

CELLULÓZ ALAPÚ SZÁLASANYAGOK MÓDOSÍTÁSA FELHASZNÁLÁSI LEHETŐSÉGEIK BŐVÍTÉSE CÉLJÁBÓL c. 048701 sz. OTKA-pályázat (2005-2009)

ZÁRÓJELENTÉS

A cellulóz a természetben megújuló értékes nyersanyag, sokféle új tulajdonságú termék kiindulásául szolgálhat. A kutatást ennek szellemében terveztük; a munka a terveknek megfelelően három fő részből állt:

- 1) Pamutcellulóz fizikai módosítása (duzzasztása)
- 2) Pamutcellulóz kémiai módosítása
 - a. Karboxi-metilezés; várhatóan baktériumellenes szál előállítás
 - b. Nagyenergiájú sugárzással iniciált ojtás
- 3) Rostkender kíméletes finomítása

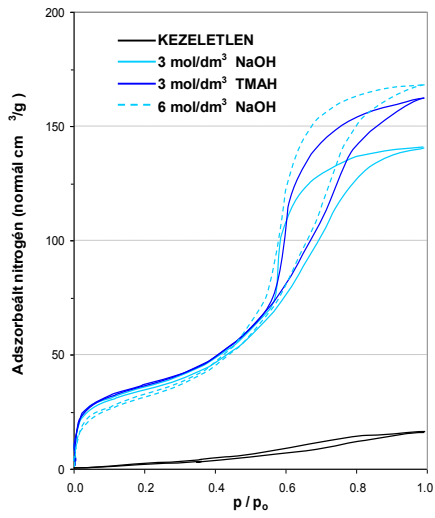
1) PAMUTCELLULÓZ FIZIKAI MÓDOSÍTÁSA (DUZZASZTÁS)

A cellulóz rendezett szerkezete miatt kevésbé hozzáférhető a felhasználása során alkalmazott különféle vegyszerek számára, ezért ún. aktiválásra van szükség. Erre a célra elsősorban nátrium-hidroxidot használnak, amely a cellulóz kristályszerkezetét is módosítani képes.

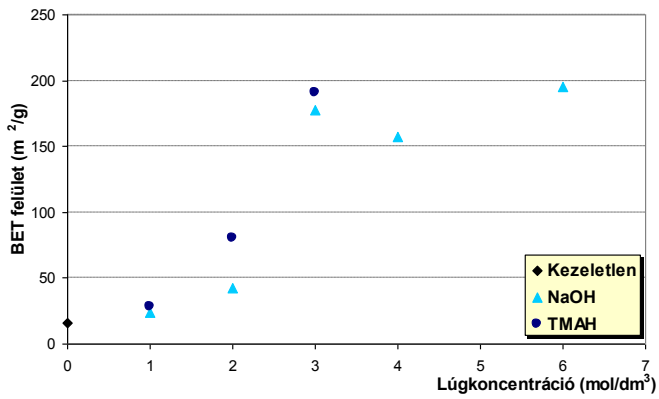
A kvaterner ammónium vegyületek ugyancsak intrakristallitos duzzasztószerek. Legkisebb képviselőjüknek, a tetrametilammónium-hidroxidnak (TMAH) a cellulózra gyakorolt hatását a nátrium-hidroxidéval összehasonlítva már korábban megállapítottuk, hogy a TMAH hatékonyabb duzzasztószer, mint a nátrium-hidroxid, ami a nagyobb méretű kationnak és a kation apoláris jellegének tulajdonítható.

A jelen kutatási szakaszban a **morfológiai változásokra** vonatkozó korábbi ismereteinket egészítettük ki, továbbá a vizsgálatokat kiterjesztettük **a nagyobb molekulatömegű, és ezért a cellulóz oldására is képes kvaterner ammónium-hidroxidok** hatásának tanulmányozására is.

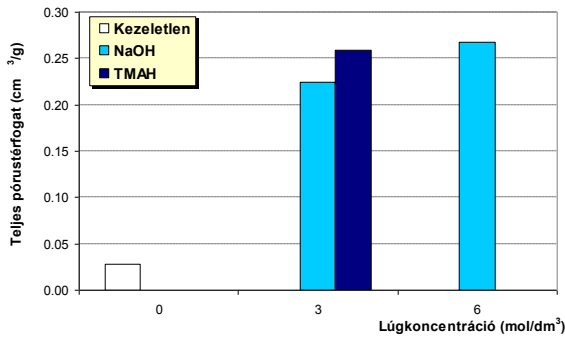
A pamutcellulóz morfológiájának változása – *BET-felület, porozitás, szálátmérő, mikroszkópi kép*: A cellulóz szerkezete a duzzasztást követő szárítás után összeesik, ezért a felület nagyságában és a pórusszerkezetben bekövetkező változásokat a szerkezet-összeesést megakadályozó oldószercsere (víz–izopropanol–n-hexán) után vizsgáltuk. Mind a NaOH, mind a TMAH hatására jelentősen megnőtt a cellulózon adszorbeálódott nitrogén mennyisége (*1/a ábra*), ill. az abból számított BET felület (*1/b ábra*) és összeporozitás (*1/c ábra*). A BET felület 6 M NaOH, ill. 3 M TMAH alkalmazásakor közel azonos: ez az érték kb. 12-szerese a kiindulási cellulózénak. Az átlagos pórusugár a duzzasztások hatására csökken, a duzzasztás a mikro- és mezopórusok ($d_{\text{pórus}} < 50\text{nm}$) kialakulásának kedvez; a két duzzasztószer közötti különbség ezen a téren minimális (*1/d ábra*).



