

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 243199 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434301**

(22) Data zgłoszenia: **2020.06.13**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.12.20 BUP 38/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.07.17 WUP 29/2023**

(51) MKP:

**C08B 5/14 (2006.01)**

**C08J 3/28 (2006.01)**

- 
- (73) Uprawniony z patentu:  
**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,  
Warszawa, PL**
- (72) Twórca(-y) wynalazku:  
**KRYSTYNA CIEŚLA, Warszawa, PL**
- (74) Pełnomocnik:  
**Anna Bełz, Lublin, PL**
- 

(54) Tytuł:

**Zmodyfikowany materiał na bazie nanocelulozy do produkcji nowej generacji materiałów,  
zwłaszcza hydrożeli i aerożeli oraz sposób jego wytwarzania**

**PL 243199 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest materiał nanocelulozowy o zmodyfikowanej strukturze, przeznaczony do wytwarzania zwłaszcza hydrożeli i aerożeli o ulepszonych właściwościach, uzyskiwany dzięki poddaniu dyspersji wodnych (zawiesin i past) nanocelulozy (korzystnie wprowadzanej w postaci estru kwasu siarkowego) działaniu promieniowania jonizującego, elektronowego lub gamma oraz sposób jego wytwarzania.

Rozwiązanie według wynalazku wychodzi naprzeciw rosnącemu zainteresowaniu otrzymywania na bazie surowców ze źródeł odnawialnych, nowoczesnych materiałów o nowej strukturze i funkcjach, włączając w to nanomateriały.

Celuloza jest polisacharydem i jednym z najbardziej rozpowszechnionych polimerów naturalnych znajdujących bardzo szerokie zastosowanie w różnych produktach przemysłowych i medycznych. Do takich zastosowań należą hydrożele, wykorzystywane często jako absorbenty w przemyśle, ochronie środowiska czy w rolnictwie, jak też hydrożele stosowane do celów biomedycznych. Hydrożele są to układy w których trójwymiarowa sieć polimerowa zamyka cząsteczki wody, a ich zdolność do retencji wody okazała się najbardziej istotną zaletą umożliwiającą szereg zastosowań praktycznych. Naturalna celuloza ma wysoką zdolność do pochłaniania wody (pęcznienia), jednak dla zastosowań praktycznych stosuje się celulozy modyfikowane (chemicznie lub fizycznie), celem zwiększenia tej zdolności, jak też poprawienia innych parametrów fizycznych. Służą temu procesy sieciowania, zazwyczaj prowadzone metodami chemicznymi z użyciem środków sieciujących.

Ostatnia dekada przyniosła szybki rozwój technologii otrzymywania nanowłókien i nanokryształów celulozy (nano-metrycznej celulozy) [Kargarzadeh H., Mariano M., D., Gopakumar D.: „Advances in cellulose nanomaterials”, *Cellulose* (2018) 25:2151–2189. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>]. W licznych laboratoriach opracowano metodykę otrzymywania takich preparatów na skalę półtechniczną i techniczną, jak też metodykę ich dalszej modyfikacji chemicznej. Nanokryształy charakteryzują się tym, że ich wszystkie wymiary mieszczą się w granicach skali nano (do 100 nm), natomiast w przypadku nanowłókien tylko średnica mieści się w skali nano. Nanowłókna celulozowe otrzymuje się na drodze obróbki mechanicznej (w wyniku czego następuje destrukcja mniej odpornych obszarów amorficznych). Nanokryształy natomiast otrzymywane są w wyniku hydrolizy kwasowej, prowadzącej do rozpuszczenia obszarów amorficznych i zwiększenia tym samym udziału obszarów krystalicznych. Ponieważ, najczęściej stosowanym odczynnikiem jest kwas siarkowy, otrzymywane w wyniku hydrolizy kwasowej nanokryształy zawierają w swojej strukturze grupy siarczanowe. Specyficzną formą są nanowiskersy – krótkie nanowłókna, które mogą powstawać np. w wyniku hydrolizy nanowłókien otrzymywanych mechanicznie.

