



## ODPORNOST KOMPOZITA NA OSNOVI POLIMLEČNE KISLINE IN NANOFIBRILIRANE CELULOZE PROTI RAZENJU

### RESISTANCE OF POLYLACTIC ACID/NANOFIBRILLATED CELLULOSE COMPOSITE TO SCRATCHING

Ida Poljanšek<sup>1\*</sup>, Vesna Žepič<sup>2</sup>, Urša Osolnik<sup>1</sup>, Viljem Vek<sup>1</sup>, Matjaž Pavlič<sup>1</sup>, Marko Petrič<sup>1</sup>, Primož Oven<sup>1</sup>

UDK 630\*8:661.728:620.3

Izvirni znanstveni članek / Original scientific article

Prispelo / Received: 24. 4. 2019

Sprejeto / Accepted: 23. 5. 2019

#### Izvleček / Abstract

**Izvleček:** Cilj študije je bil priprava bionanokompozita na osnovi polimlečne kisline (PLA) z dodatkom nanofibrilirane celuloze (NFC) kot ojačitvene komponente. Za izdelavo kompozita smo uporabili nemodificirano in acetilirano NFC (A\_NFC). NFC, posušeno z zamrzovanjem, smo acetilirali v heterogenem sistemu z acetanhidridom v dimetilformamid (DMF) ob prisotnosti piridina kot katalizatorja. Uspešnost acetiliranja smo ugotavljali z infrardečo (FT-IR) spektroskopijo. Pripravili smo PLA filme z 2,5 %, 5 % in 10 % dodatkom nemodificirane oziroma acetilirane NFC. Osredotočili smo se na proučevanje vpliva dodatka NFC na prosojnost bionanokompozita in na njegovo odpornost proti razenju. Prosojnost bionanokompozitnega filma smo merili z UV-Vis spektrofotometrijo, odpornost površine filmov proti razenju pa smo ovrednotili z vzmetnim svinčnikom. Določili smo optimalno količino dodane NFC in A\_NFC polimeru PLA za doseganje boljše odpornosti proti razenju. Ugotovili smo, da z dodatkom 2,5 % A\_NFC dosežemo najboljšo odpornost pripravljene bionanokompozita proti razenju, ki ima tudi minimalno zmanjšano prosojnost glede na PLA film. Celo z najvišjim dodatkom A\_NFC k PLA polimeru smo dobili bionanokompozitne folije z minimalnim zmanjšanjem prosojnosti.

**Ključne besede:** nanofibrilirana celuloza, PLA, bionanokompozit, prosojnost, odpornost proti razenju

**Abstract:** The aim of the study was to prepare a bionanocomposite based on polylactic acid (PLA) with the addition of nanofibrillated cellulose (NFC) as a reinforcement component. For the production of the composite we used unmodified and acetylated NFC (A\_NFC). Freeze-dried NFC was acetylated in a heterogeneous system with acetic anhydride in dimethylformamide (DMF) in the presence of pyridine as a catalyst. The success of the acetylation was determined by FT-IR spectroscopy. PLA films were prepared with the addition of 2.5%, 5% and 10% of unmodified and acetylated NFC. The focus of this research was the impact of the NFC additive on the transparency and on the resistance of the bionanocomposite to scratching. The transparency of the bionanocomposite film was measured using UV-Vis spectrophotometry, and the resistance of the films to scratching was evaluated with a scratch test. The optimal amount of NFC and A\_NFC added to the polymer PLA to achieve better resistance of the bionanocomposite to scratching was determined. The best resistance of the prepared bionanocomposite to scratching was achieved by the addition of a 2.5% A\_NFC to the PLA polymer, which also has minimal reduced transparency with respect to the PLA film. With the highest addition of A\_NFC to the PLA polymer, bionanocomposite films with minimal reduction of transparency were obtained.

**Keywords:** nanofibrillated cellulose, PLA, bionanocomposite, transparency, resistance to scratching

## 1 UVOD

### 1 INTRODUCTION

Polimerni materiali so postali nepogrešljiv del našega življenja. Sintetični polimeri, ki so marsikje izpodrinili naravne materiale, niso biorazgradljivi, poleg tega pa se pridobivajo iz neobnovljivih virov. V zadnjem desetletju se razvoj znanosti na področju

materialov usmerja v iskanje novih biorazgradljivih materialov, ki bi bili pridobljeni iz obnovljivih naravnih virov (Paul & Robeson, 2008). Dobra rešitev so biopolimerni materiali, ki predstavljajo posebno obliko plastike in jih je mogoče pridobiti iz obnovljivih virov, kot so rastlinsko olje, koruza, grahov škrob, sladkorni trs, celuloza, itd. in se ob koncu življenjskega cikla reciklirajo s pomočjo mikroorganizmov. Tržno uspešen in v svetu vedno bolj prodoren biopolimer je polimlečna ali polilaktična kislina (PLA), ki se odlikuje po dobri mehanski trdnosti, preprosti predelavi in biokompatibilnosti (Liu et al., 2010).