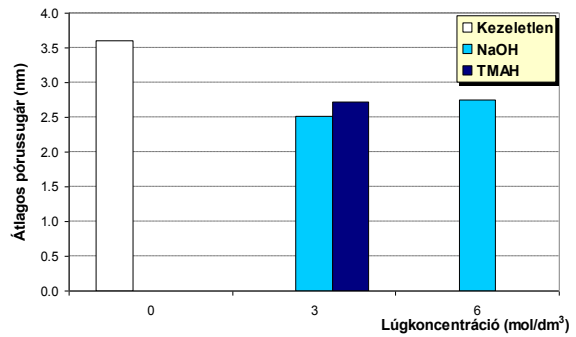
a)



b)



c)



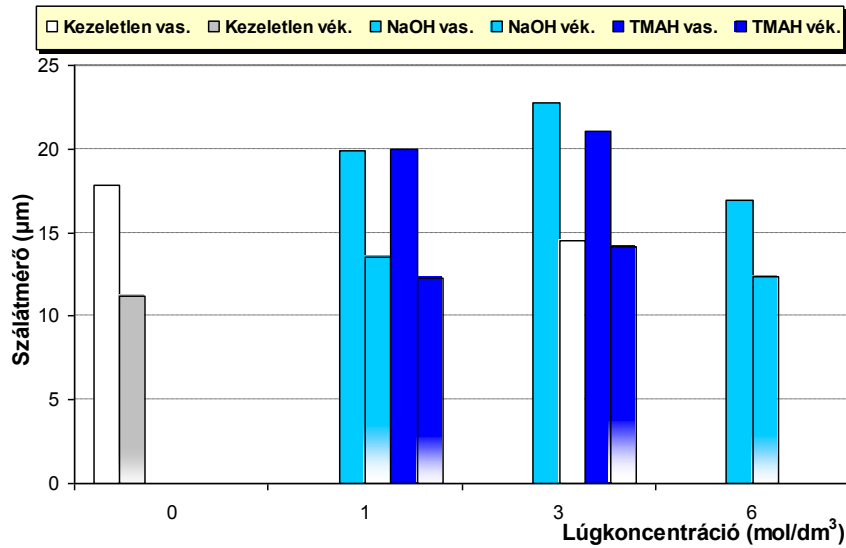
d)

1. *ábra* Különböző koncentrációjú nátrium-hidroxid és tetrametil-ammonium-hidroxid oldatokkal duzzasztott majd oldószercserével szárított cellulóz minták felülete és porozitása nitrogén-adszorpciós vizsgálatok alapján

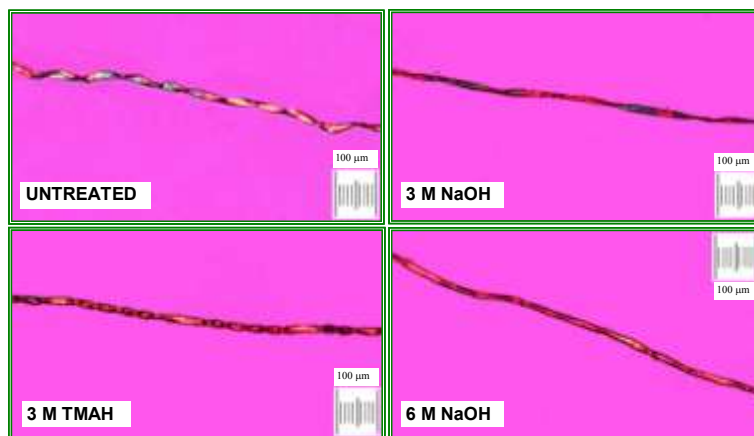
- Nitrogén adszorpciós/deszorpciós izoterma
- BET-felület
- Összporozitás
- Átlagos pórusugár

A duzzasztott majd vízből levegőn szárított pamutszálak átmérője – a szerkezet-összeesés ellenére – kismértékben meghaladja a kiindulási cellulózét, az átmérő a NaOH-koncentráció függvényében maximumot mutat (2. *ábra*).

A tetrametil-ammonium-hidroxidban duzzasztott pamutszál csavarodottsága – feltehetően a nagyobb szegmensmozgás és az azt követő nagyobb szerkezet-összeesés hatására – nő, és lényegesen nagyobb, mint a nátrium-hidroxiddal kezelt szálé (3. *ábra*).



2. ábra Különböző koncentrációjú nátrium-hidroxid és tetrametil-ammonium-hidroxid oldatokkal duzzasztott, majd vízből levegőn szárított pamutszálak átmérője a szál vastagabb, ill. vékonyabb keresztmetszetében



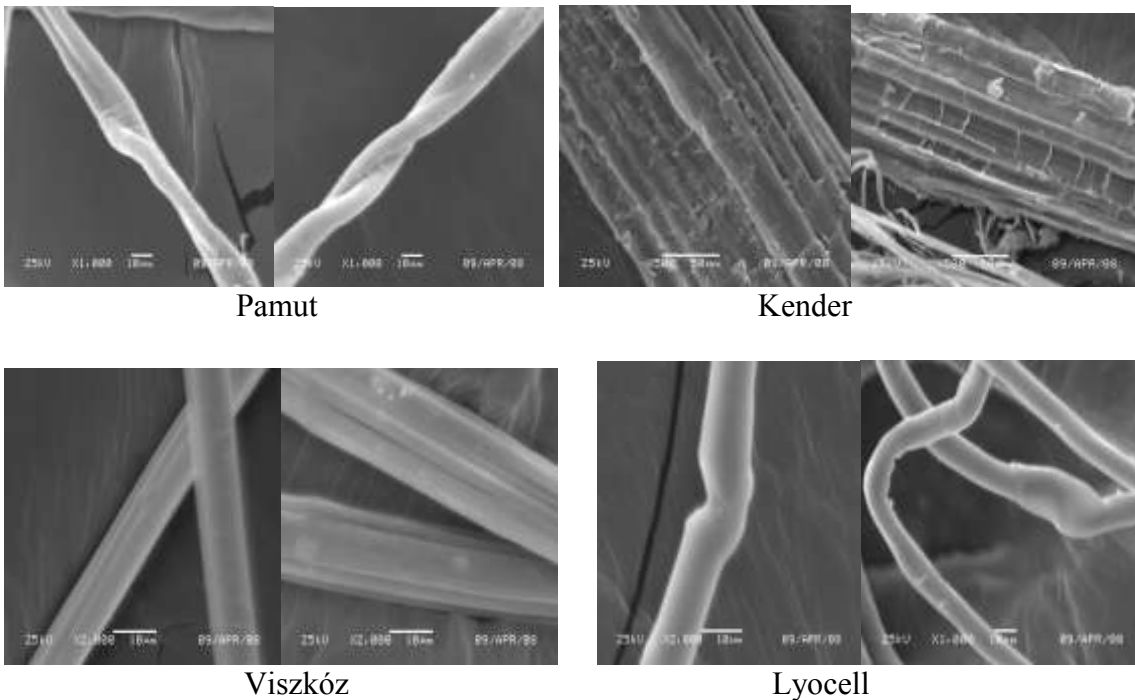
3. ábra Különböző koncentrációjú nátrium-hidroxid és tetrametil-ammonium-hidroxid oldatokkal duzzasztott, majd vízből levegőn szárított pamutszálak csavarodottsága

