízgőzáteresztőképesség és vízmegkötés. A rétegszilikátok akkor hatékonyak, ha a töltőanyag rétegekre bomlik, azaz exfoliálódik. Az exfoliáció mértékét a komponensek (TPS, lágyítószer, rétegszilikát) közötti kölcsönhatás határozza meg. Az NaMMT tartalmú TPS kompozitokban a töltőanyag exfoliációja kismértékű, inkább csak a rétegszilikát rétegek közötti távolság növekedése volt megfigyelhető. Ezzel szemben a Laponit nagyobb mértékben exfoliálódott a TPS-ben, és ennek megfelelően nagyobb mértékben javította a termoplasztikus keményítő tulajdonságait.

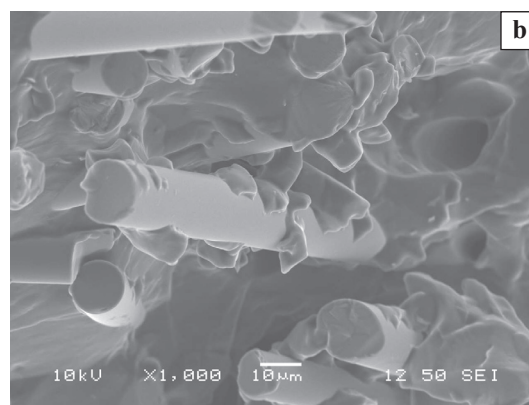
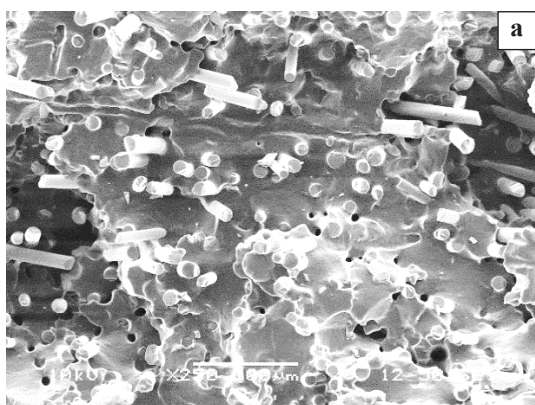
TPS mikrokompozitokat CaCO_3 és bazalt szál felhasználásával készítettünk²⁴. A töltőanyagok erősítő, valamint zsugorodás csökkentő hatását ezeknél a kompozitoknál is megfigyeltük, és a várakozásnak megfelelően az orientációra képes anizotróp bazalt szál (11.a ábra) esetében mértük

a nagyobb hatást. Meglepő volt, hogy bár a bazalt szál nagyobb alakíthatósággal rendelkezik, mint a falisztek, mégsem sikerült jobb mechanikai tulajdonságokkal jellemezhető TPS kompozitokat előállítani vele. A polimer/töltőanyag kölcsönhatások elemzése megmutatta, hogy ennek oka a bazalt szál gyengébb kölcsönhatása a TPS mátrix-szal, aminek eredménye, hogy a szakítóvizsgálatok során megfigyelhető a bazalt szál kihúzódnása is a polimerből és a szál törése is (11.b ábra).