<sup>1</sup> Univerza v Ljubljani, Biotehniška fakulteta, Oddelek za lesarstvo, Jamnikarjeva 101, 1000 Ljubljana, SLO

\* e-pošta: ida.poljansek@bf.uni-lj.si; telefon: 01-320-3650

<sup>2</sup> TECOS, Center orodjarstva, Kidričeva 25, 3000 Celje, SLO

Biološko razgradljivi polimeri pa imajo v primerjavi s sintetičnimi polimeri nekatere negativne lastnosti, kot so krhkost, nizka temperaturna deformacija, visoka prepustnost za pline, nizka viskoznost za nadaljnjo predelavo.

Po drugi strani pa se je ojačitev polimernih matric z biorazgradljivimi nanoceluloznimi fibrilami izkazala za izjemno učinkovit način izboljšave (bio)polimernih matričnih osnov (Khalil et al., 2012; Freire et al., 2013). Vgradnja nanostruktur v termoplaste izboljša njihov modul elastičnosti, natezno trdnost in zniža prepustnost za pline (Petersson et al., 2007; Tingaut et al., 2010; Sukyai et al., 2012). Nanokompoziti so napredni inovativni materiali visoke prilagodljivosti in z izboljšanimi lastnostmi, ki daleč presejajo lastnosti njihovih posameznih sestavin (Petersson et al., 2007; Liu et al., 2010; Tingaut et al., 2010; Sukyai et al., 2012; Aulin et al., 2013; Abdulkhani et al., 2014; Baheti et al., 2014; Lee et al., 2014; Song et al., 2014; Abdulkhani et al., 2015; Dhar et al., 2015; Robles et al., 2015; Johari et al., 2016; Lu et al., 2016; Trifol et al., 2016). Nanofibrilirana celuloza dosega približno 25 % trdnosti ogljikovih nanocevk, cena pa je od 10 do 100 krat manjša (Hubbe et al., 2008). Nanofibrilirana celulozna vlakna so zaradi izjemnih fizikalnih, mehanskih in kemičnih lastnosti primerna za razvoj in oblikovanje inovativnih biorazgradljivih nanokompozitnih materialov, ki so uporabni na primer v medicini ter prehranski in farmacevtski industriji. Najpomembnejši dejavnik pri osnovanju nanokompozitnega materiala je kemijska združljivost med ojačitveno in matrično komponento, tako z vidika enakomerne porazdelitve ojačitvenega elementa v matrični osnovi, kot tudi za zagotovitev uspešne adhezije (Bulota et al., 2012; Robles et al., 2015). Nanoceluloza ni združljiva z večino sintetičnih hidrofobnih polimernih matric zaradi njene hidrofilne narave, ker se tvorijo ireverzibilne vodikove vezi med fibrilami med sušenjem ter pri dispergiranju NFC v nepolarnem mediju, kar nadalje vodi do agregacije oz. tvorjenja skupkov (Peng et al., 2012). Združljivost nanoceluloze z nepolarnimi materiali, hidrofobnimi polimeri, tako zahteva kemično modifikacijo nanofibrilirane celuloze. Med pomembne in enostavne kemične metode modifikacije nanofibrilarne celuloze sodi tudi acetiliranje (Tingaut et al., 2010; Qu et al., 2012; Žepic et al., 2015).

V tej študiji smo se odločili razviti in optimizirati postopek priprave bionanokompozitnega filma na

osnovi PLA z dodatkom nemodificirane oziroma modificirane NFC kot ojačitvene komponente. Pripravljenemu bionanokompozitnemu filmu smo določili odpornost proti razenju. Za potrebe embalažne industrije pa je poleg dobrih mehanskih lastnosti pomembna tudi prosojnost materiala, zato smo izmerili prosojnost filma z UV-Vis spektrofotometrijo.

## 2 MATERIALI IN METODE

### 2 MATERIALS AND METHODS

#### 2.1 MATERIALI

##### 2.1 MATERIALS

Uporabili smo nanofibrilirano celulozo (NFC), ki je bila izdelana v *Centre for Biocomposite and Biomaterial Processing* (CBBP); Univerze v Torontu iz Kanade. NFC je bila vodna suspenzija z vsebnostjo 1,6 utežnih % (ut %) suhe snovi, z velikostjo fibril od 20 nm do 60 nm. Čistota celuloze v tem vzorcu je bila 91 %. Vsebnost lignina je bila manj kot 0,3 %. Ostalo so predstavljale predvsem hemiceluloze. Pri delu smo uporabili tudi naslednje kemikalije: anhidrid očetne kisline ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\geq 99\%$ ), N,N-dimetilformamid (DFM, brezvodni, 99,8 %) piridin (brezvodni, 99,8 %), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ , brezvodni  $\geq 99\%$ , z 0,5-1,0 % etanola kot stabilizatorja), etanol (96 %) in aceton (99,5 %). Vse našete kemikalije so bile dobavljene s strani Sigma-Aldrich (Steinheim, Nemčija). Reagente smo uporabili brez predhodnega čiščenja.

Za polimerno matrično osnovo pri izdelavi nanokompozitnih filmov smo uporabili Ingeo® Biopolymer 2003D, proizvajalca Natureworks LCC (Ingeo™ 2003D, ZDA), ki je termoplastična, granulirana oblika polimlečne kisline (PLA) z visoko molekulsko maso  $M_W = 199590$  in gostoto  $1,24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Je transparenten polimer, biološko razgradljiv in kompostabilen material po evropskem standardu SIST EN 13432:2001. Namenjen je uporabi v pakirni industriji, za pakiranje sveže hrane in za izdelavo skodelic, posod in ostalega jedilnega pribora.