Tóth, T., Borsa, J., László, K., Takács, E., Hargittai, P., Tanczos, I.: *Effect of swelling agents on the morphology of cotton cellulose*, Poranal 2008 10th Internat Symp on Particle Size Analysis, Environm. Protection and Powder Technology, Pores and Particles for Environm. and Biomed. Appl., 2008

A nagyobb molekulatömegű kvaterner ammónium-hidroxidok közül a tetraetil-ammónium hidroxid (TEAH, M: 147,3) és a tetrabutil-ammónium-hidroxid (TBAH, M: 259,5) különböző koncentrációjú oldatainak a cellulóz kristályosságára és morfológiájára (fénymikroszkóp, elektronmikroszkóp, méretváltozások) gyakorolt hatását többféle szubsztrátumon (pamut, kender, hamumentes szűrőpapír, viszkóz, Lyocell), elsősorban szűrőpapíron vizsgáltuk. Az alapismeretek megszerzése távlatilag azt a célt szolgálja, hogy a cellulóz szálak, ill. rostok felületének oldásával a szál/rost rendszerben összefüggő mátrixot és ezzel önerősítésű tiszta cellulóz („all-cell”) kompozitot alakítsunk ki.

A kristályosság változását röntgendiffrakcióval vizsgálva megállapítottuk, hogy a TEAH minimális koncentrációja, amely mérhető kristályátalakuláshoz vezet, $1,8 \text{ mol/dm}^3$. $1,8 \text{ mol/dm}^3$ TEAH hatására a kristályosság – a kioldódás következtében – 65 %-ról 75 %-ra nőtt, a kristályos részben 10 % Cellulóz II kristály keletkezett, ami a teljes kristályosság 13 %-a. $1,8 \text{ mol/dm}^3$ TBAH alkalmazása esetén a kristályosság 65 %-ról 70 %-ra nőtt, a kristályos részben 15 % Cellulóz II kristály van, ami a teljes kristályosság 21 %-a. A kristályátalakulás mintegy 2 perc alatt lejátsszódik, tehát a folyamat a később esetleg lehetséges kompozitgyártáshoz elég gyors. A kristályosság-változás koncentrációfüggésére kapott adatok jól egyeznek azzal, hogy korábbi tanszéki kutatások szerint a kisebb molekulájú TMAH intrakristallitos hatása 2 mol/dm^3 koncentrációban volt megfigyelhető.

A morfológiai változások már kisebb koncentráció esetén is jelentkeztek: a pamutszál csavarodottsága nőtt, a kender morfológiai egységei élesebben láthatóvá váltak, a viszkóz felületén éles barázdák jelentek meg, a Lyocell szálon pedig harántirányú csíkok voltak megfigyelhetők (4. ábra).



4. ábra Kezeletlen és 20 w/w %-os ($0,766 \text{ mol/dm}^3$) TBAH-ban 60 percig duzzasztott, semlegesített és izopropil-alkohollal öblített cellulóz alapú szálak

A *méretváltozás* a papírlap vastagságának növekedésében és területének zsugorodásában jelentkezik. Azonos koncentrációjú ($1,8 \text{ mol/dm}^3$) TEAH és TBAH közül az utóbbi lényegesen nagyobb méretváltozást okoz, különösen egyértelműen látszik ez a papírlap zsugorodásában (kb. 30, ill. 60 %). Azonos duzzasztószer különböző koncentrációjú oldatának hatása is nagyon eltérő: a TEAH oldat koncentrációjának $1,5 \text{ mol/dm}^3$ -ről $1,8 \text{ mol/dm}^3$ -re növelése a papírlap vastagságnövekedését meghatszorozza.

Papírlapokból duzzasztással és préseléssel kialakított önerősítésű cellulóz kompozitok előállítására előkísérleteket végeztünk: a hajlékony lapok merev lemezzé váltak; a munkát a préselési technológia kidolgozásával fogjuk folytatni.

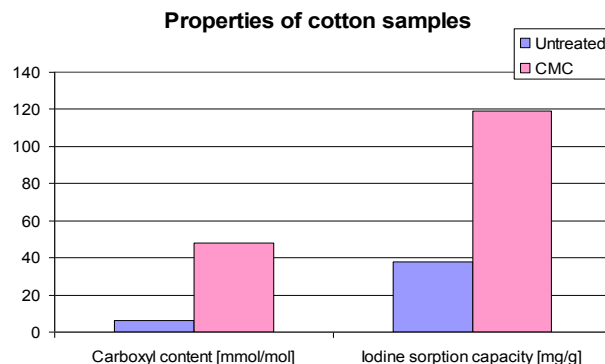
2) PAMUTCELLULÓZ KÉMIAI MÓDOSÍTÁSA

Pamutcellulózt kismértékben **alkileztünk** (karboxi-metilezés), továbbá nagyenergiájú sugárzással iniciálva többféle monomert **ojtottunk** a cellulóz láncmolekulára.

a) ALKILEZÉS: KARBOXI-METILEZÉS

A cellulóz hidroxilcsoportjainak kismértékű karboxi-metilezése ($DS < 0,1$) jelentős tulajdonságváltozásokat okoz, amelyekről korábban sok információt gyűjtöttünk. Ennek a munkának közvetlen folytatásaként **a karboxi-metilező eljárás fejlesztése** (vegyszerkoncentráció- és hőmérsékletcsökkentés), a módosított cellulóz **termikus jellemzői, baktériumellenes hatása és a hatás mechanizmusa** került előtérbe.

A karboxi-metilező eljárás fejlesztése: A karboxi-metilezésre a korábbiakban alkalmazottnál kedvezőbb körülményeket dolgoztunk ki (kisebb vegyszerkoncentráció és kezelési hőmérséklet, hosszabb reakcióidő). Ez az alkilezési reakció is megfelelő helyettesítési fokot (karboxil-tartalom) és ebből következő szerkezetlaxulást eredményezett. A megnövekedett felületet a jódszorpciós kapacitással jellemeztük (5. ábra).



5. ábra A csökkentett vegyszerszempénnyel, szobahőmérsékleten karboxi-metilezett pamutcellulóz karboxiltartalma és jódszorpciós kapacitással jellemzett hozzáférhetősége (felülete)

A kismértékben karboxi-metilezett pamutcellulóz termikus bomlása

A kiindulási és a kismértékben karboxi-metilezett pamutcellulóz termikus stabilitását a karboxilcsoportok sav formájában, ill. kalcium és cink sók jelenlétében is vizsgáltuk. A pirolízis GC/MS vizsgálatok szerint a mindössze 50 mmol/mol karboxilcsoportot tartalmazó cellulóz termikus stabilitása jelentősen csökkent. A termikusan kevésbé stabil karboxi-metil szubsztituensek lehasadása kedvezett a szénhidrát lánc bomlásának, aminek eredményeként kisebb hőmérsékleten keletkezett levoglükozán, mint a kiindulási cellulóz esetén. A nagy molekulatömegű termékek mennyisége csökkent, míg az illékony komponensek és a szenes maradék mennyisége nőtt. A cink ionok mind a kiindulási mind a módosított mintán csökkentették a bomlási hőmérsékletet, és növelték a szenes maradék mennyiségét. Kis mennyiségű kalcium ion alig befolyásolja a termikus bomlást, míg több kalcium ion jelentősen növeli a szenes maradék mennyiségét.

