

szemben. Emiatt számos üzemet bezártak, és Európában is csak egy észak-franciaországi üzem maradt működőképes.

A kereskedelmi DIP gyártásában a szűk keresztmetszetet a famentes szélhulladék és a vágási hulladék állandó hiánya jelenti. A jövőben sem lesz található ilyen hulladékforrás. A néhány másolópapírt gyártó társaságon kívül, melyek ilyen DIP anyagot használnak, ennek a költséges visszaforgatott rostanyagának nincs jövője. Ugyanakkor a fatartalmú DIP felhasználása az újságpapír, az SC- és az LWC-papírok és a másolópapírok területén Európában növekedni fog, beleértve a skandináv államokat is.

Összefoglalás

A papír visszaforgatása továbbra is növekedni fog. A már bejelentett, és újabban beruházott papírgyári kapacitások Európában néhány millió tonnával növelni fogják a visszanyert papír felhasználását. Nincs kétség afelől, hogy a visszanyert papír most is, és a jövőben is értékes és nélkülözhetetlen nyersanyaga lesz a papírgyártásnak.

- A visszanyert papír minőségi paraméterei az utóbbi időben változtak, azonban az

egyedülálló fizikai tulajdonságokat tekintve jelentős romlás nem tapasztalható.

- A visszaforgatási tavékenység összeomlása nem várható annak ellenére sem, hogy a visszanyert papír hasznosítási aránya növekedni fog. A visszaforgatott rost nagy általánosságban kétszer megy át a visszaforgatási folyamaton.
- A visszanyert papír idegen anyag tartalma növekedni fog, beleértve a „stickies”-t produkáló ragasztóanyagokat is. Ezért:
 - a rostelőkészítést folyamatosan tökéletesíteni kell,
 - a lerakás költségei folyamatosan növekednek, így ezeket ellenőrzés alatt kell tartani.
- A vegyes visszanyert papírfajták és a nagyon fontos festéktelenítésre alkalmas minőség nem szerepel az európai visszanyert papírminőségi listán. Ezért további erőfeszítést kell tenni a minőségellenőrzési stratégia elterjesztésére, amit olyan európai kutatási szervezetek dolgoztak ki, mint pl. a CTP/Grenoble, a PTS/München és a PMW/Darmstadt.

Összeállították:
dr. Hernádi Sándor
Völgyi Péter

Lyocell – az oldható cellulóz

1. rész

Borbély Endréné

1. Bevezetés

A lyocell a módosított cellulózok új generációjának legjelentősebb képviselője. Az az igény hívta életre, hogy a viszkóznál jobb gazdasági mutatókkal rendelkező és a környezetvédelmi előírásoknak is megfelelő regenerált cellulózt állítsanak elő. A lyocell mindkét igényt kielégíti.

A lyocell eredetileg textilszálként került kifejlesztésre, mivel számos előnyös tulajdonsága lehetővé teszi széles körben történő alkalmazását a textil- és ruházati iparban a könnyű női öltözékektől a férfiöltönyökig. Más felhasználási területei: a nem szőtt textíliák, **papírok és papíripari mázanyagok**, dialízishez alkalmazott membránok, **élelmiszer csomagolóanyagok** (pl. kolbászok műbél burkolatai) és a

cellofánhoz hasonló regenerált cellulózhártyák gyártása. A nem textilipari alkalmazások jelentősége egyre nő, ahogy a lyocell termékek előnyös tulajdonságai előtérbe kerülnek.

2. A lyocell előállítása, előnyei és hátrányai

A lyocell 100 %-ban facellulózból készül, nyersanyagként elsősorban bükkfát, lucfenyőt vagy erdei fenyőt használnak, de a legújabb kutatások eredményei azt igazolják, hogy a hagyományos faipari termékek gyártására alkalmatlan és gyorsan növekvő eukaliptuszfa is felhasználható lyocell gyártására [1].

A facellulózt forró N-metil-morfolin-N-oxid (a továbbiakban NMMO vagy amin-oxid) oldatban közvetlenül feloldják. Az oldatból nedves szálképzéssel állítják elő a lyocell szálát. A nem szőtt textiliák és a lyocell papírok nemezelődéssel készülnek. Az oldószer nem toxikus és több mint 99%-ban visszanyerhető, ami biztosítja az eljárás környezetbarát voltát.

