

# A cellulóz alapú természetes szálak módosítására irányuló kutatások a BME vegyészmérnöki és biomérnöki karán

Dr. Borsa Judit

A természetben megújuló nyersanyagok, a cellulózforrások átalakítása, feldolgozása iránti érdeklődés az elmúlt időszakban – a környezetvédelem és a fenntartható fejlődés előtérbe kerülésével – jelentősen nőtt.

A cellulóz alapú természetes szálak módosítására irányuló kutatásaink fő célja egyes fizikai és kémiai kezelések hatásának megismerése, ill. új tulajdonságok kialakítása. Ezekről a kutatásokról adunk rövid áttekintést.

## A kutatás főbb területei

1. Pamutcellulóz duzzasztása tetrametil-ammonium-hidroxiddal a hagyományos nátrium-hidroxidos duzzasztással összehasonlítva.
2. Pamutcellulóz kismértékű karboxi-metilezése a cellulóz száljellegének megtartásával, a módosított szál jellemzése, felhasználhatósága (szennyeleresztés, mikrobaellenes hatás).
3. Pamutcellulóz ojtása (ún. cellulóz ojtott kopolimerek kialakítása) nagyenergiájú sugárzással iniciált ojtással.
4. Rostkender és len kíméletes finomítása ruházat és szálerősítésű kompozit céljára.

### 1. Pamutcellulóz duzzasztása tetrametil-ammonium-hidroxiddal a hagyományos nátrium-hidroxidos duzzasztással összehasonlítva [1-5]

A cellulóz molekulái a rendezett ún. szuper-molekuláris szerkezet miatt kevésbé hozzáférhetőek a vegyszerek számára, ezért a feldolgozás során gyakran van szükség ún. aktiválásra, amit a legtöbb esetben nátrium-hidroxid vizes oldatával végeznek. A nátrium-hidroxid duzzasztó hatása a cellulózra jól ismert, a textilipari gyakorlatban is alkalmazzák a lúgozást és a mercerezést. Mercerezéskor a nagy koncentrációjú lúg képes a kristályszerkezetet átalakítani (intrakristalinos duzzadás), új kristálmódosulat, a Cellulóz II alakul ki. A kristályátalakulás mértéke koncentrációfüggő.

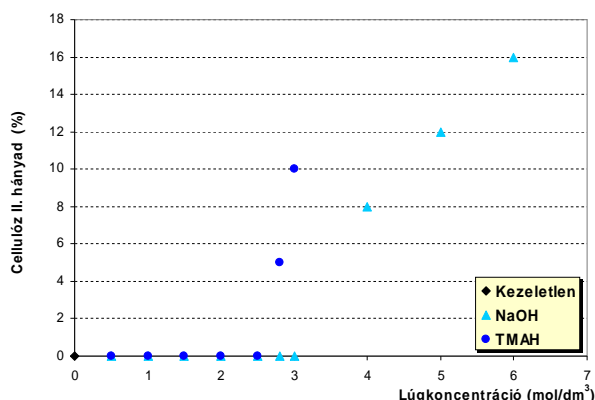
A kvaterner ammónium vegyületek is jól duzzaszt-

ják a cellulózt, ez a hatásuk lényegesen kevésbé ismert. Vizsgálatainkat a vegyületcsalád legkisebb tagjával, a tetra-metil-ammonium-hidroxiddal [TMAH:  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ ] végeztük. Számos tulajdonság vizsgálatával megállapítottuk, hogy a TMAH hatékonyabb duzzasztószer a cellulóznak, mint a NaOH. Ezt illusztrálja az egyik legfontosabb jellemző, a kristályátalakulás koncentrációfüggése az 1. ábrán.

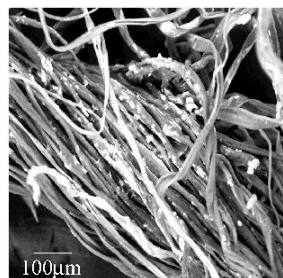
A TMAH-nak a nátrium-hidroxidénál nagyobb duzzasztó hatása a nagyobb méretű és apoláris szerkezetű kationnak tulajdonítható, amely képes behatolni a cellulóz kristályrácsának apoláris síkjaiába is. Ez a hatása speciális módosító reakciókban alkalmazható a kezelőoldat koncentrációjának függvényében.