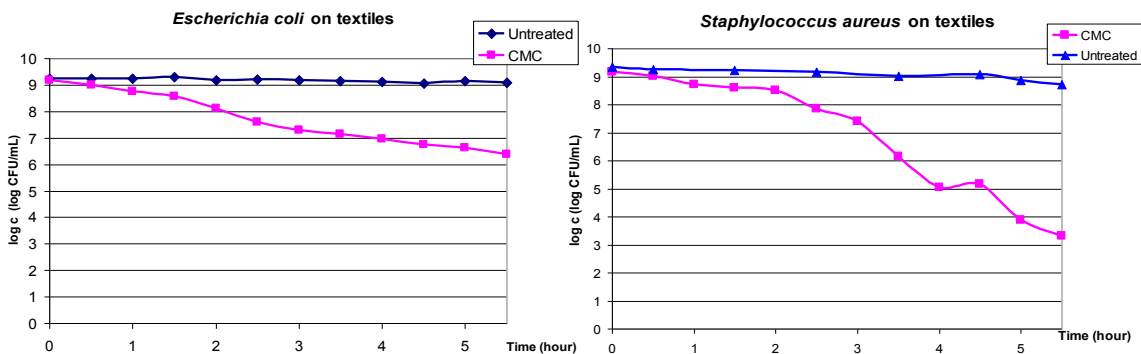
Jakab E., Mészáros E., Borsa J.: *Módosított cellulóz alapú szálak hőbomlása*, Centenárium Vegyészkonferencia, Sopron, 2007 május 29 – június 1., Proceedings CD, A-P-13, 136. o., 2007

Jakab, E. Mészáros, E. Borsa, J.: *Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers Modified for Composites*, 18th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Lanzarote, Spain, May 18-23, 2008 Book of Abstracts, P. 49., 2008

Jakab, E., Mészáros, E., Borsa, J.: *Effect of Slight Chemical Modification on the Pyrolysis Behavior of Cellulose Fibers*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 87 (2010) 117–123

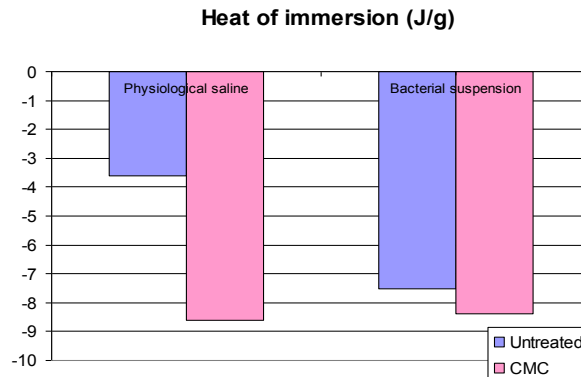
A részlegesen karboxi-metilezett pamutszövet baktériumellenes hatása, a hatás mechanizmusa

Baktériumellenes hatás: A korábbiakban talált, kvalitatív módszerekkel jellemzett antibakteriális hatást ebben a kutatási szakaszban részletesen, több módszerrel vizsgáltuk. A kismértékben karboxi-metilezett pamutszöveten jelentős mértékben csökkent Gram pozitív és Gram negatív patogén baktériumok (*Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*) túlélési esélye, amit kvantitatív módszerrel is jellemeztünk: baktérium-szuszpenzióba pamutszövetet helyeztünk, és mértük a szuszpenzióban levő baktériumok mennyiségét az idő függvényében (6. ábra). A meghatározási módszert mikroorganizmusok acetilezett facellulózon várható túlélésének vizsgálatára is sikerrel alkalmaztuk.



6. ábra Baktériumok pusztulása kezeletlen, ill. karboxi-metilezett pamutszövet jelenlétében

A baktériumok pusztulását a mikroorganizmusok metabolikus hőjének mikrokalorimetriás mérésével is igazoltuk: pamutszövet és fiziológias sóoldat kölcsönhatásakor a nagyobb hozzáférhetőségű karboxi-metilezett pamutcellulóz esetén nagyobb mennyiségű hő szabadul fel. Ha a fiziológias sóoldatba baktériumokat teszünk, a kezeletlen pamut esetén a felszabaduló hő megnő, míg a karboxi-metilezett pamuton mért merülési hő gyakorlatilag nem változik, a kétféle minta közötti különbség eltűnik (7. ábra).