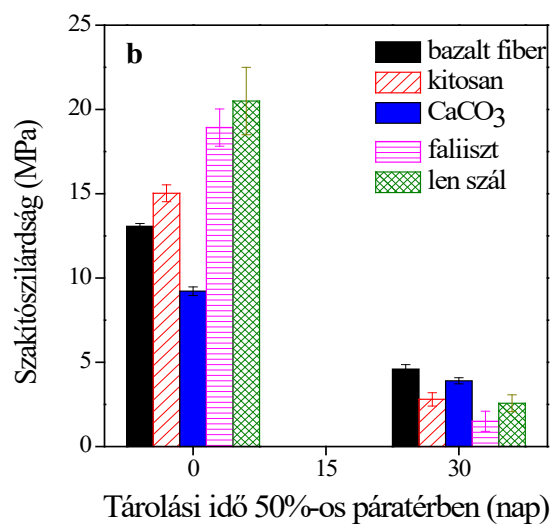
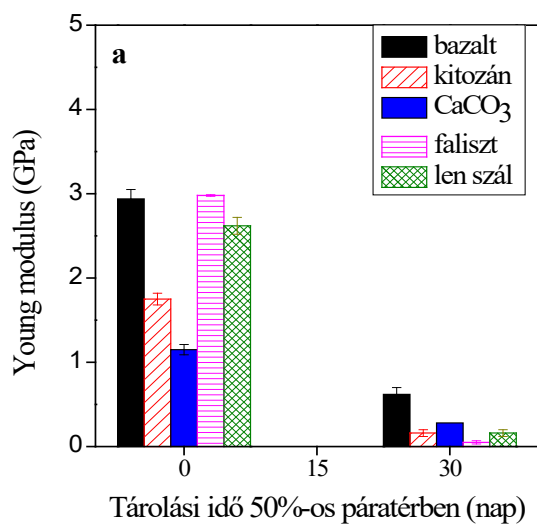
Összehasonlítottuk különböző szerves és szervetlen töltőanyag tartalmú, azonos összetételű kompozitok modulusát és szakítószilárdságát szárazon és 30 napos 50%-os páratartalom mellett történő tárolás után. A 12. ábrán jól látható, hogy bár a szervetlen töltőanyagok erősítő hatása gyakran kevésbé hatékony, mint a szerves töltőanyagoké, de kisebb vízfelvételük miatt a nedves közegben történő tárolás hatására sokkal kevésbé romlik a TPS kompozit merevsége és szilárdsága.



10. Ábra. A szerves töltőanyagok hatása a TPS kompozit jellemzőire. (a) Különböző falisztek vízmegkötést csökkentő hatása; (b) A TPS zsugorodásának csökkenése a kitozán tartalom (0-25%) növekedésével



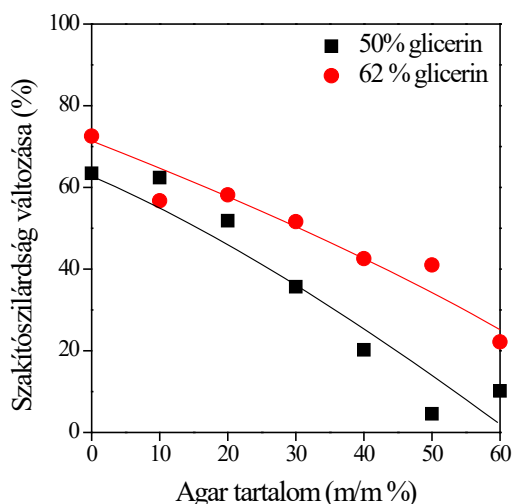
11. Ábra. (a) A bazalt szál orientációja a falnál a fröccsöntött TPS/bazalt kompozitban; (b) A bazalt szál törése és kihúzódása a TPS mátrixból a szakítás során, 25% szál tartalom esetén



12. Ábra. A különböző szerves és szervetlen töltőanyagot tartalmazó TPS kompozitok (a) modulusának és (b) szakítószilárdságának változása 50%-os páratérben történő tárolás hatására