#### 2.2 SUŠENJE Z ZAMRZOVANJEM

##### 2.2 FREEZE DRYING

Pred postopkom površinske modifikacije in pred izdelavo bionanokompozitnih materialov smo za sušenje NFC uporabili postopek sušenja z zamrzovanjem. Uporabili smo LyoQuest freeze dryer (Telstar). Pogoji sušenja so predstavljeni v preglednici 1. Pri eksperimentalnem postopku sušenja z zamrzova-

*Preglednica 1. Pogoji sušenja z zamrzovanjem vodnih suspenzij NFC*

*Table 1. Freeze drying conditions for NFC water suspensions*

Eksperiment	Vzorec	Oprema	Pogoji	Čas sušenja
Kemična modifikacija	NFC	LyoQuest	Plak = 0,040 mbar T pladnjev = 22 °C	72 h
Izdelava nanokompozitov	A_NFC	freezedryer	T kondenzatorja = -50 °C	



*Slika 1. Sušilnik za sušenje z zamrzovanjem.*

*Figure 1. Freeze dryer.*

njem smo suspenzijo najprej zamrznili s postopkom hitrega zamrzovanja v tekočem dušiku, nato pa zamrznjen vzorec prenesli v liofilizator, kjer je potekalo sušenje oziroma sublimacija ledu iz NFC. Sušene produkte smo hranili v eksikatorju do pričetka analitskih preiskav in uporabe v nadaljnjih postopkih.

### 2.3 HETEROGENO ACETILIRANJE

#### 2.3 HETEROGENIOUS ACETYLATION

Za potek kemične modifikacije NFC smo pripravili disperzni sistem na osnovi DMF s trdnim deležem snovi 1 %. S homogenizacijo (Ultra Turrax T 25 basic, IKA-Werke, Staufen, Nemčija) in visoko intenzivno ultrazvočno obdelavo (UltrasonicVibracell

VC500, SonicsandMaterials, ZDA) smo dispergirali NFC, ki smo jo pridobili s postopkom sušenja z zamrzovanjem, v DMF.

Acetiliranje je potekalo v heterogeni reakcijski mešanici 100 mL NFC/DMF in 35 mL (37,8 g; 0,37 mol) anhidrida očetne kisline ( $\text{Ac}_2\text{O}$ ). Dodali smo 1, 2 ali 3 vol % piridina, ki je služil kot katalizator. Reakcijsko zmes smo mešali prvih 10 min pri manjših obratih, nato pa smo jo prelili v trogrlo bučko z okroglim dnom. Bučko smo opremili z vodnim hladilnikom, magnetnim mešalom in stekleno uvajalko za dovod dušika (slika 2). Reakcijo smo vodili pri temperaturi ( $105 \pm 5$ ) °C, ob konstantnem mešanju in prepihanju z dušikom. Po 24 urah smo mešanico NFC in reagentov ohladili na sobno temperaturo. Sekundarne produkte reakcije in preostale reagentne smo ločili s postopkom centrifugiranja in redisperzije v najmanj petih zaporednih ponovitvah z mešanico toluena, acetona in etanola v volumskem razmerju 4:1:1. Acetilirane vzorce smo sušili v laboratorijskem sušilniku pri 105 °C za 24 ur ter jih do pričetka analitskih preiskav hranili v eksikatorju.



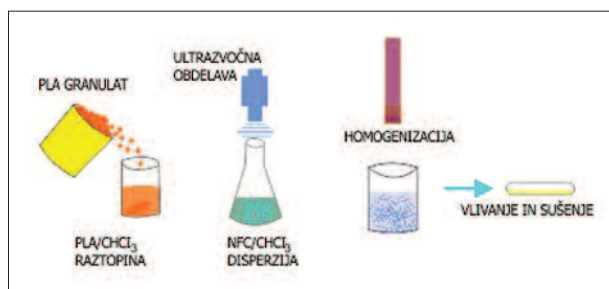
*Slika 2. Sistem za heterogeno reakcijo acetiliranja.*

*Figure 2. System for heterogeneous reaction of acetylation.*

## 2.4 PRIPRAVA PLA/NFC NANOKOMPOZITOV

### 2.4 PREPARATION OF PLA/NFC NANOCOMPOSITES

Bionanokompozitne filme na osnovi polimerne matrice PLA z dodatkom nemodificirane NFC in filme na osnovi polimerne matrice PLA z dodatkom acetilirane NFC (A\_NFC) smo pripravili s tehniko vliivanja. Granulat PLA smo raztopili v  $\text{CHCl}_3$  pri sobni temperaturi ob konstantnem mešanju z magnetnim mešalom. Raztapljanje granulata PLA v omenjenem topilu je bilo zaključeno v 10-ih urah. Ločeno smo s 5 minutnim postopkom homogenizacije in 10 minutno ultrazvočno obdelavo pripravili disperzne sisteme  $\text{NFC}/\text{CHCl}_3$  in  $\text{A\_NFC}/\text{CHCl}_3$ . Za pripravo



Slika 3. Prikaz priprave nanokompozitnih filmov PLA/NFC (Žepič et al., 2014).