Ze względu na bardzo specyficzne właściwości strukturalne nanoceluloz, zarówno reaktywność jak i właściwości produktów otrzymywanych w wyniku ich chemicznej lub fizycznej obróbki różnią się diametralnie od reaktywności i właściwości produktów otrzymywanych na bazie mikroceluloz. Otwiera to nowe możliwości technologiczne przed materiałami opartymi na „czystych” układach nanocelulozowych, jak i przed kompozytami/nanokompozytami do których mogą być one dodawane [Kargarzadeh H., Mariano M., Gopakumar D., “Advances in cellulose nanomaterials” *Cellulose* (2018) 25:2151–2189. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>; Kargarzadeh, Huang J., Lin N., Ahmad I., Mariano M, Dufresne A., Thomas S., Gałęski A: “Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites”, *Progress Polym. Sci.* 87 197–227 (2018)]. Dotyczy to między innymi hydrożeli, które zazwyczaj charakteryzuje zwiększona zdolność do pochłaniania wody, jak i tzw. aerożeli nanocelulozowych.

Wysuszenie hydrożeli polisacharydowych (w tym celulozy) w odpowiednich warunkach (najlepiej ze stanu zamrożenia) prowadzi do uzyskania pianek (gąbek), które już znajdują zastosowanie praktyczne. W przypadku nanopolisacharydów (nanocelulozy) otrzymać można superlekkie pianki o dodatkowo subtelnej strukturze nano, tzw. aerożele. Ostatnie lata przyniosły liczne wysiłki ulepszania właściwości aerożeli nanocelulozowych. Pojawiły się też pierwsze próby prowadzenia sieciowania nanocelulozy na drodze chemicznej z zastosowaniem silnych środków sieciujących [Ning L., Han T.: “Nanocrystalline cellulose based aerogel enhanced based on electrostatic adsorption cooperated with chemical crosslinking and preparation of nanocellulose based aerogel”, Patent CN11043750 (2019), Li Y., Grishkewish N., Liu L., Wang CH., Tam K.C., Liu Sh., Mao Zh., Sui X.: “Construction of functional cellulose aerogels via atmospheric drying chemically crosslinked and solvent exchanged cellulose nanofibrils”, *Chem. Eng. J.* 366 531–538 (2019); Wang D., Yu H., Fan X., Gu J., Ye Sh., Yao J., Ni Q.:

“High aspect ratio carboxylated cellulose nanofibers crosslinked to robust aerogels for superabsorption – flocculants; paving way from nanoscale to macro scale”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 20755–20766(2018)].

Technologie radiacyjne są obecnie szeroko wykorzystywane do modyfikacji polimerów zarówno w skali laboratoryjnej jak też w skali przemysłowej [Applications of Ionising Radiation in Materials Processing, ed. Institute of Nuclear Chemistry and Technology Warszawa 2017, Vol. 1, 2. ISBN 978-83-93393935-8-9, <http://www.ichtj.waw.pl>]. Wynika to z faktu, że możliwe jest zainicjowanie procesów degradacji, utlenienia, sieciowania bądź szczepienia rozmaitych monomerów, metodą radiacyjną. Metody te nie wymagają, lub umożliwiają ograniczenie stosowania inicjatorów lub środków zatrzymujących procesy wolnorodnikowe, co pozwala unikać toksycznych i żrących chemikaliów i sprawia że procesy radiacyjne są bardziej przyjazne środowisku od procesów chemicznych. Warto przy tym wspomnieć, że produkty powstające w polimerach w wyniku radiacyjnie inicjowanych procesów mogą mieć inny skład od produktów tworzących się w wyniku odpowiednich procesów inicjowanych chemicznie.

Techniki radiacyjne znalazły zastosowanie również do sieciowania polisacharydów, co umożliwiło otrzymywanie hydrożeli stosowanych do celów medycznych (np. w opatrunkach hydrożelowych) jak też do celów przemysłowych, rolniczych i ochronie środowiska, np. w charakterze absorbentów zanieczyszczeń. Układy oparte o celulozę należą do najczęściej sieciowanych radiacyjnie układów polisacharydowych.