A cellulóz közbenső termékek keletkezése nélkül megvalósítható direkt oldása különbözteti meg a cellulózsálak és rostok új generációját – köztük a lyocellt is – a többi regenerált cellulóztól, mint pl. a viszkóz. Innen származik a lyocell elnevezés is.

A lyocell a cellulózsztok minden jó tulajdonságával rendelkezik, azaz teljesen biodegradálható, jó adszorbens és a belőle készült termékek tulajdonságai enzimes kezeléssel vagy más kikészítési technológiákkal széles határok közt változtathatók.

Összehasonlítva a hagyományos regenerált cellulózsztokkal, a lyocellről elmondható, hogy:

- nagyobb szilárdságú, mint bármely korábban előállított cellulózsztarmazék
- könnyen lehet belőle szálát, kötött, szövött vagy nem szőtt termékeket előállítani
- kiválóan keverhető más szálakkal
- a mosás és szárítás alatt nem csökken a stabilitása

- nagy a hőstabilitása
- megfelelő színezékekkel élénk színekre színezhető
- kikészítéssel esztétikus megjelenésű, különleges textilipari termékek is előállíthatók belőle, melyek kiváló viselési tulajdonságokkal rendelkeznek.

A lyocell hátrányos tulajdonsága viszont a fibrillációra való nagy hajlama, mely főleg akkor okoz problémát, amikor a lyocell nedves állapotban történő kezelése során a leszakadt szálak a felülethez tapadnak. A lyocell fibrillációra való hajlama különböző mechanikai, kémiai és enzimes kezelésekkal csökkenthető

3. A cellulóz direkt oldásával kapcsolatos kutatások történeti áttekintése

A cellulóz direkt oldásával kapcsolatos legkorábbi publikációk *Turbak* nevéhez fűződnek [2]. Ő ismertette először kutatócsoportjának a cellulóz közvetlen oldásával kapcsolatos eredményeit, melyeknél oldószerként protondonor ásványi savakat pl. foszforsavat, salétomsav-kénsav elegyet vagy Lewis-savat alkalmaztak pl. cink-kloridot, tiocianátokat, bromidokat és jodidokat. Más kísérletekhez a szerves oldószerek mellett (nátrium-hidroxid, hidrazin stb.) szerves oldószereket is kipróbáltak, mint pl. a negyedrendű ammónium-hidroxidok, dimetil-amin / dimetil-szulfoxid elegy és különböző amin-oxidok. 16 %-os cellulóz oldatot sikerült előállítaniuk lítium-klorid / dimetil-acetamid és 14%-os oldatot dinitrogén-tetroxid / dimetil-formamid rendszer alkalmazásával [3].

Cuculo és Hudson [4] szintén 14%-os oldatot állított elő ammónia / ammónium-tiocianát oldószer rendszerrel.

A dimetil-szulfoxid / paraformaldehid elegy sikeres alkalmazása a cellulóz direkt oldására *Johnson és Nicholson* nevéhez fűződik [5].

Mindezen eredményeket azonban messze felülmúlták az amin-oxid típusú oldószerekkel elért eredmények. Az amin-oxidok kiváló oldási

tulajdonságát már 1939-ben felfedezték [6], de Johnson és munkatársai csak 1969-ben alkalmazták először az N-metil-morfolin-N-oxidot (NMMO) papíripari szilárdságnövelő adalékanyag előállításához.

Franks és Varga az American Enca munkatársai [7] különböző amin-oxidokat összehasonlítva megállapították, hogy az NMMO alkalmazásával lehet a legjobb eredményeket elérni, a grenoblei Plant Macromolecules Research Centre kutatócsoportja [8] pedig további szilárdságnövekedést ért el ammónium-hidroxid vagy kalcium-klorid adagolásával az oldószerhez.

Az 1980-as években mind az American Enca mind pedig a Courtaulds cég megkezdte az új típusú regenerált cellulóz szálak félüzemi kísérleti gyártását azzal a céllal, hogy a szálképzéssel és oldószer-regenerálással kapcsolatos eredményeiket kipróbálják és továbbfejlesszék. Őket követte az ausztriai viszkógyártó Lenzing cég félüzemi gyártásának megindítása az 1980-as évek végén.

1992 nyarán épült fel az első kereskedelmi forgalomba kerülő termékeket gyártó üzem Alabamában a Mobile vállalatnál. A Mobile vállalat 1995. nyarán 20 000 t/év termelést 300 000 t/év termelésre fejlesztette fel, új gyártási vonalak beüzemelésével.