Figure 3. Schematic view of nanocomposite film production (Žepič et al., 2014).

Preglednica 2. Končna sestava nanokompozitnih filmov PLA/NFC

Table 2. Final compositions of PLA/NFC nanocomposite films

Končna formulacija	PLA (g)	NFC (g)	A_NFC (g)	Končna sestava (ut. %)
PLA	10,0	-	-	100
PLA/NFC <sub>FD</sub>				
2,5 ut. %	9,8	0,2	-	98/2
5 ut. %	9,5	0,5	-	95/5
10 ut. %	9,0	1,0	-	90/10
PLA/A_NFC <sub>FD</sub>				
2,5 ut. %	9,8	-	0,2	98/2
5 ut. %	9,5	-	0,5	95/5
10 ut. %	9,0	-	1,0	90/10

\*NFC<sub>FD</sub> .... NFC sušen z zamrzovanjem

\*NFC<sub>FD</sub> .... freeze dried NFC

nanokompozitnih mešanic smo disperzne sisteme  $\text{NFC}/\text{CHCl}_3$  združili s suspenzijo  $\text{PLA}/\text{CHCl}_3$  in jih ponovno homogenizirali ter ultrazvočno obdelali v časovnem intervalu 5 minut. Pridobljene vzorce smo vliili v petrijevke ter jih pokrite sušili pri sobnih pogojih 72 ur. Na sliki 3 je prikazan postopek priprave nanokompozitnih filmov PLA/NFC, v preglednici 2 pa so zbrani podatki o končni sestavi filmov PLA/NFC (Žepič et al., 2014).

## 2.5 DOLOČANJE DELEŽA ACETILNIH SKUPIN Z INFRARDEČO (FT-IR) SPEKTROSKOPIJO

### 2.5 DETERMINATION OF ACETYL CONTENT BY FT-IR SPECTROSCOPY

Uspešnost modifikacije NFC smo spremljali z njihajo spektroskopijo. Spektre smo posneli z metodo refleksijske spektroskopske tehnike ATR-IR s spektrometrom Spectrum One (Perkin Elmer, ZDA). Posneli smo FT-IR spektre nemodificiranih vzorcev NFC in modificiranih, acetiliranih vzorcev NFC v območju od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$  pri ločljivosti  $4\text{ cm}^{-1}$ . Vsak spekter je bil povprečje 64-ih meritev. Iz višin vrhov pri valovnih številih  $1060\text{ cm}^{-1}$  in  $1740\text{ cm}^{-1}$  smo določili delež acetilnih skupin in stopnjo substitucije (DS) (Tingaut et al., 2010). Pri določitvi smo izhajali iz razmerja višin omenjenih vrhov ( $H_{1740}/H_{1060}$ ), kjer smo kot bazno linijo za določitev višine vrha pri  $1060\text{ cm}^{-1}$  vzeli območje valovnih števil od  $1500\text{ cm}^{-1}$  do  $860\text{ cm}^{-1}$ , v primeru vrha pri  $1740\text{ cm}^{-1}$  pa smo bazno linijo vzeli v območju od  $1790\text{ cm}^{-1}$  do  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Delež acetilnih skupin smo izračunali z uporabo umeritvene krivulje, stopnjo substitucije (DS) pa smo nadalje določili po spodnji enačbi (Žepič et al., 2014).

$$DS = \frac{3,86 \times Ac (\%)}{102,4 - Ac (\%)}$$

Kjer je:

Ac (%) ..... delež acetilnih skupin

Ac (%) ..... acetyl content or fraction of acetyl groups

## 2.6 UV-VIS SPEKTROSKOPIJA

### 2.6 UV-VIS SPECTROSCOPY

Z UV-Vis spektroskopijo smo glede na absorpcijo vidne svetlobe določali prosojnost pripravljenih polimernih bionanokompozitov. Meritve absorpcije svetlobe smo izvedli z UV-Vis spektrofotometrom (Perkin Elmer, Lambda) in sicer v območju od  $300\text{ nm}$  do  $1100\text{ nm}$ .



## 2.7 ODPORNOST PROTI RAZENJU

### 2.7 RESISTANCE TO SCRATCHING

Nanokompozitom PLA z različnimi dodatki nemodificirane NFC (2,5 %, 5 % in 10 %) in nanokompozitom PLA z različnimi dodatki acetilirane NFC (2,5 %, 5 % in 10 %) smo ugotavljali trdoto površine s preskusom razenja, po prilagojeni metodi standarda SIST EN ISO 1518:2001. Razili smo z vzmetnim svinčnikom, v katerem je vstavljena igla s konico poloblaste oblike, premera 1 mm (slika 4). Z vzmetnim svinčnikom smo s hitrostjo od 30 mm/s do 40 mm/s razili površino v dolžini vsaj 60 mm. Konico smo obremenili s silo 5 N, kot rezultat pa smo navedli širino raze in opis nastale deformacije.



Slika 4. Vzmetni svinčnik za določanje trdote s preskusom razenja.