Należy jednak zaznaczyć, że naturalne (mikro-metryczne) polisacharydy, w tym mikrometryczna celuloza, nie ulegają sieciowaniu pod wpływem promieniowania jonizującego, ponieważ w standardowych warunkach uprzywilejowanym procesem jest degradacja. Radiacyjne sieciowanie następuje tylko w przypadku pochodnych eterowych i estrowych polisacharydów, a procesy muszą być prowadzone dla past o wysokich koncentracjach polisacharydu [Fei, B., Wach, R.A., Mitomo, H., Yoshii, F., Kurne, T.: Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 278–283(2000); Wach, R.A., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F.: Radiation crosslinking of carboxymethylcellulose of various degree of substitution at high concentration in aqueous solutions of natural pH. *Radiat. Phys. Chem.*, 68, 771–779 (2003); Zhao, L., Mitomo, H., Nagasawa, N., Yoshii, F., & Kume T.: Radiation synthesis and characteristic of the hydrogels based on carboxylated chitin derivatives. *Carbohydr. Polym.*, 51, 169–175 (2003); Nagasawa, N., Yagi, T., Kurne, T., & Yoshii, F.: Radiation crosslinking of carboxymethyl starch. *Carbohydr. Polym.*, 58, 109–113 (2004)].

W przypadku pochodnych mikro-metrycznej celulozy (np. karboksymetylocelulozy czy hydroksyetylocelulozy) wymagane są koncentracje zaczynające się od 5%. Dla uzyskania sieciowania należy zastosować dawki w zakresie 30–100 kGy.

Jakkolwiek znane są już próby sieciowania nanocelulozy (nano-metrycznej celulozy) na drodze chemicznej z wykorzystaniem silnych środków sieciujących, jak też rozpoznano procesy sieciowania radiacyjnego niektórych pochodnych eterowych i estrowych mikrocelulozy, nieznane są dotychczas jednak dane wskazujące na przeprowadzenie sieciowania radiacyjnego (czyli bez odczynników sieciujących) nanocelulozy. Obecnie proponowane rozwiązanie wypełnia powyższą lukę.

Wynalazek rozwiązuje problem otrzymywania ulepszanego materiału w wyniku modyfikacji radiacyjnej nanocelulozy w postaci dyspersji korzystnie wodnych, bez użycia odczynników chemicznych.

Zmodyfikowany materiał zwłaszcza do produkcji hydrożeli i aerożeli uzyskiwany na bazie nanocelulozy, charakteryzuje się tym, że stanowi go dyspersja nanocelulozy w postaci estru kwasu siarkowego w rozpuszczalniku polarnym, korzystnie w wodzie, zawierająca 1 do 25 części wagowych, a najkorzystniej od 5 do 10 części wagowych nanocelulozy oraz od 99 do 75 części wagowych rozpuszczalnika, korzystnie 95 do 90 części wagowych, poddana działaniu promieniowania jonizującego, korzystnie elektronowego lub gamma.

Korzystnie zmodyfikowany materiał zawiera celulozę nanokrystaliczną (CNC), celulozę nanowłóknistą (CNF) lub nanowiskersy.

Korzystnie dyspersja została wytworzona poprzez napromieniowanie w atmosferze powietrza lub w atmosferze gazu obojętnego: azotu, argonu, helu lub w próżni, przy zastosowaniu dawek w zakresie do 100 kGy, korzystnie w zakresie 20–65 kGy.

Korzystnie zmodyfikowany materiał ma postać stałą uzyskaną w wyniku wysuszenia dyspersji, korzystnie na drodze liofilizacji lub w punkcie krytycznym.

Sposób wytwarzania zmodyfikowanego materiału, zwłaszcza do produkcji hydrożeli i aerożeli na bazie nanocelulozy, charakteryzuje się tym, że tworzy się dyspersję nanocelulozy w postaci estru kwasu

siarkowego, w rozpuszczalniku polarnym, korzystnie w wodzie, poprzez zmieszanie od 1 do 25, a korzystnie od 5 do 10 części wagowych nanocelulozy oraz od 99 do 75, a korzystnie od 95 do 90 części wagowych rozpuszczalnika polarnego, korzystnie wody, następnie otrzymaną tak dyspersję poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, korzystnie elektronowego lub gamma.

Korzystnie stosuje się celulozę nanokrystaliczną (CNC), celulozę nanowłóknistą (CNF) lub nanowiskersy.