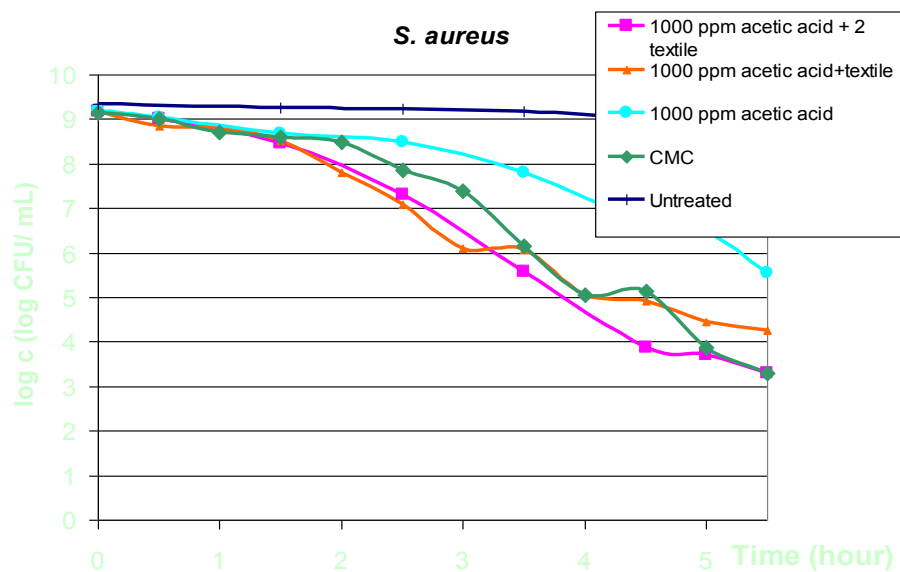
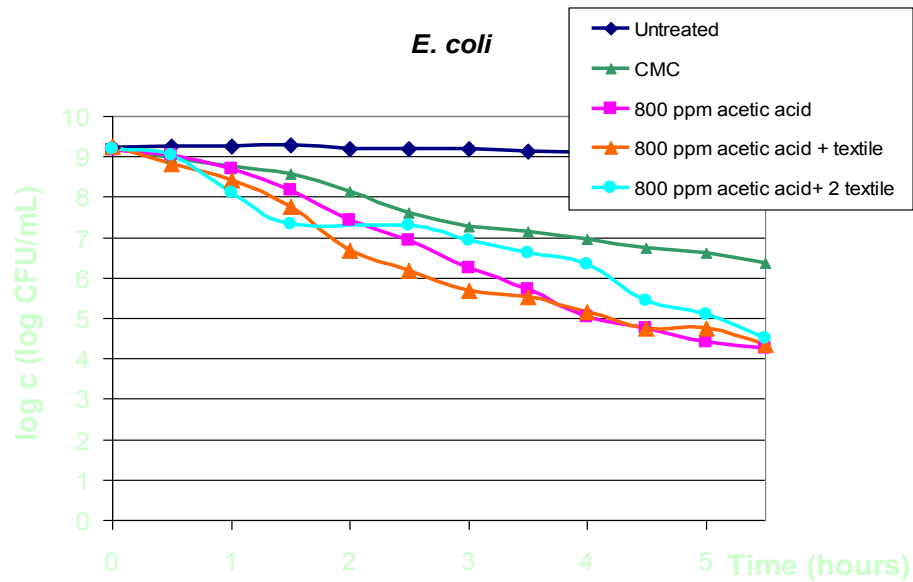


7. ábra Kezeletlen, ill. karboxi-metilezett pamutcellulózon fiziológias sóoldattal, ill. baktérium-szuszpenzióval mért hőeffektus

A kezeletlen szöveten mért nagyobb hőeffektus a túlélő baktériumok metabolikus hőjének tulajdonítható. Ilyen többlet a karboxi-metilezett pamutszálon nem jelentkezik.

A baktériumellenes hatás mechanizmusa: A kutatást kiterjesztettük a baktériumellenes hatás mechanizmusának vizsgálatára. Feltételeztük, hogy mind a szál savas karaktere, mind a megnövekedett szálfelület befolyásolhatja a baktériumok életfunkcióit, ezért a két feltételezett tényező külön-külön modellezésével végeztünk kísérleteket.

A szál savas jellegének szerepét oly módon vizsgáltuk, hogy a kiindulási pamutszövetet tartalmazó baktériumszuszpenzióhoz annyi ecetsavat adagoltunk, amennyi a karboxi-metilezett pamutszövet savas csoportjainak megfelelt, a megnövekedett szálfelületet pedig nagyobb mennyiségű kiindulási pamutszövet alkalmazásával közelítettük. Megállapítottuk, hogy pusztán a nagyobb szálfelület (több kiindulási textília a baktérium-szuszpenzióban) gyakorlatilag nem befolyásolja a baktériumok számát. Elsősorban a szálon kialakított savas csoportoknak van szerepe, az ezzel együtt megnövekedett szálfelület *Staphylococcus aureus* esetén kismértékben tovább növeli a hatást. A vizsgált patogén baktériumok (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*) különböző mértékben érzékenyek savra. (8. ábra) A nem patogén, savtűrő *Acetobacter* szaporodását a módosított szál nem befolyásolja, tehát a bőr savköpenyét nem károsítja.



8. *ábra* A baktériumpusztulás mechanizmusának vizsgálata a karboxi-metilezett pamutszövet karboxiltartalmával közel ekvivalens ecetsav és kezeletlen pamutszövet alkalmazásával: a baktériumszám logaritmusának változása az idő függvényében

Patogén gomba (*Candida albicans*) ellenes hatást a korábbi munkánkban kationos színezékekkel értünk el, ezt az eredményt részletesebb vizsgálatokkal megerősítettük.

Borsa J; Lazar K: *Antibacterial cotton fibre*, Textiles for Sustainable Development, FAO/SCORENA Internat. Conf., Port Elisabeth, Conference proceedings, October 23-27, 2005

- Borsa J; Lázár K.: *Antimikrobás pamutanyagok kórházak számára*, Interclean Hungary, 2005. november 16-18., 2005
- Borsa J; Lazar K; Laszlo K: *Antibacterial effect of partially carboxymethylated cotton fiber*, Fiber Society Spring Conference, St. Gallen, Proc., May 25-27, 2005.
- Borsa J; Lázár K; László K.: *Baktériumellenes pamutszál*, MTA Anyagtudományi Nap, 2005. május 6.
- Borsa J; Racz I; Obendorf S. K; Lazar K: *Slightly carboxymethylated, fibrous cotton cellulose: properties and some possible applications*, Japanese-European Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides, p. 40., September 11-14, 2005.
- Lázár K; Borsa J; László K.: *Karboxi-metilezett pamutcellulóz antibakteriális hatása*, MTA Természetes Polimerek Bizottságának és Műanyag Bizottságának együttes ülése, 2005. április 26., 2005
- Lazar K; Tanczos I; Borsa J; Wagner D: *Rapid estimation of fungal disease resistance of chemically modified wood samples*, Japanese-European Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides, p. 63., September 11-14, 2005
- Borsa J: *Some new functions of cellulosic fibres developed by chemical modification*, 37th Internat. Symp. on Novelties in Textiles, Ljubljana, Proc., June 2006
- Borsa J; Lazar K; Laszlo K: *Antibacterial cotton fibre for hospital use*, FiberMed06Conference - Fibrous Products in Medical and Health Care, Tampere, June 7-9, 2006
- Borsa J; Lázár K; László K.: *Karboxi-metilezett pamutcellulóz speciális tulajdonságai és azok szerepe a módosított szál baktériumellenes hatásában*, MTA Természetes Polimerek Bizottságának és a MTESZ Papír- és Nyomdaipari Műszaki Egyesületének együttes ülése a Magyar Tudomány Napján, 2006. nov. 7.
- Lázár K; Borsa J: *Pamutszövet mikrobaellenes kikészítése*, Magyar Textiltechnika 59 (4) 119-120, 2006
- Borsa, J., Lázár, K.: *Antibacterial cotton fibre*, Textiles for Sustainable Development (Eds Rajesh Anandjiwala, L. Hunter, R. Kozłowski, Gennady Zaikov, Nova Science Publisher, ISBN: 1-60021-559-9, Chapter 2, pp 13-20., 2007
- Lázár K; Borsa J: *Pamutszövet színezése és mikrobaellenes kikészítése egy lépésben*, Magyar Textiltechnika, 60 (3), 76-77, 2007