3.6. TPS keverékek

A termoplasztikus keményítő tulajdonságait nemcsak töltőanyagokkal, hanem más polimerekkel való társítással is lehet javítani. Ebben az esetben polimer keveréket kapunk. Keverékeknél a komponensek összeférhetősége, elegyíthetősége döntő jelentőséggel bír. Polimer kompozitok esetében pedig a komponensek egyedi jellemzői (összetétel és szerkezet) mellett a polimer/töltőanyag határfelületi kölcsönhatásoktól függenek a tulajdonságok. Agarral, algináttal és politejsavval (PLA) társítottuk a termoplasztikus keményítőt^{25,26}. Jó összeférhetőségű, az agar esetében gyakorlatilag elegyíthető polimer keveréket kaptunk 50-60% glicerinnel tartalom esetében is. Mind az agar, mind az alginát növelte a TPS modulusát és szakítószilárdságát, javította a vízgőzáteresztést és jelentősen csökkentette a TPS retrogradációját²⁵. A 13. ábrán a TPS/agar keverékek relatív szakítószilárdság változása látszik az összetétel függvényében, 3 hónapos 50%-os páratérben történő tárolás után. Az agar tartalom növekedése csökkenti az átkristályosodást és ezáltal a szilárdság változását. A PLA - az agarral és az algináttal ellentétben - rossz összeférhetőséget mutatott a TPS-sel. A mechanikai tulajdonságok és a vízfelvétel is jelentősen változott a keverékek lágyítószer tartalmával²⁶.

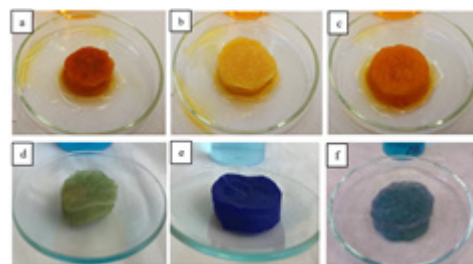


13. ábra. TPS/agar keverékek összetételének hatása a 3 hónapos tárolás során bekövetkező átkristályosodásra (retrogradációra)

3.7. Poliszacharid típusú gélek

A poliszacharidok közül a hidrofíli csoportokkal rendelkező kitozánból és algináttól viszonylag enyhe reakció körülmények között, olcsó térfoglaló szerek segítségével lehet előállítani hidrogéleket. Savas közegben a kitozán aminos csoportjai protonálódnak pozitív töltést kölcsönözve a polimernek. Az alginátban található karboxil csoportok semleges vagy lúgos közegben deprotonálódnak és a polimer negatív töltésű lesz. A kitozán vizes közegben citromsavval, az alginát pedig Ca^{2+} ionokkal könnyen térfoglalható. Az így módon térfoglaló gélek nem tartalmaznak egészségre ártalmas anyagokat, így széleskörűen felhasználhatók.

Kutatásunk során poliszacharid hidrogéleket, ezekből pedig xero- és kriogéleket állítottunk elő, majd vizsgáltuk a gélek szerkezetét és színezékmegkötő képességét (14. ábra). Megállapítottuk, hogy az alginát és a Ca^{2+} ionokkal térfoglaló vegyes gélek a pozitív töltéssel rendelkező színezékek oldatokból a színezék 80-95%-át képesek adszorbeálni. A kitozán gélek a negatív töltésű színezékek megkötésére alkalmasak, de a pH megfelelő beállítása nélkül kapacitásuk elmarad az alginát gélektől. 50-60% színezék megkötésére alkalmasak (15. ábra). Az alginát gélek esetében a xero-, krio- és hidrogélek színezékmegkötő képessége megegyezett, a kitozán gélek esetében azonban a hidrogélek valamivel kevesebb színezéket adszorbeáltak, mint a szárított gélek²⁷.



14. ábra. Kitozán (a,d), alginát (b,e) és alginát-kitozán (1:1) (c,f) gélek metilnarancs (felül) és metilénkék (alul) szorpciója 40 mg/l koncentrációjú színezékoldatban 50 óra után