Korzystnie dyspersję uzyskuje się na drodze homogenizacji w temperaturze pokojowej lub korzystnie w temperaturze podwyższonej w zakresie do 99°C, najkorzystniej 50°C – 75°C, w ciągu 15–120 min.

Korzystnie otrzymaną dyspersję stosuje się bezpośrednio w uzyskanej postaci lub poddaje suszeniu, korzystnie z zamrożonego łoża na drodze liofilizacji lub w punkcie krytycznym.

Korzystnie napromieniowanie prowadzi się w atmosferze powietrza, w atmosferze gazu obojętnego: azotu, argonu, helu lub w próżni, stosując dawki w zakresie do 100 kGy, korzystnie w zakresie 40–65 kGy w przypadku dyspersji homogenizowanych w temperaturze pokojowej, a w przypadku dyspersji homogenizowanych w podwyższonej temperaturze korzystnie w zakresie 20–30 kGy.

Obecnie proponowany proces sieciowania radiacyjnego nanocelulozy jest korzystny w porównaniu do znanych procesów sieciowania radiacyjnego pochodnych mikrocelulozy dlatego, że sieciowanie nanocelulozy następuje przy niższych koncentracjach dyspersji w zakresie już od 1%, a optimum w zakresie 5%–10% wobec optimum koncentracji w zakresie 20–30% wymaganych w przypadku hydrofitycznych pochodnych mikrocelulozy.

Napromieniowanie, w zastosowanych warunkach według wynalazku, dyspersji korzystnie wodnych nanocelulozy (w postaci zawiesin i past) powoduje sieciowanie polisacharydu, z czym związane jest pojawienie się w dyspersjach frakcji żelowej.

O zachodzącym sieciowaniu świadczy również wydatny wzrost temperatury rozkładu termicznego polisacharydu, co wynika z eliminacji w trakcie procesów sieciowania tlenu z grup siarczanowych obecnych w wyjściowej nanocelulozie [Wang et al., „High aspect ratio carboxylated cellulose nanofibers crosslinked to robust aerogels for superabsorption – flocculants; paving way from nanoscale to macroscale”, ACS Appl. Mater. Interfaces 10 20755–20766 (2018)]. Rozkład grup siarczanowych zachodzi przy ogrzewaniu wyjściowych próbek w stosunkowo niskiej temperaturze (w zakresie do ok. 260°C), a ich całkowita lub częściowa eliminacja następująca w wyniku sieciowania radiacyjnego sprawia, że nie występują lub są mniej liczne w usieciowanym produkcie, co przyczynia się do ograniczenia etapu rozkładu związanego z tym procesem i wiedzie do zasadniczego podwyższenia temperatury rozkładu termicznego polimeru. Radiacyjnie zmodyfikowane materiały po wysuszeniu na drodze liofilizacji charakteryzowała również zmieniona struktura w fazie stałej.

Zmodyfikowane materiały uzyskiwane według wynalazku z zastosowaniem techniki radiacyjnej mogą być stosowane, samodzielnie lub w układach wieloskładnikowych, do otrzymywania hydrożeli o wysokiej zdolności do pochłaniania wody, jak też do otrzymywania superlekkich aerożeli. Istotną zaletą aerożeli otrzymywanych z zastosowaniem tych materiałów jest ich zwiększona odporność cieplna w porównaniu do aerożeli otrzymywanych z wykorzystaniem wyjściowej nanocelulozy.

W wyniku obserwacji prowadzonej za pomocą mikroskopu świetlnego stwierdzono w aerożelach uzyskanych po liofilizacji napromieniowanych próbek zmniejszenie wielkości mikroporów, o czym świadczą wygładzone powierzchnie bloków w porównaniu do powierzchni obserwowanych w nienapromieniowanych próbkach, co przedstawiono na rysunku na ilustracjach na Fig. 2.

O zwiększeniu stopnia usieciowienia po napromieniowaniu wnioskowano na podstawie obserwacji wizualnych wskazujących na tworzenie się w napromieniowanych dyspersjach wodnych frakcji żelowej oraz na podstawie badań termogravimetrycznych (TGA), analizując podwyższenie temperatury rozkładu termicznego przy ogrzewaniu napromieniowanych próbek w odniesieniu do nienapromieniowanych. Metoda termogravimetryczna posłużyła również do oceny konkurencyjnych procesów degradacji zachodzącej wskutek napromieniowania (na które w niektórych przypadkach wskazywało zmniejszenie masy pozostałości w wysokiej temperaturze (600°C)). Obserwacje struktury aerożeli prowadzono za pomocą mikroskopu optycznego.