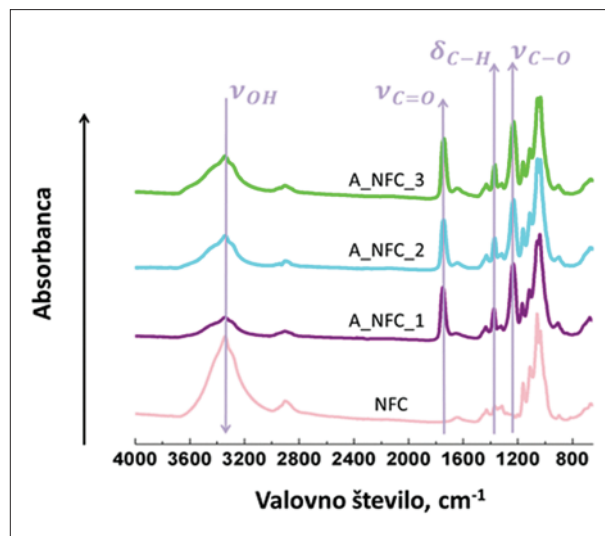
Figure 4. Scratch hardness test pencil for the determination of the scratch resistance.

## 3 REZULTATI IN RAZPRAVA

### 3 RESULTS AND DISCUSSION

#### FT-IR spektroskopija

Strukturo in delež acetiliranih hidroksilnih skupin v modificirani nanofibrilirani celulozi smo določili z analizo FT-IR spektrov. Stopnja acetiliranja s časom reakcije sprva narašča, nato pa se ustali. Na sliki 5 so prikazani FT-IR spektri nemodificirane NFC in trije spektri modificirane oz. acetilirane NFC (A\_NFC\_1, A\_NFC\_2 in A\_NFC\_3) z 1, 2 in 3 vol % piridina. Na spektrih acetiliranih vzorcev opazimo trakove, ki jih prisojamo značilnim nihanjem estrskih skupin. Pri valovnem številu  $1740\text{ cm}^{-1}$  gre za niha-



Slika 5. FT-IR spektri nemodificirane NFC in spektri acetilirane NFC – A\_NFC\_1, A\_NFC\_2, A\_NFC\_3 (Žepič et al., 2015).

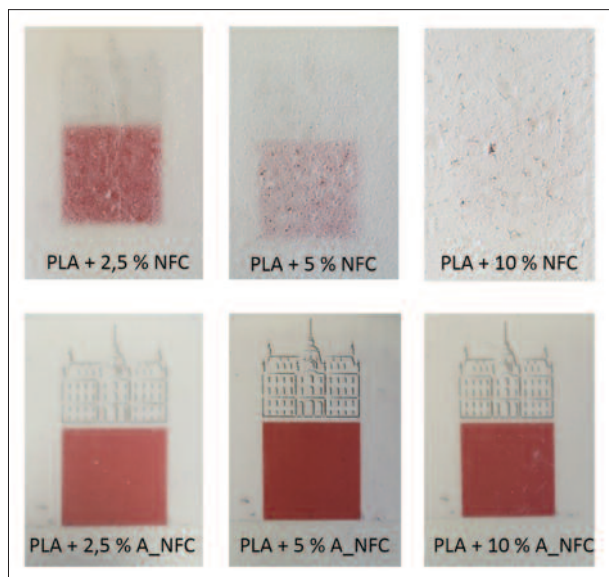
Figure 5. FT-IR spectra of unmodified and acetylated NFC – A\_NFC\_1, A\_NFC\_2, A\_NFC\_3 (Žepič et al., 2015).

nje vezi C=O, pri  $1369\text{ cm}^{-1}$  niha vez C-H metilne skupine v  $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$  skupini ter pri  $1234\text{ cm}^{-1}$  vez C-O v acetilni skupini. Intenziteta traku pri  $3337\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnega za nihanje vezi -OH je nižja za modificiran vzorec NFC v primerjavi z nemodificiranim vzorcem NFC. Trakov v valovnem območju od  $1840$  do  $1760\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnih za nihanje vezi v anhidridu očetne kisline, ne opazimo, kar pomeni, da v acetiliranem produktu ni prisotnega reaktanta. Prav tako v spektrih acetiliranih vzorcev ne opazimo traku pri  $1700\text{ cm}^{-1}$ , ki je značilen za nihanje vezi v karboksilnih kislinah in iz tega je razvidno, da acetilirani produkti ne vsebujejo stranskih produktov očetne kisline.

Iz razmerij višin ( $H$ ) in površin ( $A$ ) trakov  $H_{1740}/H_{1060}$ ,  $A_{1740}/H_{1060}$ ,  $A_{1369}/H_{1060}$  in umeritvene krivulje smo izračunali stopnjo substitucije  $DS$  za acetilirane vzorce, ki znaša približno 1 (Tingaut et al., 2010). Ta stopnja acetiliranja zadosti pogojem, da postane površina NFC deloma hidrofobna (Žepič et al., 2015).