A Courtaulds cég Tencel márkanévű terméke előállításában 1999 végén 150 000 t/év termelési kapacitással rendelkezett. A harmadik jelentős üzem Grimsby-ben 1995 végétől üzemel és szintén 20 000-ről 30 000 t/évre fejlesztette fel a termelését.

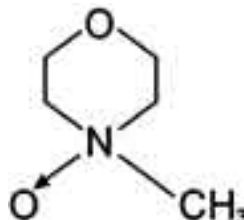
Jelenleg jelentős gyártó még az ausztriai Lenzing, mely 1997-ben kezdte meg kereskedelmi forgalomba kerülő termékeinek előállítását Lenzing Lyocell néven.

A holland Akzo Faser AG szintén foglalkozni kezdett ezzel az újfajta regenerált cellulózzal és termékeiket a közelmúltban hozták forgalomba Newcell márkanéven.

Mintegy 10 évvel a lyocell szálakkal kapcsolatos első sikeres próbálkozások után a német TITK (Thüringisches Institut für Textil- und Kunststoff Forschung) is kifejlesztette Alzeru márkanévű termékét.

4. Az N-metil-morfolin-N-oxid oldószer [8]

A cellulóz direkt oldásához az N-metil-morfolin-N-oxid bizonyult a legjobbnak (1. ábra).

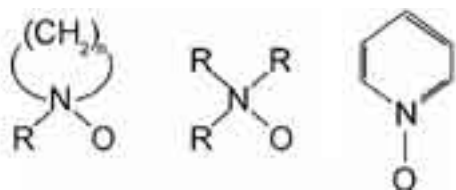


1. ábra. Az N-metil-morfolin-N-oxid molekula képlete

Ideális esetben az oldás fizikai folyamat és nem okoz kémiai átalakulásokat sem a cellulózban, sem magában az oldószerben. A gyakorlatban azonban többféle mellékreakció játszódhat le a folyamatban, különböző melléktermékek keletkezésével, melyek a cellulóz degradációjához, átmeneti vagy tartós színváltozáshoz (sárguláshoz), a termék esztétikai tulajdonságainak romlásához, az NMMO bomlásához, növekvő stabilizátor igényhez vagy a termikus mellékreakciók felgyorsulásához és „elszabadulásához” vezethetnek. Az NMMO és a cellulóz kölcsönhatásának vizsgálatával foglalkozó kutatók [9] felhívják a figyelmet arra, hogy a jövőben még fokozottabb figyelmet kell fordítani a nem kívánatos mellékreakciók ellenőrzésére, kézbentartására, ezek minimalizálására és a jelenleg alkalmazottaknál még hatékonyabb adalékanyagok alkalmazására.

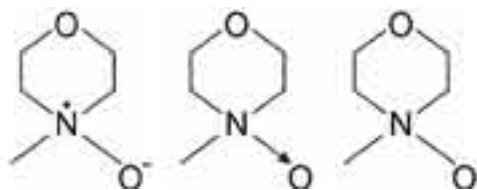
4.1. Az N-metil-morfolin-N-oxid szerkezete

Az N-metil-morfolin-N-oxid a nem aromás heterociklusos harmadrendű amin-oxidokhoz tartozik. A hattagú gyűrűnek két heteroatomja van: az oxigénatom és a nitrogénatom. A csoportnévben a nem aromás kifejezés arra szolgál, hogy a vegyületcsoport tagjait megkülönböztesse a heteroaromás vegyületektől, melyekben a nitrogénatom az aromás gyűrű heteroatomja (2. ábra). A vegyületben a nitrogénatom az aliciklikus gyűrű része, mely a gyűrűhöz az alifás láncot és az oxigént szubsztituensként kapcsolja.



2. ábra. Az amin-oxidok különböző típusai

A N-atom az sp^3 – molekulapályákból adódóan tetraéderes térszerkezetű. Legfontosabb tulajdonságai az N-O csoport nagyfokú polárosságából adódnak (dipólus-momentuma 4,38 mD), a legnagyobb elektronsűrűség természetesen az O-atom környezetében van. A N-O kötés koordinatív kovalens kötés, mely háromféleképpen írható fel (3. ábra), ionos formában – az oxigéneken negatív a nitrogéneken pozitív parciális töltésekkel –, a koordinatív kovalens kötést jelző nyíllal vagy a kötés típusát nem jelző egyszerű vegyértékvonalakkal.