Uzyskiwany w postaci żelu lub pasty materiał może być wykorzystywany bezpośrednio w postaci powyższej dyspersji wodnej (żelu lub pasty), lub poddany wysuszeniu, a następnie stosowany do otrzymywania hydrożeli i aerożeli, samodzielnie lub jako jeden ze składników w układach wieloskładnikowych.

Zmodyfikowane według wynalazku materiały charakteryzują się zwiększoną odpornością cieplną, i mogą być stosowane do otrzymywania aerożeli o zwiększonej odporności cieplnej.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady

#### Przykład I

Przygotowano w temperaturze pokojowej 10 % zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy. Zawiesinę podzielono na trzy części. Dwie części poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 28 i 56 kGy. Po napromieniowaniu zaobserwowano powstawanie frakcji żelowej, co pokazano na ilustracji Fig. 1.

#### Przykład II

Przygotowano w temperaturze pokojowej 10% zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego. Zawiesinę podzielono na dwie części i jedną z tych części poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z użyciem dawki 56 kGy. Próbkę została zamrożona w ciekłym azocie i wysuszona w liofilizatorze. Dla otrzymanych w ten sposób stałych preparatów przeprowadzono obserwacje za pomocą mikroskopu optycznego przy powiększeniu 200-krotnym.

W przypadku napromienionej próbki zaobserwowano bloki o gładkich powierzchniach w porównaniu do nienapromienionych próbek, co wskazuje na mikropory o mniejszych rozmiarach. Na rysunku Fig. 2 pokazano przykładowe obrazy z mikroskopu optycznego stałych próbek otrzymanych po zliofilizowaniu nienapromienionych (0 kGy) i napromienionych (56 kGy) 10-procentowych dyspersji wodnych CNC.

#### Przykład III

Przygotowano w temperaturze pokojowej 10% zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego. Zawiesinę podzielono na trzy części. Jedną z tych części pozostawiono jako odnośnik, a dwie poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 28 i 56 kGy. Napromienione dyspersje charakteryzowała większa przezroczystość w porównaniu do wyjściowej nieprzezroczystej „mlecznej” dyspersji, przy czym efekt ten był bardziej widoczny po napromieniowaniu z użyciem dawki 56 kGy, i co świadczyło o powstaniu frakcji żelowej. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. Zaobserwowano podwyższenie temperatury rozkładu termicznego napromienionych próbek w porównaniu do próbki nienapromienionej tym wyższe im wyższą dawkę promieniowania zastosowano. Tak więc 20-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 241°C, a w przypadku próbek napromienionych w temperaturze 273°C (przy 28 kGy) i w temperaturze 295°C (przy 56 kGy). 40-procentowy ubytek masy rejestrowano odpowiednio w temperaturze 312°C (0 kGy), 336°C (28 kGy) i 337°C (56 kGy). W temperaturze 600°C próbki zawierały odpowiednio 31,50% (0 kGy), 30,25% (28 kGy) i 29,62% (56 kGy) nierozłożonego materiału.

#### Przykład IV

Przygotowano w temperaturze pokojowej 10% zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego. Zawiesinę podzielono na trzy części. Jedną z tych części pozostawiono jako odnośnik, a dwie poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 56 i 80 kGy. Napromienione dyspersje charakteryzowała większa przezroczystość w porównaniu do wyjściowej nieprzezroczystej „mlecznej” dyspersji. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. Zaobserwowano podobne podwyższenie temperatury zasadniczego etapu rozkładu termicznego obu napromienionych próbek w porównaniu do próbki nienapromienionej. Tak więc 20-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 241°C, a w przypadku próbek napromienionych w temperaturze 295°C (przy 56 kGy) i 293°C (przy 80 kGy). Natomiast 40-procentowy ubytek masy rejestrowano odpowiednio w temperaturze 312°C (0 kGy), 337°C (56 kGy) i 311°C (80 kGy). W temperaturze 600°C próbki zawierały odpowiednio 31,50% (0 kGy), 29,62% (56 kGy) i 20,23% nierozłożonego materiału.