#### UV-Vis spektroskopija

Na sliki 6 so prikazani bionanokompozitni filmi na osnovi PLA z dodatki 2,5 %, 5 %, 10 % nemodificirane NFC in 2,5 %, 5 % in 10 % acetilirane NFC –

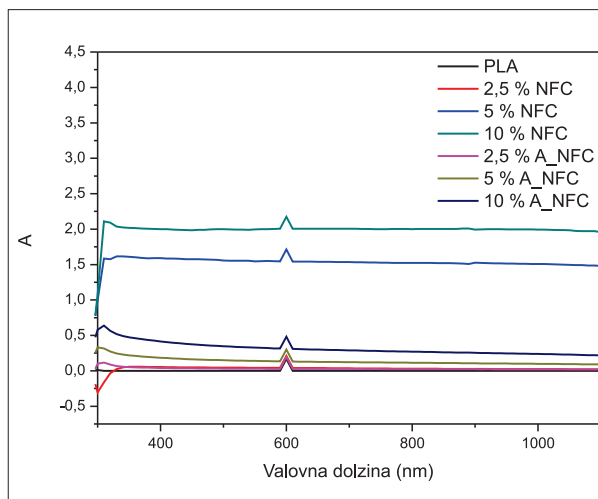


Slika 6. Bionanokompozitni filmi na osnovi PLA z dodatki 2,5 %, 5 %, 10 % nemodificirane NFC (zgoraj) in 2,5 %, 5 % in 10 % acetilirane NFC – A\_NFC (spodaj).

Figure 6. Bionanocomposite films based on PLA with additives 2.5%, 5%, 10% of unmodified NFC (above) and 2.5%, 5% and 10% of acetylated NFC – A\_NFC (below)

A\_NFC. Z vedno večjim dodatkom nemodificirane NFC se prosojnost filma znižuje. Bionanokompozitni film na osnovi PLA z 10 % dodatkom nemodificirane NFC ima izgled papirja. Z vedno večjim dodatkom modificirane, acetilirane NFC pa prosojnost filma ostaja skoraj enaka oz. se minimalno znižuje. Bionanokompozitni film PLA z 10 % dodatkom acetilirane NFC ima še vedno visoko prosojnost.

Z merjenjem absorpcije vidne svetlobe z UV-Vis spektroskopijo smo sklepali na prosojnost pripravljenih bionanokompozitnih filmov. Na sliki 7 so prikazani UV-Vis spektri bionanokompozitnih filmov na osnovi PLA z dodatkom 2,5 %, 5 %, 10 % NFC in 2,5 %, 5 %, 10 % dodatkom acetilirane NFC. Iz UV-Vis spektrov na sliki 7 vidimo, da je pri slepem vzorcu (film PLA) absorpcija vidne svetlobe izredno nizka. PLA filmi z dodatkom nemodificirane (2,5 %, 5 % in 10 %) NFC izkazujejo bistveno višjo absorbanco vidne svetlobe in tako nižjo prosojnost. Z dodatkom 2,5 % nemodificirane NFC se prosojnost bionanokompozitnega filma PLA/NFC zniža. PLA film z 10 % dodatkom nemodificirane NFC absorbira največ vidne svetlobe in je tudi popolnoma netransparenten. V primeru



Slika 7. UV-Vis spektri bionanokompozitnih filmov na osnovi PLA polimera z dodatkom 2,5 %, 5 %, 10 % NFC in 2,5 %, 5 % in 10 % A\_NFC.

Figure 7. UV-Vis spectra of bionanocomposite films based on PLA polymer with the addition of 2.5 %, 5 %, 10 % NFC and 2.5 %, 5 % and 10 % A\_NFC.

dodatkov acetilirane NFC polimerni matrici PLA, absorbanca vidne svetlobe z vedno večjim dodatkom le minimalno narašča in tako se tudi prosojnost tako pripravljenih filmov le minimalno znižuje.

### Odpornost proti razenju

Z določanjem odpornosti proti razenju smo skušali ugotoviti optimalno razmerje med PLA in med dodatkom tako nemodificirane kot tudi modificirane, t.j. acetilirane NFC, da bi pridobili mehansko najbolj odporne bionanokompozitne filme. Pri vsakem vzorcu posebej smo poleg izmerjene širine raze navedli še opis nastale deformacije. Pri kontrolnem preizkusu s silo razenja 5 N je bila širina raze 0,25 mm. Ostali rezultati so zbrani v preglednici 3.

Pri filmu PLA z 2,5 % dodatkom nemodificirane NFC je bila širina raze pri obremenitvi s silo 5 N 0,2 mm, kar je manj kot pri kontrolnem filmu PLA. Ugotovili smo, da se z vedno večjim dodatkom nemodificirane NFC širina raze povečuje in film postaja plastično deformiran. Pri filmu PLA z 10 % dodatkom NFC pride celo do mehanske porušitve filma oziroma do trganja vzorca. Tako lahko sklepamo, da je 2,5 % nemodificirane NFC optimalen dodatek te ojačitvene komponente k polimeru PLA.

Pri vzorcih z 2,5 %, 5 % in 10 % dodatkom A\_NFC k polimeru PLA smo ugotovili, da je smotno

dodajanje A\_NFC do 2,5 %. Širina raze je pri filmu z 2,5 % dodatkom A\_NFC enaka kot v primeru filma s 5 % dodatkom A\_NFC, pri filmu z 10 % dodatkom A\_NFC pa se ta rahlo poveča in sicer na 0,2 mm, pri tem opazimo tudi rahlo plastično deformacijo. Iz dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da je optimalen dodatek acetilirane NFC 2,5 %, saj s tem dodatkom dosežemo izboljšane mehanske lastnosti pripravljene nanokompozita glede na PLA film.