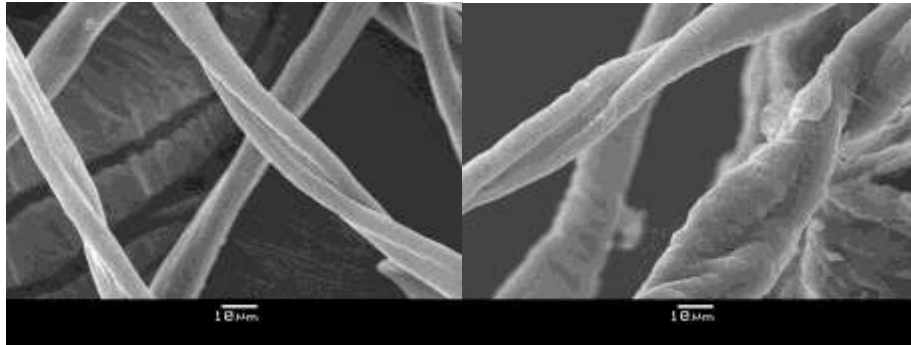
b) OJTÁS

A cellulóz módosításának egyik új és ígéretes felhasználási módja az ojtás, amikor a cellulóz láncon képződött gyökökön megindul a monomer polimerizációja, és cellulóz alapú kopolimer képződik. A módosítás mértékét az ojtási fokkal (%) jellemezzük. A cellulóz alapú kopolimereket, a szála épült funkció csoportokat különféle célokra lehet használni. Kutatásainkban két fő területre koncentráltunk: a nagy hidrofilitású és szorpciós kapacitású származék perspektivikusan szennyvíztisztításra lehet alkalmas, míg a csökkent vízfelvételű, apoláris felületű cellulóz alapú szálnak a szálerősítésű polipropilén tulajdonságainak javításában lehet szerepe azáltal, hogy jobb szál–mátrix kölcsönhatás alakulhat ki.

Az ojtást előzetes vagy egyidejű besugárzással lehet iniciálni. Előbbi esetben a cellulóz besugárzás után kerül a monomer oldatába, míg az ún. egyidejű besugárzáskor a monomer is jelen van, tehát homopolimer is képződhet. Kutatásainkban zömmel **előidejű ojtást** alkalmaztunk, de végeztünk összehasonlító vizsgálatokat **egyidejű ojtásra** is. Vizsgáltuk az **ojtási fok dóziszfüggését**, **különböző monomerek** viselkedését, az ojtandó **cellulóz hozzáférhetőségének hatását** az ojtásra, a termékeken kialakult funkció csoportokat (FTIR), a **szálak morfológiáját** (SEM) és **vízfelvevő képességét**

Ojtás előzetes besugárzással, dóziszfüggés, monomerfüggés, morfológia, vízfelvevő-képesség: Az előzetesen különböző dózissal besugárzott (Co-60 gamma) cellulóz mintákat ötféle monomerrel (akril-sav, akril-amid, hidroxipropil-akrilát, hidroxipropil-metakrilát, N,N'-metilén-bisz-akrilamid) ojtottunk. Az ojtási fok a vizsgált

dózistartományban (5-40 kGy) a sugárdózissal lineárisan változott, értéke jelentős mértékben függött a monomer fajtájától: a legnagyobb ojtási fokot hidroxipropilmetakrilát esetén érték el, hidroxipropilakrilát alkalmazásakor közepes, míg a másik két monomerrel viszonylag kis értéket tapasztaltunk. A szálak felületén új polimer réteg alakult ki (9. ábra).



9. ábra A kiindulási és hidroxipropilakriláttal ojtott (40 kGy, ojtási fok ~ 70 %) pamutszál

Az ojtott minták vízfelvevő képessége jelentősen nőtt: akril-sav és N,N'-metilén-biszakrilamid esetén ez elérte a 270 %-ot. Az ojtási fok és a duzzadóképeség között nem találtunk direkt összefüggést.

A cellulóz hozzáférhetőségének hatása az ojtásra: A cellulóz módosítási eljárásokban a cellulóz rendezett szerkezetét többnyire lazítják, hogy a további kezelések vegyszerei számára a cellulóz molekulák hozzáférhetőségét növeljék (ún. aktiválás). Erre a célra leggyakrabban lúgos (NaOH) duzzasztást alkalmaznak. Az általunk részletesen vizsgált kismértékű karboxi-metilezés a lúgos duzzasztásnál nagyobb szerkezetlázulást eredményez. Az előzetesen különböző dózissal (2-20 kGy) besugárzott kezeletlen, ill. karboxi-metilezett cellulóz mintákat ötféle monomerrel ojtva azt tapasztaltuk, hogy kisebb dózisok (< 10 kGy) esetén a karboxi-metilezett cellulóz nagyobb mértékben ojtódott, mint a kezeletlen. Nagyobb dózisoknál ez a különbség eltűnt, feltehetően amiatt, hogy a ráojtódott polimer nagymértékben beborította felületet, a kiindulási és karboxi-metilezett cellulóz hozzáférhetősége közötti különbség már nem érvényesült. A cellulóz hozzáférhetőségének növelése kisebb dózisok alkalmazását teszi lehetővé.

Az előidejű és egyidejű ojtás összehasonlítása: A kétféle ojtás összehasonlítását különböző dózissal (2-40 kGy), N-vinil-pirrolidon monomerrel végeztük. Egyidejű besugárzás esetén a homopolimer képződését Mohr-sóval szorítottuk vissza. Az ojtás hatékonysága a Mohr só koncentrációjának függvényében maximumon keresztül változott. Az ojtási fok egyidejű ojtás esetén egy nagyságrenddel nagyobb volt, mint előidejű besugárzással. Nagyobb dózisok esetén egyidejű besugárzás hatására a szálak vastag polimer réteg fedte, míg előidejű besugárzás alkalmazásakor ugyanezen

dózisértékeknél a szál dezintegrálódott. N-vinil-pirrolidon ojtásával a szál vízfelvevő képessége 2-3-szorosára nőtt.