#### Przykład V

Przygotowano 10% zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego na drodze homogenizacji w zakresie temperatury 50–60°C w ciągu 1.30 godziny. Zawiesinę podzielono na trzy części. Jedną z tych części pozostawiono jako odnośnik, a dwie poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 28 i 56 kGy.

Po napromieniowaniu zaobserwowano powstawanie frakcji żelowej. Napromieniowane dyspersje charakteryzowała zwiększona przezroczystość w porównaniu do wyjściowej nieprzezroczystej dyspersji. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. Zaobserwowano podwyższenie temperatury rozkładu termicznego napromieniowanych próbek w porównaniu do próbki nienapromieniowanej, przy czym obie napromieniowane próbki charakteryzowała podobna odporność cieplna. Tak więc 20-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 248°C, a w przypadku próbek napromieniowanych w temperaturze 290°C (przy 28 kGy) i w temperaturze 292°C (przy 56 kGy). 40-procentowy ubytek masy rejestrowano odpowiednio w temperaturze 320°C (0 kGy), 315°C (28 kGy) i 337°C (56 kGy). W temperaturze 600°C próbki zawierały odpowiednio 33,16% (0 kGy), 26,84% (28 kGy) i 28,47% (56 kGy) nierozłożonego materiału.

#### Przykład VI

Przygotowano w temperaturze pokojowej 5% zawiesinę wodną nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego. Zawiesinę podzielono na trzy części. Jedną z tych części pozostawiono jako odnośnik a dwie poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 28 i 56 kGy. Napromieniowane dyspersje charakteryzowała zwiększona przezroczystość w porównaniu do wyjściowej nieprzezroczystej dyspersji. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. Zaobserwowano podwyższenie temperatury rozkładu termicznego napromieniowanych próbek w porównaniu do próbki nienapromieniowanej, tym wyższe im wyższą dawkę promieniowania zastosowano. Tak więc 20-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 244°C, a w przypadku próbek napromieniowanych w temperaturze 268°C (przy 28 kGy) i w temperaturze 293°C (przy 56 kGy). 40-procentowy ubytek masy rejestrowano odpowiednio w temperaturze 312°C (0 kGy), 344°C (28 kGy) i 333°C (56 kGy). W temperaturze 600°C próbki zawierały odpowiednio 31,69% (0 kGy), 29,57% (28 kGy) i 29,62% (56 kGy) nierozłożonego materiału.

#### Przykład VII

Przygotowano dwie 10% zawiesiny wodne nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego. Jedną zawiesinę homogenizowano w temperaturze pokojowej, natomiast drugą homogenizowano w zakresie temperatury 50–60°C w ciągu 1.30 godziny. Każdą z tych zawiesin podzielono na dwie części, z których jedną pozostawiono jako odnośnik, a drugą poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem w obu przypadkach dawki 28 kGy. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. Stwierdzono, że przeprowadzenie wstępnego ogrzewania dyspersji przed napromieniowaniem umożliwia otrzymanie po napromieniowaniu preparatu o wyższej trwałości cieplnej w porównaniu do dyspersji (zawiesiny) nieogrzewanej. Tak więc, 20-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku nieogrzewanej próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 241°C, a w przypadku próbki napromieniowanej w temperaturze 273°C. W przypadku przeprowadzenia ogrzewania uzyskiwano wartości 248°C (0 kGy) i 290°C (28 kGy). 40-procentowy ubytek masy rejestrowano w przypadku próbek nieogrzewanych odpowiednio w temperaturze 312°C (0 kGy) i 336°C (28 kGy), a w przypadku próbek ogrzewanych 320°C (0 kGy) i 337°C (56 kGy). W temperaturze 600°C nieogrzewane próbki zawierały odpowiednio 31,50% (0 kGy) i 30,25% (28 kGy) nierozłożonego materiału. W przypadku próbek ogrzewanych uzyskiwano wartości odpowiednio równe 33,16% (0 kGy) i 28,26,84% (28 kGy).