### 2. Pamutcellulóz kismértékű karboxi-metilezése a cellulóz száljellegének megtartásával, a módosított szál jellemzése, felhasználhatósága (szennyeleresztés, mikrobaellenes hatás) [6-13]

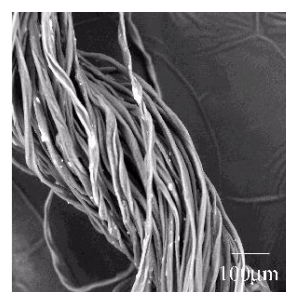
A cellulóz tulajdonságainak megváltoztatására mind a változás mértékét, mind annak tartósságát tekintve a leghatékonyabb módszer új funkciók csoportok bevitelére a molekulába. A cellulóz molekulán levő hidroxil csoportoknak kb. 2-3 %-át nagy térgérségű karboxi-metil csoportokra cseréltük, így módon olyan cellulózt nyerve, amelynek szerkezete lazább, fajlagos felülete nagyobb, vízben nagymértékben duzzad, a szál felülete gélyszerűvé válik. Feltártuk a kismértékű karboxi-metilezés okozta változásokat, meghatároztuk a különösen nagy hozzáférhetőségű cellulóz előállításra megfelelő reakciókörülményeket. A módosított pamut részlegesen gélyszerű, ezt a tulajdonságát – a kikészítőszerrel elért hatásoktól eltérően – anyagában hordozza, így az elért hatás tartós, mosásálló. Korábbi kutatásaink szerint az így kezelt pamutszövet nagyobb mértékben képes a peszticid szennyeződést megkötni, majd mosás után kevesebbet tart vissza, mint a kiindulási szövet, így védőruházat céljára alkalmas, továbbá a zsíros szennyeződés is eredményesebben távolítható el mosáskor a módosított szálból (tartós szennyeleresztő kikészítés – 2. ábra). A módosított szövetnek mikrobaellenes hatása is van (3. ábra).



1. ábra. A Cellulóz II kristály hányadának változása a kezelőoldat koncentrációjának függvényében

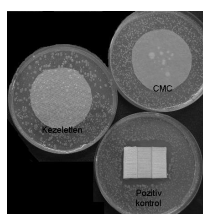
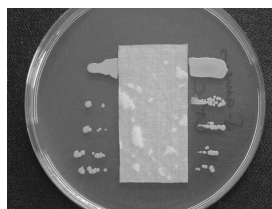


Kiindulási pamut

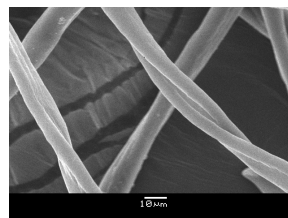


Karboxi-metilezett pamut

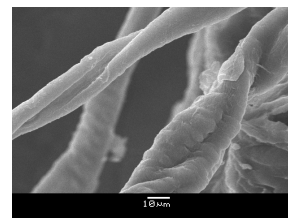
2. ábra. A mosás után visszamaradt olajos szennyeződés a kiindulási és a kis mértékben karboxi-metilezett pamut-szálon

*E. coli**S. aureus*

3. ábra. *Escherichia coli* és *Staphylococcus aureus* baktérium szaporodásának gátlása karboxi-metilezett pamutszövettel



Kezeletlen pamutszál



Ojtott pamutszál

4. ábra. Polimer bevonat kialakítása pamutszálon nagyenergiájú sugárzással iniciált ojtással

### 3. Pamutcellulóz ojtása nagyenergiájú sugárzással iniciált ojtással [14-20]

Viszonylag kis mennyiségű sugárzás hatására a cellulóz molekuláinon gyökök keletkeznek, amelyekre monomer molekulák kapcsolódnak, és láncképződés indul meg, így a cellulózhoz másik polimer kapcsolható (kopolimer képződik). Többek között vizsgáljuk a különböző monomerek, azok koncentrációjának, az alkalmazott sugárdózisnak a hatását a cellulóz különböző jellemzőire. A szál tulajdonságok nagyon jelentős mértékben megváltoznak, pl. a cellulózon hidrofób bevonat alakítható ki (4. ábra).