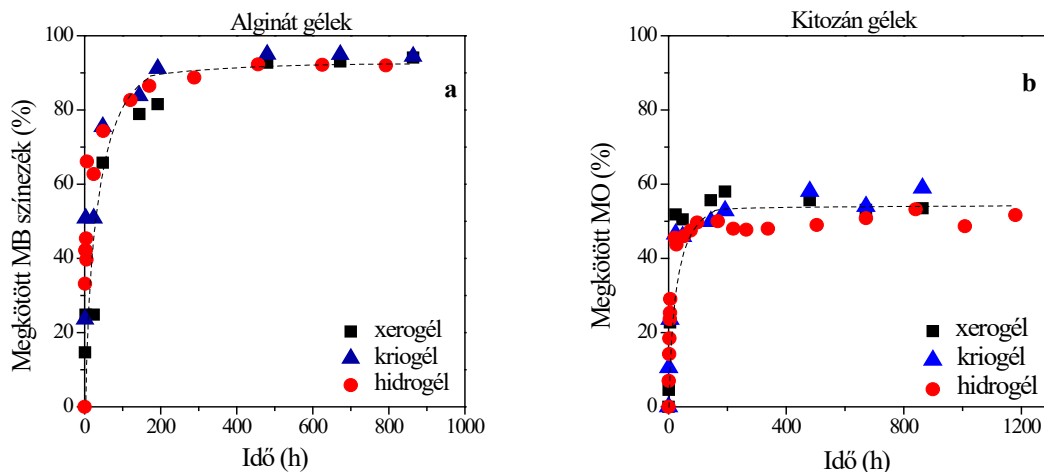
3.8. További kutatások természetes polimerekkel

- Új módszert dolgoztunk ki a bakteriális cellulóz kinyerésére. A cellulóz nanoszálakból rugalmas és kiváló mechanikai tulajdonságokkal bíró membránokat készítettünk, majd – a Miskolci Egyetem Kémiai Intézetével együttműködésben – bakteriális cellulóz alapú cink oxid-több falú szén nanocső (BC-ZnO-MWCNT) kompozitokat hoztunk létre. A membránok a víztisztításban kerülhetnek felhasználásra²⁸.
- A BME Szerves Kémia és Technológia Tanszékkal együttműködésben BC membránhoz – azok peroxidátos oxidációját követően – fémion komplexálására alkalmas EDTA kelátort rögzítettünk, etilén-diamin keresztkötő ágens alkalmazásával és anélkül. A megfelelő fémkomplexet CoCl_2 sóval alakítottuk ki. Vizsgáltuk a felületi Co^{2+} koncentráció, valamint keresztkötő ágens fehérje (rekombináns fenilalanin ammónia-liáz, PAL) felvételre gyakorolt hatását, valamint a membrán aktivitásának változását a fehérje tisztítás folyamata során (publikálás folyamatban).
- Új módszert dolgoztunk ki nanokeményítő részecskék előállítására. A szakirodalomban ismert, energia- és vegyszerigényes folyamat helyett golyósmalomban végzett őrlés, rövid idejű savas kezelés és kisfrekvenciás ultrahangos kezelés alkalmazásával (publikálás folyamatban).
- Nanokristályos cellulózt állítottunk elő hulladék pamut-textíliákból. Kidolgoztuk a hulladék textílek színezék és egyéb idegenanyag tartalmának hatékony eltávolítását. Bizonyítottuk, hogy a cellulóz alapú textíliák az

életciklus végén cellulózforrásként szolgálhatnak magas hozzáadott értékű termékek előállítására (publikálás folyamatban).

- Kitozán és alginát géleket nanocellulózokkal módosítottunk, hogy orvosi biológiai felhasználásra is megfelelő kompozit géleket állítsunk elő. Nanocellulózok (BC,

CNF) hozzáadásával sikerült a gélek duzzadását és mechanikai tulajdonságait jelentősen megnövelni, ami lehetővé teszi a kompozit gélek potenciális sebkötöző anyagként, sejtregenerációt elősegítő vázanyagként és szabályozott hatóanyagleadó rendszerként való alkalmazását (publikálás folyamatban).



15. Ábra. (a) Alginát gélek metilénkék (MB) és (b) kitozán gélek metilnarancs (MO) színezék megkötése.