#### Przykład VIII

Przygotowano w temperaturze pokojowej 20% pastę nanokrystalicznej celulozy w postaci estru kwasu siarkowego w wodzie. Pastę podzielono na trzy części. Jedną z tych części pozostawiono jako odnośnik, a dwie poddano napromieniowaniu w akceleratorze elektronów w powietrzu z zastosowaniem dawek odpowiednio 28 i 56 kGy. Napromieniowane próbki zachowały postać pasty. Wszystkie próbki wysuszono w temperaturze pokojowej w powietrzu i poddano badaniom termogravimetrycznym. 30-procentowy ubytek masy zarejestrowano odpowiednio w przypadku próbki odnośnikowej (0 kGy) w temperaturze 247°C, a w przypadku próbek napromieniowanych w temperaturze 249°C (przy 28 kGy) i w temperaturze 261°C (przy 56 kGy). W temperaturze 255°C zanotowano ubytek masy na poziomie 60%, 63% i t 65%. W temperaturze 600°C próbki zawierały odpowiednio 32,79% (0 kGy), 31,91% (28 kGy) i 30,28% (56 kGy) nierozłożonego materiału.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Zmodyfikowany materiał na bazie nanocelulozy do produkcji nowej generacji materiałów, zwłaszcza hydrożeli i aerożeli, **znamienny tym**, że stanowi go dyspersja nanocelulozy w postaci estru kwasu siarkowego w rozpuszczalniku polarnym, korzystnie w wodzie, zawierająca 1 do 25 części wagowych, a najkorzystniej od 5 do 10 części wagowych nanocelulozy oraz od 99 do 75 części wagowych rozpuszczalnika, korzystnie 95 do 90 części wagowych, poddana działaniu promieniowania jonizującego, korzystnie elektronowego lub gamma.
2. Zmodyfikowany materiał na bazie nanocelulozy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera celulozę nanokrystaliczną (CNC), celulozę nanowłóknistą (CNF) lub nanowiskersy.
3. Zmodyfikowany materiał na bazie nanocelulozy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że dyspersja została wytworzona poprzez napromieniowanie w atmosferze powietrza lub w atmosferze gazu obojętnego: azotu, argonu, helu lub w próżni, przy zastosowaniu dawek w zakresie do 100 kGy, korzystnie w zakresie 20–65 kGy.
4. Zmodyfikowany materiał na bazie nanocelulozy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ma postać stałą uzyskaną w wyniku wysuszenia dyspersji, korzystnie na drodze liofilizacji lub w punkcie krytycznym.
5. Sposób wytwarzania zmodyfikowanego materiału na bazie nanocelulozy, zwłaszcza do produkcji hydrożeli i aerożeli, **znamienny tym**, że tworzy się dyspersję nanocelulozy w postaci estru kwasu siarkowego, w rozpuszczalniku polarnym, korzystnie w wodzie, poprzez zmieszanie od 1 do 25, a korzystnie od 5 do 10 części wagowych nanocelulozy oraz od 99 do 75, a korzystnie od 95 do 90 części wagowych rozpuszczalnika polarnego, korzystnie wody, następnie otrzymaną tak dyspersję poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, korzystnie elektronowego lub gamma.
6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się celulozę nanokrystaliczną (CNC), celulozę nanowłóknistą (CNF) lub nanowiskersy.
7. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że dyspersję uzyskuje się na drodze homogenizacji w temperaturze pokojowej lub korzystnie w temperaturze podwyższonej w zakresie do 99°C, najkorzystniej 50°C – 75°C, w ciągu 15–120 min.
8. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że otrzymaną dyspersję stosuje się bezpośrednio w uzyskanej postaci lub poddaje suszeniu, korzystnie z zamrożonego łoża na drodze liofilizacji lub w punkcie krytycznym.
9. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że napromieniowanie prowadzi się w atmosferze powietrza, w atmosferze gazu obojętnego azotu, argonu, helu lub w próżni, stosując dawki w zakresie do 100 kGy, korzystnie w zakresie 40–65 kGy w przypadku dyspersji homogenizowanych w temperaturze pokojowej a w przypadku dyspersji homogenizowanych w podwyższonej temperaturze korzystnie w zakresie 20–30 kGy.