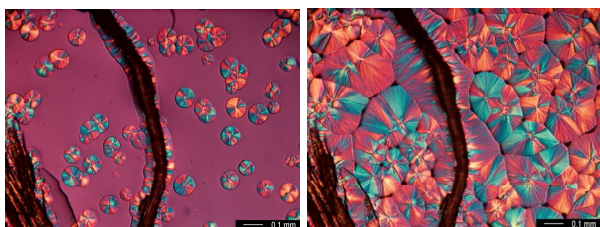
### 4. Rostkender finomítása ruházat és szálerősítésű kompozit céljára [21-23]

Az utóbbi időben nőtt az érdeklődés a természetes szálakkal erősített polimerek (kompozitok) iránt. A cellulóz szálak sűrűsége (kb. 1,52 g/cm<sup>3</sup>) lényegesen kisebb, mint a hagyományos erősítőszálé, az üvegé (2,5 g/cm<sup>3</sup>), a cellulóz szálak a feldolgozó szerszámokat kevésbé károsítják, mint az üveg, biodegradálhatók (ennek csak biodegradálható mátrix esetén van jelentősége), környezetbarátok, mert keletkezésük során anyagi szén-dioxidot kötettek meg, amennyi elégetésükkor felszabadul. A cellulóz szálak hátránya, hogy – poláris karakterük miatt – a többnyire polipropilén mátrixszal kevésbé kompatibilisak.

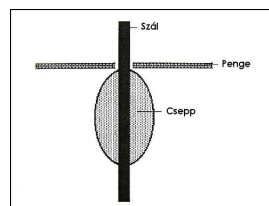
A kender rostjainak elválasztásával a rostátmérő csökken, a hozzáférhető felület nő, ami mind ruházati, mind kompozitkészítési szempontból előnyös. A felület módosításával a kompatibilitás is javítható.

A kender kéméletes finomítására vegyszeres kezelést, ultrahangot és ezek kombinációját alkalmazzuk. A többféle kezelés közül a szálátmérő-csökkenés alapján választottuk ki a megfelelőt. Többek között vizsgáljuk a polipropilén kristályosodását a kenderszálon (5. ábra), a polipropilén (PP) és a szál közötti adhéziót a szála.

A cellulóz alapú szálak módosítására irányuló kutatások széles együttműködésben folynak. Külön kö-



5. ábra. Polipropilén kezdeti és végső kristályosodása kenderszálon



5. ábra. Polipropilén csepp kenderszálon és a cseppelehúzás elve

szónet illeti a közreműködő kutatókat (lásd az alábbi irodalomjegyzéket), illetve a kooperáló intézményeket (BME Polimertechnika Tanszék, MTA Izotópkutató Intézet, MTA Kémiai Kutatóközpont, Bay Zoltán Anyagtudományi és Technológiai Intézet, Johannes Kepler Universität, Linz, Ausztria, Cornell Egyetem, USA, CSIR National Centre for Fibre, Textile and Clothing, Port Elisabeth, South Africa), továbbá Dr. Vass György tanár urat a kenderről adott hasznos tanácsaiért.

### Irodalom

1. Tanczos I., Borsa J., Juhász Z., Tóth T.: A tetrametil-ammonium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira I. A duzzasztószer (TMAH és NaOH) szorpciója pamutszöveten, a szövetek zsugorodása, *Magyar Textiltechnika* **53**, 35-37 (2000)
2. Tanczos I., Borsa J., Sajó I., Juhász Z., Tóth T.: A tetrametil-ammonium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira II. A pamutcellulóz szupermolekuláris szerkezete, *Magyar Textiltechnika* **53**, 75-77 (2000)
3. Tóth T., Borsa J., Reicher J., Sallay P., Sajó I., Tanczos I.: A tetrametil-ammonium-hidroxid (TMAH) hatása a cellulóz tulajdonságaira III. Mercerezés, *Magyar Textiltechnika* **54**, 80-83 (2001)
4. Tanczos, I., Borsa, J., Sajó, I., László, K., Juhász, Z. A., Tóth, T. M.: Effect of tetramethylammonium hydroxide on cotton cellulose compared to sodium hydroxide, *Macromolecular Chemistry and Physics* **201**(17), 2550-2556 (2000)
5. I. Tanczos, Gy. Pokol, J. Borsa, T. Tóth, H. Schmidt: The effect of tetramethyl-ammonium hydroxide in comparison with the effect of sodium hydroxide on the slow pyrolysis of cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **68-69**, 173-185 (2003)
6. Rácz, I., Borsa, J., Bodor, G.: Crystallinity and Accessibility of Fibrous Carboxymethylcellulose by Pad-Roll Technology, *Journal of Applied Polymer Science* **62**, 2015-2024 (1996)
7. Rácz, I., Borsa, J.: Swelling of Carboxymethylated Cellulose Fibers, *Cellulose* **4**, 293-303 (1997)
8. Rácz, I., Borsa, J., Obendorf, S. K.: Carboxymethylated Cotton Fabric for Pesticide Protective Work Clothes, *Textile Research Journal* **68**, 69-74 (1998)
9. Borsa, J., Ravichandran, V., Obendorf, S. K.: Distribution of the Carboxyl Groups in the Cross-Section of Carboxy-