*Preglednica 3. Odpornost proti razenju*

*Table 3. Resistance to scratching*

Končna formulacija	Širina raze (mm)	Opis / Komentar
PLA	0,25	opazna sled
PLA/NFC		
2,5 ut. %	0,20	opazna samo sled, rahla plastična def.
5 ut. %	0,45	film plastično deformiran
10 ut. %	0,60	mehanska poškodba
PLA/A_NFC		
2,5 ut. %	0,15	opazna samo rahla sled
5 ut. %	0,15	zelo slabo se vidi, opazna samo rahla sled
10 ut. %	0,20	opazna samo sled, zelo rahla plastična def.



*Slika 8. Primerjava raz na filmu PLA z 10 % dodatkom A\_NFC (levo) in na filmu PLA z 10 % dodatkom NFC (desno).*

*Figure 8. Comparison of scratches on the PLA film with 10% A\_NFC (left) and PLA film with 10% NFC (right).*

## 4 SKLEP

### 4 CONCLUSION

Za dosegajo boljših mehanskih lastnosti polimernih nanokompozitov v primerjavi z osnovnim polimerom je zelo pomembna stična površina med nanopolnilom in polimerno matrico in pa porazdelitev nanopolnila v matrici. Z namenom, da bi izboljšali porazdelitev in kompatibilnost nanofibrilirane celuloze (NFC) s polimerom polimlečne kisline (PLA) smo NFC površinsko modificirali z reakcijo acetiliranja. Izboljšane mehanske lastnosti oziroma odpornost površine pripravljenih bionanokompozitnih filmov PLA proti razenju dosežemo z 2,5 % dodatkom tako nemodificirane kot tudi modificirane NFC glede na PLA. Pri nemodificirani NFC se odpornost proti razenju izboljša le malenkostno, pri acetilirani NFC pa so te izboljšave bolj opazne. Le-to pripisujemo boljši kompatibilnosti med acetilirano NFC in polimerno matrico PLA. Menimo, da bi bilo pri nadaljnjih študijah glede na ceno NFC smiselno proučiti še manjše količine nemodificirane in modificirane NFC (npr. od 0,5 % do 1 %). Za boljšo kompatibilnost hidrofilne NFC z nepolaro polimerno matrico PLA in s tem povezane izboljšane lastnosti polimernega nanokompozita je potrebna modifikacija površine NFC. Z dodatkom NFC polimerni matrici PLA lahko izboljšamo odpornost osnovne matrice proti razenju. Pri tem ima ključno vlogo količina dodatka NFC.

## 5 POVZETEK

### 5 SUMMARY

In the study, PLA bionanocomposites with various additions of unmodified and modified, acetylated NFC were prepared. The optimal addition of the NFC component to the PLA polymer matrix to improve scratch resistance of the bionanocomposites was determined. Nanofibrillated cellulose (NFC) was freeze dried. Such dried NFC was surface modified by an acetylation reaction to improve the distribution and compatibility of NFC with the non-polar PLA matrix. The success of the modification was monitored by FT-IR spectroscopy. The content of acetylation and the degree of substitution (*DS*) was calculated by using the ratio of band heights ( $H_{1740} / H_{1060}$ ) from the FT-IR spectra. It was estimated that the degree of substitution was approximately 1. PLA / NFC bionanocomposite films with the technology of casting suspensions into Petri dishes



were prepared. We varied the addition of unmodified (2.5%, 5% and 10%) and modified, acetylated (2.5%, 5% and 10%) NFC to the PLA polymer.

By UV-Vis spectroscopy we measured the absorption of visible light or the transparency of the prepared bionanocomposite films. By increasing the addition of an unmodified NFC to PLA polymer, the transparency of the films is significantly reduced, and the film with a 10% addition of an unmodified NFC already looks like paper. In the case of the PLA composite with acetylated NFC, the transparency of films is minimally reduced with the increasing addition of reinforcement.

Surface resistance to scratching of prepared films was also tested. The contact surface between the nanoparticle and the polymer matrix is very important to achieve better resistance of polymer-nanocomposites to scratching compared to the pure polymer, and the distribution of the nanoparticles in the matrix is also crucial. Improved resistance of PLA bionanocomposite films to scratching is achieved by 2.5% addition of unmodified as well as modified NFC. The resistance of PLA bionanocomposite films to scratching is improved only slightly with the addition of unmodified NFC, but with acetylated NFC these improvements are more noticeable. This is attributed to better compatibility between acetylated NFC and PLA. Regarding the price of the NFC, it would be worthwhile to study the addition of even smaller quantities of unmodified and modified NFC (e.g., from 0.5% to 1%).

## ZAHVALA

### ACKNOWLEDGEMENT

Avtorji se zahvaljujemo Javni agenciji za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije za finančno podporo programske skupine P4-0015-0481.