## Rysunki

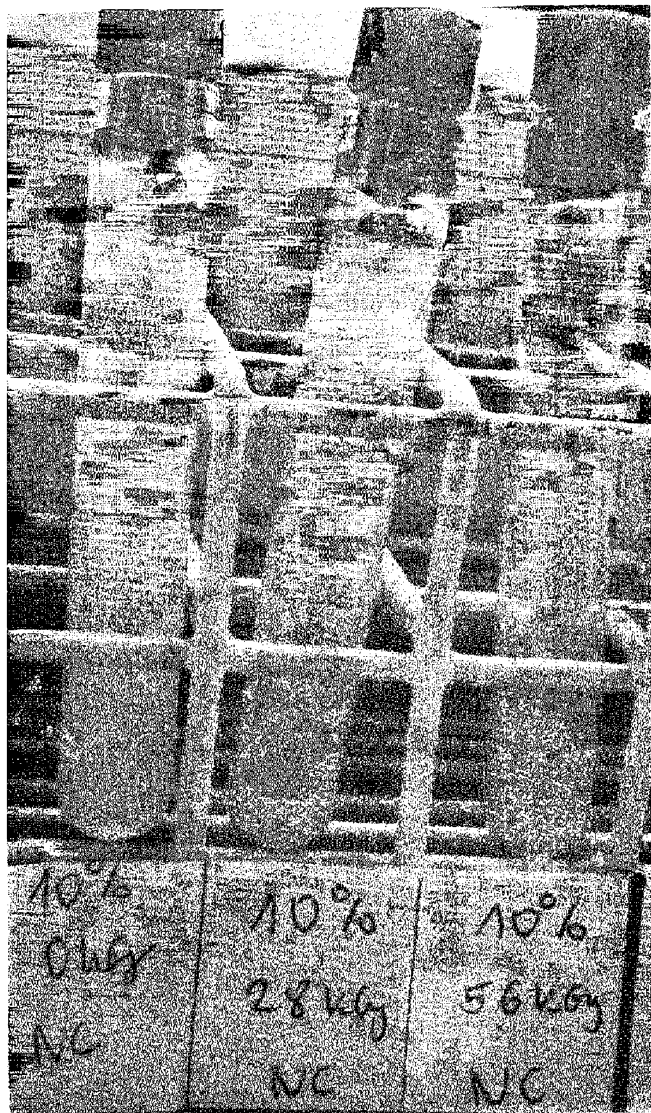


Fig. 1: zmiany zachodzące w 10 % dyspersjach wodnych, po napromieniowaniu z użyciem dawek 28 i 56 kGy.

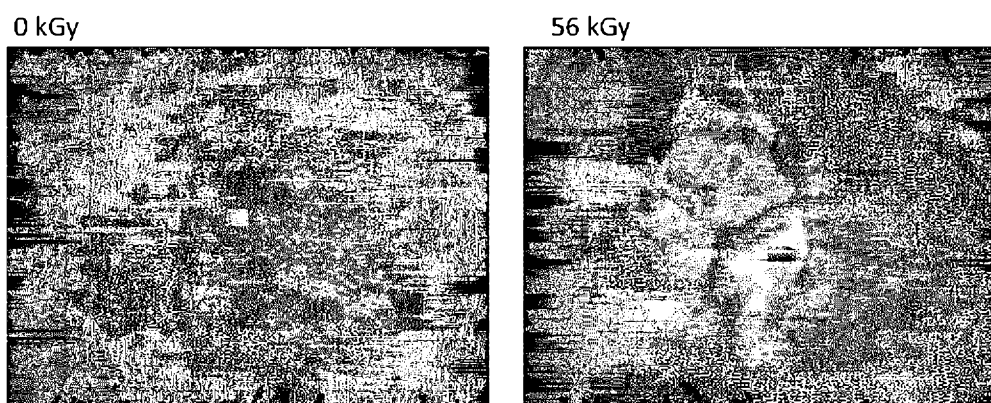


Fig. 2: Przykłady obrazów z mikroskopu optycznego stałych próbek otrzymanych po zliofilizowaniu nienapromieniowanych (0 kGy) i napromieniowanych (56 kGy) 10 – procentowych dyspersji wodnych CNC.