- methylyated Cotton Fibers, Journal of Applied Polymer Science 72, 203-207 (1999)
10. Obendorf, S. K., Borsa, J.: Carboxymethylierung von Baumwollfläche zur Verbesserung der Trageeigenschaften, International Textile Bulletin 45, 40-42 (1999)
  11. Obendorf, S. K., Borsa, J.: Lipid Soil Removal from Chemically Modified Cotton, Detergent and Surfactant, 4 (3), 247-256 (2001)
  12. Borsa, J., Lázár, K., László K.: Antibacterial cotton fibre for hospital use (előadás), FiberMed06Conference - Fibrous Products in Medical and Health Care, Proc. (CD), Tampere, Finland, June 7-9, 2006
  13. Jakab E., Mészáros E., Borsa J.: Módosított cellulóz alapú szálak hőbomlása, Centenárium Vegyészkonferencia, Sopron, 2007 május 29 – június 1., Proceedings CD, A-P-13, 136. o.
  14. Jakab, E., Mészáros, E., Borsa, J.: Thermal Decomposition of Modified Cellulose Fibers, Proceedings CD, 137. o.
  15. Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Földváry, Cs., Hargittai, P., Zöld, O.: Effect of  $\gamma$ -irradiation on cotton-cellulose, Radiat. Phys. Chem. 55, 663-666 (1999)
  16. Takács, E., Wojnárovits, L., Földváry, Cs., Borsa, J., Sajó, I.: Radiation activation of cotton cellulose prior to alkali treatment, Res. Chem. Intermediates 27, 837-845 (2001)
  17. Tóth, T., Borsa, J., Takács, E., Effect of preswelling on radiation degradation of cotton cellulose, Radiat. Phys. Chem. 67, 513-515 (2003)
  18. Borsa, J., Tóth, T., Takács, E., Hargittai, P., Radiation modification of swollen and chemically modified cellulose, Radiat. Phys. Chem. 67, 509-512 (2003)
  19. Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Papp, J., Hargittai, P., Korecz, L.: Modification of cotton cellulose by preirradiation grafting, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B, 236, 259-265 (2005)
  20. Benke, N., Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J.: Preirradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres, Radiation Physics and Chemistry 76 (8-9), 1355-1359 (2007)
  21. Takács, E., Mirzadeh, H., Wojnárovits, L., Borsa, J., Mirzataheri, M., Benke, N.: Comparison of simultaneous and preirradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton-cellulose, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 265, 217-220 (2007)
  22. Borsa, J., Kosdi, B., Anandjiwala, R., Rácz, I., Takács, E., Hargittai, P.: Flax and hemp fibre reinforced polypropylene composites: Effect of fibre modification on fibre/matrix adhesion, Fibre Reinforced Composites Conference 2007, Port Elisabeth, South Africa, 9-12 December 2007, Proceeding
  23. Borsa, J., Rácz, I., Takács, E., Boguslavsky, L.: Effect of alkali/ultrasound treatments of flax and hemp fibers on fiber properties and fiber-polypropylene matrix interaction, Fiber Society Spring Conference, Mulhouse, France, May, 2008
  24. Borsa, J., László, K., Rácz, I., Takács, E., Boguslavsky, L., Tóth, T., Papp, K.: Mild refinement of flax and hemp fibres by alkali/ultrasound treatments, PORANAL2008, Debrecen, 2008 augusztus 27-30