4. Összefoglalás

A szintetikus műanyagok közel 40%-át a csomagolóipar használja fel. A csomagolások jelentős és egyre növekvő hányadát az egyszeri és rövidtávú csomagolások teszik ki, és ennek következtében az így felhasznált csomagolóanyagok rövid időn belül hulladékként jelennek meg. A csomagolási hulladékok jelentősen növelik a környezeti terhelést, mivel a szintetikus műanyagoknak csupán elenyésző mennyisége kerül újrahasznosításra. A biopolimerek – beleértve a megújuló forrásból származó keményítőt és cellulózt, valamint ezek más biopolimerekkel és nanoanyagokkal társított rendszereit – ideális jelöltek környezetbarát csomagolóanyagok előállítására, és hozzájárulhatnak a környezetszennyezés csökkentéséhez és a fenntartható fejlődéshez. A természetes polimerek, azon belül is a poliszacharidok, a csomagolástechnika mellett ígéretes alapanyagai az orvosi biológiai, mezőgazdasági és víztisztítási területekhez kapcsolódó egyéb alkalmazásoknak is. További kutatások szükségesek azonban a biopolimer alapú, nanotöltőanyagot tartalmazó kompozitok csomagolástechnikai alkalmazását gátló kihívások (mint például a nanoanyagok aggregációja, a gyenge töltőanyag-polimer kölcsönhatás, a magas előállítási költségek, az energiaigényes feldolgozás) leküzdéséhez és a felhasználói igények maradéktalan kielégítéséhez. A poliszacharid gélek felhasználási területeinek jelentős bővítését a mechanikai és szorpciós tulajdonságok javítását célzó kutatások segíthetik elő.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal támogatta (OTKA támogatási szám: K131761; TKP-9-8/PALY-2021 a TKP2021-EGA támogatási rendszer keretében).

Hivatkozások

- Liang, S.; Guo, S.; Kuang, X.; Wang, X. és mások. *Science Bulletin*. **2024**, 69(21), 3444–3466. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2024.08.023>
- Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. *Angewandte Chemie*. **2011**, 50, 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
- Vandeputte, G. E.; Delcour, J. A. *Carbohydrate Polymers*. **2004**, 58(3), 245–266. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.06.003>
- Abdul Khalil, H. P. S.; Chong, E. W. N.; Owolabi, A. T. *Journal of Applied Polymer Science*. **2018**, 136, 47251. <https://doi.org/10.1002/app.47251>
- Nasir, N. N.; Othman, S. A. *AIP Conference Proceedings*. **2024**, 2799, 020050. <https://doi.org/10.1063/5.0195125>
- Islam, S.; Bhuiyan, M. A. R.; Islam, M. N. *Journal of Polymers and the Environment*. **2017**, 25, 854–866. <https://doi.org/10.1007/s10924-016-0865-5>
- Puscaselu, R. G.; Lobiuc, A.; Dimian, M. *Polymers (Basel)*. **2020**, 12, 1–30.
- Hurmekoski, E.; Hetemäki, L.; Jänis, J. *In Outlook for the forest-based bioeconomy*; Hetemäki, L. Kangas, J., Peltola, H., Eds.; Springer, Cham. **2022**, Vol 42. pp. 55–89. https://doi.org/10.1007/978-3-030-99206-4_4
- McClements, D. J. *Advances in Colloid and Interface Scienc.*, **2024**, 332, 103278. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103278>
- Csiszár, E.; Kalic, P.; Köböl, Á.; Ferreira, P.E. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2016**, 31, 473–480. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.01.028>
- Mathew, A. P.; Dufresne, A. *Biomacromolecules*. **2022**, 3, 1101–1108. <https://doi.org/10.1021/bm020065p>
- Csiszár, E.; Nagy, S. *Carbohydrate Polymers*. **2017**, 174, 740–749. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.103>