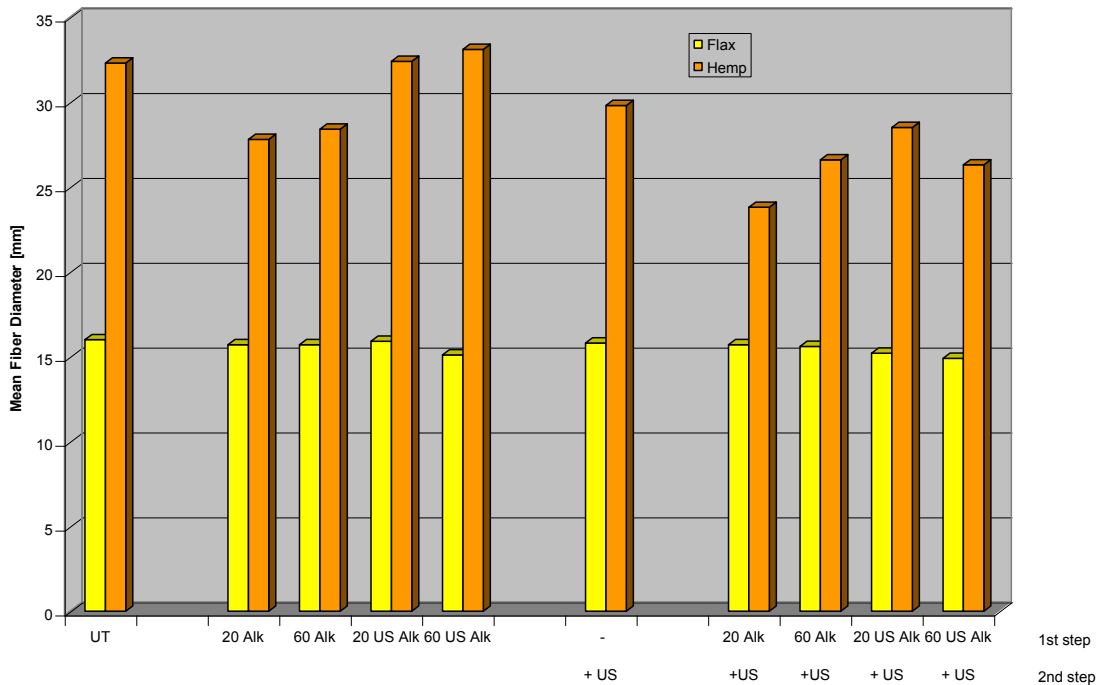
Az ojtott cellulóz hidrofil/hidrofób karaktere: Hosszú paraffin láncot tartalmazó vinil monomereket ojtottunk egyidejű besugárással pamutcellulózra. Vizsgáltuk a dózis (2-40 kGy), a monomertípus (2-etil-hexil-akrilát, 2-etil-hexil-metakrilát) és –koncentráció és a homopolimerizáció visszaszorítására alkalmazott sztirol koncentrációjának hatását. 2-etil-hexil-metakriláttal nagyobb ojtási fokot (max 140 %) értünk el, mint 2-etil-hexil-akriláttal (max. 103 %). Az ojtott minták vízfelvétele az ojtási fok függvényében kb. 40 % ojtásfokig csökkent, majd tovább gyakorlatilag nem változott. Feltételeztük, hogy 40-50 %-os ojtás a szál teljes borítottságát eredményezi. Az így kezelt szál kompatibilitása polipropilénnel javult, a kompozitok előállításához további vizsgálatok szükségesek.

- Takacs E.; Wojnarovits 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
- Takacs E.; Wojnarovits L; Borsa J; Papp J.; Korecz L; Hargittai P: *Modification of cotton cellulose by preirradiation grafting*, Japanese-European Workshop on Cellulose and Functional Polysaccharides, p. 81., 2005
- Benke N., Takács E., Borsa J., Wojnárovits L.: *Kismértékű karboxi-metilezés hatása cellulóz sugárással iniciált ojtására*, MTA Természetes Polimerek Munkabizottságának ülése, Budapest, 2006. november 30, 2006
- Benke N; Takács E; Borsa J; Wojnárovits L: *Kismértékű karboxi-metilezés hatása cellulóz sugárással iniciált ojtására*, MTA Természetes Polimerek Bizottságának ülése, 2006. november 30.
- Benke N; Takács E; Wojnárovits L; Borsa J: *Cellulóz éa karboxi-metil-cellulóz (CMC) előzetes besugárással ojtása*, Országos Radiokémiai Napok, 2006. október 11-13, Siófok, 2006
- Benke N; Takacs E; Wojnarovits L; Borsa J; Hargittai P: *Preirradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres (poszter)*, 11th "Tihany" Symp. on Radiation Chemistry, 2006
- Takacs E; Mirzadeh H; Wojnarovits L; Borsa J; Mirzataheri M; Hargittai P; Benke N: *Comparison of simultaneous and preirradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton cellulose (poszter)*, 11th "Tihany" Symp. on Radiation Chemistry, 2006
- Takacs E; Mirzadeh H; Wojnarovits L; Borsa J; Mirzataheri M; Hargittai P; Benke N: *Comparison of simultaneous and preirradiation grafting of N-vinylpyrrolidone to cotton cellulose (poszter)*, Ionizing Radiation and Polymers, Antalya, Turkey, 2006
- Benke N; Takacs E.; Wojnarovits L; Borsa J: *Preirradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres*, Radiation Chemistry and Physics, 76 (8-9), 1355-1359, 2007
- 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
- Takács E., Wojnárovits L., Borsa J., Hargittai P., Rácz I.: *Modification of the Water Absorbance of Cellulose by Radiation Induced Grafting*, IRaP2008 Internat. Symp. on Ionizing Radiation and Polymers, October 12-17, 2008, Rio de Janeiro, Brasil, 2008
- Takács E., Wojnárovits L., Borsa J., Hargittai P., Rácz I.: *Modification of the Water Absorbance of Cellulose by Radiation Induced Grafting*, 26th "Miller" Conference on Radiation Chemistry, August 28-September 2, 2009, Keszthely, Hungary
- Takács, E., Wojnárovits, L., Borsa, J., Rácz, I.: *Hydrophilic/hydrophobic character of grafted cellulose*, Radiation Physics and Chemistry 79, 467-470, 2010

3) ROSTKENDER KÍMÉLETES FINOMÍTÁSA

A könnyen természetű cellulóz források (len, kender) felhasználásának egyik fontos problémája a növény szárában levő cellulóz rostok feltárása és dezintegrálása, minél finomabb rostkötegek kialakítása, a rostátmérő csökkentése. Utóbbi célra pl. mechanikai tördelést, gőzrobbantást használnak, amely eljárások a rostok jelentős rövidülésével járnak.