## LITERATURA

### REFERENCES

- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Dadashi, S., & Mousavi, M. (2015). A study of morphological, thermal, mechanical and barrier properties of PLA based biocomposites prepared with micro and nano sized cellulosic fibers. *Cellulose Chem. Technol.*, 49, 597-605.
- Abdulkhani, A., Hosseinzadeh, J., Ashori, A., Dadashi, S., & Takzare, Z. (2014). Preparation and characterization of modified cellulose nanofibers reinforced polylactic acid nanocomposite. *Polym. Test.*, 35, 73-79.
- Aulin, C., Karabulut, E., Amy, T., Wagberg, L., & Lindstrom, T. (2013). Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties. *ACS Appl. Mat. Interfaces*, 5, 7352-7359.
- Baheti, V., Mishra, R., Militky, J., & Behera, B. K. (2014). Influence of noncellulosic contents on nano scale refinement of waste jute fibers for reinforcement in polylactic acid films. *Fiber. Polym.*, 15, 1500-1506.
- Bulota, M., Kreitsmann, K., Hughes, M., & Paltakari, J. (2012). Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly(lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.*, 126, E449-E458.
- Dhar, P., Tarafder, D., Kumar, A., & Katiyar, V. (2015). Effect of cellulose nanocrystal polymorphs on mechanical, barrier and thermal properties of poly(lactic acid) based bionanocomposites. *RSC Adv.*, 5, 60426-60440.
- Freire, C. S. R., Fernandes, S. C. M., Silvestre, A. J. D., & Neto, C. P. (2013). Novel cellulose-based composites based on nanofibrillated plant and bacterial cellulose: recent advances at the University of Aveiro - a review. *Holzforschung*, 67, 603-612.
- Hubbe, M. A., Rojas, O. J., Lucia, L. A., & Sain, M. (2008). Cellulosic Nanocomposites: A review. *Bioresources*, 3, 929-980.
- Johari, A. P., Kurmvanshi, S. K., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2016). Influence of surface modified cellulose microfibrils on the improved mechanical properties of poly (lactic acid). *Int. J. Biol. Macromolec.*, 84, 329-339.
- Khalil, A. H. P. S., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydr. Polym.*, 87, 963-979.
- Lee, J. H., Park, S. H., & Kim, S. H. (2014). Surface modification of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in poly(lactide). *Macromol. Res.*, 22, 424-430.
- Liu, D. Y., Yuan, X. W., Bhattacharyya, D., & Easteal, A. J. (2010). Characterisation of solution cast cellulose nanofibre - Reinforced poly(lactic acid). *Express. Polym. Lett.*, 4, 26-31.
- Lu, F., Yu, H., Yan, C., & Yao, J. (2016). Polylactic acid nanocomposite films with spherical nanocelluloses as efficient nucleation agents: effects on crystallization, mechanical and thermal properties. *RSC Adv.*, 6, 46008-46018.
- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49, 3187-3204.
- Peng, Y., Gardner, D. J., & Han, Y. (2012). Drying cellulose nanofibrils: in search of a suitable method. *Cellulose*, 19, 91-102.
- Petersson, L., Kvien, I., & Oksman, K. (2007). Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos. Sci. Technol.*, 67, 2535-2544.
- Robles, E., Urruzola, I., Labidi, J., & Serrano, L. (2015). Surface-modified nano-cellulose as reinforcement in poly(lactic acid) to conform new composites. *Ind. Crops Prod.*, 71, 44-53.
- SIST EN 13432 (2001). Embalaža - Zahteve za embalažo, primerno za kompostiranje in biorazgradnjo - Preskusna shema in ovrednotenje meril za sprejemljivost embalaže. *Packaging - Requirements*



- ments for packaging recoverable through composting and biodegradation - Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging.
- SIST EN ISO 1518 (2001). Barve in laki - Preskus z razenjem (ISO 1518:1992). Paints and varnishes - Scratch test (ISO 1518:1992).
- Song, Z., Xiao, H., & Zhao, Y. (2014). Hydrophobic-modified nanocellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydr. Polym.* 111: 442-448.
- Sukyai, P., Sriroth, K., Lee, B. -H., & Kim, H. -J. (2012). The effect of bacterial cellulose on the mechanical and thermal expansion properties of kenaf/poly(lactic acid) composites. In: *Materials and Computational Mechanics, Pts 1-3*, Zhang, H. X., Han, Y., Chen, F., & Wen, J. (eds.) (1343-1351).
- Tingaut, P., Zimmermann, T., & Lopez-Suevos, F. (2010). Synthesis and characterization of bionanocomposites with tunable properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose. *Biomacromolecules*, 11, 454-464.
- Trifol, J., Plackett, D., Sillard, C., Hassager, O., Daugaard, A. E., Bras, J., & Szabo, P. (2016). A comparison of partially acetylated nanocellulose, nanocrystalline cellulose, and nanoclay as fillers for high-performance polylactide nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 133, 43257-43268.
- Qu, P., Zhou, Y., Zhang, X., Yao, S., & Zhang, L. (2012). Surface modification of cellulose nanofibrils for poly(lactic acid) composite application. *J. Appl. Polym. Sci.*, 125, 3084-3091.
- Žepič, V., Poljanšek, I., Oven, P., Škapin, A. S., & Hančič, A. (2015). Effect of drying pretreatment on the acetylation of nanofibrillated cellulose. *BioRes.*, 10, 8148-8167.
- Žepič, V., Fabjan, E. S., Kasunič, M., Korošec, R. C., Hančič, A., Oven, P., Perše, L. S., & Poljanšek, I. (2014). Morphological, thermal, and structural aspects of dried and redispersed nanofibrillated cellulose (NFC). *Holzforchung*, 68, 657-667.