13. Nagy, S.; Fekete, E.; Móczó, J.; Koczka, K.; Csiszár, E. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2020**, 142, 2371–2383.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10188-x>
14. Nagy, S.; Csiszár, E.; Kun, D.; Koczka, B. *Carbohydrate Polymers*. **2018**, 194, 51–60.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.025>
15. Csiszár, E.; Herceg, I.; Fekete, E. *Polymers*, **2013**, 15, 1698.
<https://doi.org/10.3390/polym15071698>
16. Csiszár, E.; Kun, D.; Temesváry-Kis, F.; Fekete, E. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. **2025**, 9, 100743.
<https://doi.org/10.1016/j.carpta.2025.100743>
17. Müller, P.; Renner, K.; Móczó, J.; Fekete, E.; Pukánszky, B. *Carbohydrate Polymers*. **2014**, 102, 821–829.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.083>
18. Fekete, E.; Kun, D.; Móczó, J. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. **2018**, 62(2), 129–136.
<https://doi.org/10.3311/PPCh.11228>
19. Balla, B.; Bartos, A.; Kun, D.; Csiszár, E.; Móczó, J.; Fekete, E. *Polymer Testing*. **2021**, 101, 107278.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2021.107278>
20. Csiszár, E.; Kun, F.; Fekete, E. *Polymers*. **2021**, 13, 3186.
<https://doi.org/10.3390/polym13183186>
21. Csiszár, E.; Nagy, A.; Fekete, E. *Express Polymer Letters*. **2023**, 17(5), 458–470.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2023.34>
22. Müller, P.; Kapin, É.; Fekete, E. *Carbohydrate Polymers*. **2014**, 113, 569–576.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.054>
23. Fekete, E.; Angyal, L.; Csiszár, E. *Materials*. **2022**, 15(20), 7627.
<https://doi.org/10.3390/ma15217627>
24. Móczó, J.; Klébert, Sz.; Csiszár, E.; Fekete, E. *Results in Engineering*. **2025**, 26, 104525.
<https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.104525>
25. Fekete, E.; Bella, É.; Csiszár, E.; Móczó, J. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2019**, 136, 1026–1033.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.109>
26. Móczó, J.; Kun, D.; Fekete, E. *Express Polymer Letters*. **2018**, 12, 1014–1024.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.88>
27. Fekete, E.; Csiszár, E. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25(15), 8406.
<https://doi.org/10.3390/ijms25158406>
28. Mrabate, B.; Udayakumar, M.; Csiszar, E.; Kristaly, F.; Lesko, M.; Somlyai-Sipos, L.; Schabikowski, M.; Nemeth, Z. *Royal Society Open Science*. **2020**, 7, 200592.
<https://doi.org/10.1098/rsos.200592>

Exciting new applications for old polymers: Advancements in materials science with natural polymers

Natural polymers, which can be derived from abundant and renewable plant and animal biomass, represent a significant group of biopolymers. The most notable examples include cellulose, starch, chitin, alginate, and lignin. These natural polymers have a long history of industrial use, and their role in materials science research has been steadily increasing. They can be used to produce new, highly biocompatible, and biodegradable films and gels with excellent properties, making them suitable alternatives for short-term applications in packaging, agriculture, wastewater treatment, and healthcare. Recently, there has been considerable interest in natural polymer-based nanomaterials, such as nanocellulose and nanostarch, which combine the advantageous properties of natural polymers with the unique characteristics of nanoscale materials.

In this paper, we present the most important findings from our materials science research on natural polymers and their nanomaterials, focusing on the following areas: 1. Preparation and characterization of nanocrystalline cellulose (CNC) and its application as

reinforcing material. 2. The effect of plasticizers and cross-linking agents on the properties of CNC films. 3. Preparation and characterization of CNC-lignin films. 4. Preparation and characterization of thermoplastic starch (TPS) composites containing organic or inorganic fillers or reinforcing materials. 5. TPS blends. 6. Polysaccharide-type gels.

Our research findings demonstrate that natural polymers, including polysaccharides, are promising feedstocks for applications in biomedical, agricultural, and water purification fields, in addition to packaging technology. However, further research is necessary to address challenges such as agglomeration of nanomaterials, poor filler-polymer interactions, high production costs, and energy-intensive processing. These challenges hinder the application of biopolymer-based nanofiller composites in packaging and limit their ability to meet user needs fully. Research focused on improving the mechanical and sorption properties of polysaccharide gels can significantly broaden their applications.