Len- és kenderrost finomítása ultrahanggal – rostösszetétel, rostátmérő, porozitás: Rostfinomításra kémleletes, a szálhosszat nem csökkentő eljárást (kis koncentrációjú NaOH, ultrahang) alkalmaztunk. Vizsgáltuk a kezelési hőmérséklet (20 °C és 60 °C) és az ultrahang hatását a szálak összetételére, morfológiájára és a szál–mátrix kölcsönhatásra. Mindkét rost pektin- és hemicellulóz tartalma csökkent. Különösen érdekes, hogy a kezelésre a len és a kender eltérő módon reagált. A lenrostok átlagos átmérője nem változott, míg a kenderé csökkent (10. ábra). Ezt a kiindulási len nagyon jó minősége megmagyarázza.



10. ábra Különböző alkali/ultrahang kezeléseket hatása len- és kenderrostok átlagos átmérőjére

További érdekes különbség, hogy a kezeléseket a len porozitását csökkentették, a kenderét pedig növelték. A kiindulási rostok nitrogén adszorpcióval meghatározott összpórustérfogata gyakorlatilag azonos (len: 2,15 cm³/g, kender: 2,12 cm³/g), a kis koncentrációjú (2 %) nátrium-hidroxid oldatban duzzasztott, semlegesített majd desztillált vízben ultrahanggal kezelt mintáké lényegesen eltér (len: 1,68 cm³/g, kender

2,80 cm³/g). Mindez felhívja a figyelmet a szálanyagok különbözőségére és az ultrahang hatásának komplexitására.

A csökkent szálátmérő több alkalmazásban, így a szálerősítésű kompozitok esetén is előnyös. A szál–mátrix kölcsönhatást polipropilén csepp lehúzásával vizsgáltuk. Ennek alapján a szál–mátrix adhézió nem változott, a kezelés előnye az átmérőcsökkenésben mutatkozik meg.

Borsa, J., László, K., Rácz I., Takács, E., Boguslavsky, L. Papp, K.: *Mild Refinement of Flax and Hemp Fibres by Alkali/Ultrasound Treatments*, Poranal 2008 10th Internat Symp on Particle Size Analysis, Environm. Protection and Powder Technology, Pores and Particles for Environm. and Biomed. Appl., 2008

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 14-16, 2008, Book of Abstracts pp. 127-128, 2008

Borsa, J., László, K., Rácz, I., Takács, E., Boguslavsky, L., Szabó, D., Tóth, T.: *Mild refinement of flax and hemp fibres by alkali/ultrasound treatments*, 6th International Conference on Textile and Polymer Biotechnology, September 23-25, 2009, Ghent, Belgium

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A cellulóz módosítására irányuló kutatásokban számos érdekes új eredményt értünk el.

1) A CELLULÓZ DUZZASZTÁSA

Nátrium-hidroxid/tetrametil-ammonium-hidroxid – morfológia: Korábban megállapítottuk, hogy a *kvaterner ammonium-hidroxidok* legkisebb képviselője, a tetrametilammonium-hidroxid (TMAH) hatékonyabb duzzasztószer, mint a nátrium-hidroxid. Ebben a kutatási szakaszban a morfológiai jellemzők (pl. BET felület) alapján is a TMAH intenzívebb hatását tapasztaltuk.

Nagyobb molekulatömegű, a cellulóz oldására is képes kvaterner ammonium hidroxidok, önerősítésű cellulóz kompozit: Meghatároztuk azt a tetraetil-ammonium-hidroxid, tetrabutil-ammonium-hidroxid koncentrációt, amely már intrakristallitos duzzasztásra alkalmas. A kritikus koncentráció értéke – a vártnak megfelelően – a molekulatömeg növekedésével csökken.

Cellulóz rostok felületének részleges oldásával, majd a rostok összehúzóerővel önerősítésű cellulóz kompozitok kialakítására nyílik lehetőség. Előkísérleteinkben ilyen cellulóz lapokat már előállítottunk.

A munkát a lapkészítési technológia fejlesztésével folytatjuk.

2) A CELLULÓZ KÉMIAI MÓDOSÍTÁSA

Pamutcellulózt kismértékben **alkileztünk** (karboxi-metilezés), továbbá nagyenergiájú sugárzással iniciálva többféle monomert **ojtottunk** a cellulóz láncmolekulára.

a) Alkilezés: karboxi-metilezés

Technológiafejlesztés: A korábban kidolgozott *karboxi-metilezési eljárást* az alkalmazott vegyszerkoncentráció és reakcióhőmérséklet csökkentésével továbbfejlesztettük.

A kismértékben karboxi-metilezett cellulóz termikus stabilitása: Megállapítottuk, hogy a kismértékű karboxi-metilezés csökkenti a cellulóz termikus stabilitását: kisebb hőmérsékleten keletkezett levoglükozán. A nagy molekulatömegű termékek mennyisége csökkent, míg az illékony komponensek és a szenes maradék mennyisége nőtt. A termikus stabilitást kalcium- és cinksók jelenléte is csökkenti.

A kismértékben karboxi-metilezett cellulóz baktériumellenes hatása: A kiindulási pamutszövet jelenléte nem befolyásolja patogén baktériumok túlélését, míg a módosított pamutszövet 3-5 nagyságrenddel csökkenti a mikroorganizmusok számát. A hatás mechanizmusát vizsgálva megállapítottuk, hogy ebben elsősorban a módosított cellulóz savas karakterének van szerepe. *Staphylococcus aureus* esetén a hatást a módosítással megnőtt szárfelület kismértékben fokozza. A nem patogén, savtűrő *Acetobacter* szaporodását a módosított szál nem befolyásolja, tehát a bőr savköpenyét nem károsítja.

b) Ojtás

Nagyenergiájú sugárzást előzetesen, ill. a monomer jelenlétében alkalmazva vizsgáltuk a dózis, a monomertípus, a monomerkoncentráció és a homopolimer szupresszáns hatását az ojtási fokra, a módosított szál morfológiájára és vízfelvevő képességére. Megnőtt hidrofilitás és adszorpciós kapacitás pl. szennyvíztisztításra, csökkent hidrofilitás és polaritás szálerősítésű kompozitoknál a kompatibilitás növelésében lehet előnyös.

3) ROSTKENDER KÍMÉLETES FINOMÍTÁSA

Ultrahang alkalmazásával a kenderrost átlagos átmérője csökkent, a lené nem változott, a len porozitása csökkent, a kenderé nőtt.