3. ábra. Az N-metil-morfolin-N-oxid képletének három felírási módja

Az N-metil-morfolin-N-oxid név rövidítése képpen korábban az NMMNO, MMNO és NMO rövidítéseket is használták, a IUPAC nomenklatúra szabályai szerint azonban az NMMO rövidítés a megfelelő és ma már a szakirodalomban is csak ezt használják.

4.2. Az N-metil-morfolin-N-oxid tulajdonságai

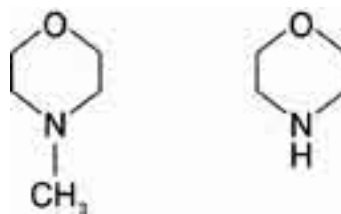
Az N-metil-morfolin-N-oxid a N–O kötés polárossága miatt hidofil, kiválóan oldódik vízben – melynek során H–hidakkal molekulaasszociáció megy végbe – és erősen higroszkópos anyag. Ennek az oldószernek nagy előnye, hogy toxicitása minimális – az alkoholokénál kisebb – ami azt jelenti, hogy alkalmazása a

cellulóz oldásának legkisebb környezetterheléssel járó megoldása.

A N–O kötés magas energiatartalmú, így könnyen felbomlik viszonylag nagy energia (222 kJ/mól) felszabadulása közben. Ebből három fontos tulajdonsága következik:

- az NMMO erős oxidálószer
- termikusan instabil és
- minden olyan vegyületre érzékeny, melyek a N–O kötés bomlását katalizálják.

Az N-metil-morfolin-N-oxid gyenge bázis ($pK=9,25$), proton-akceptor tulajdonságát a negatív parciális töltésű oxigén biztosítja. Bázicitása lényegesen kisebb, mint N-metil-morfolin vagy a morfolin (4. ábra) bázicitása.



4. ábra. Az N-metil-morfolin és a morfolin képlete

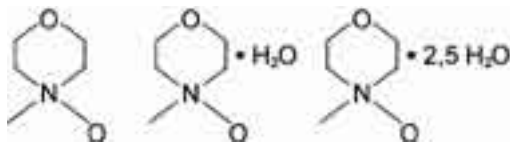
A N-O nagy polaritása – mely alkalmassá teszi a molekulát H-kötések kialakítására – és a kötés gyengesége, azaz könnyű felbonthatósága adják az alapját az NMMO két fő – cellulóz oldószerként és szintézis alapanyagként való – alkalmazásának.

4.3. Az N-metil-morfolin-N-oxid előállítása és felhasználása

Az N-metil-morfolin-N-oxidot az N-metil-morfolin hidrogén-peroxidos oxidációjával állítják elő vizes közegben és kb. 50%-os vizes oldatban hozzák forgalomba. Legfőbb gyártói a Degussa és a BASF (Németország) és a Texaco (Anglia).

A víz elpárologtatásával jön létre a cellulóz oldására és szerves szintézisekhez használt NMMO-monohidrát (víztartalma 13,3%) azeotrópos víztelenítéssel pedig az anhidro-NMMO állítható elő, melyet szintén szintézis

alapanyagként alkalmaznak. A 2,5-hidrátos NMMO – víztartalma 28% – eddig még nem talált gyakorlati alkalmazásra (5. ábra).



5. ábra Az N-metil-morfolin-N-oxid és hidrátjainak képlete

5. A lyocell szubmikroszkópos szerkezete és szorpciós tulajdonságai

A többi regenerált cellulózhoz hasonlóan a lyocell szálak ill. rostok is Cellulóz II szerkezetű kristályos részből és amorf részből épülnek fel. Infravörös spektroszkópiás módszerrel megállapították [2], hogy a cellulóz direkt oldásával előállított lyocell kristályossági foka (80%) jóval magasabb, mint a modál viszkózé (49%) vagy a hagyományos viszkózé (41%).

Modál viszkóznak – a polinózikus szálakkal együtt – a nagy nedves modulusú filamenteket és szálakat nevezzük. A modulus a szálak deformálhatóságának mértéke és a feszültség – nyúlás diagram kezdeti szakaszának iránytangenseként definiálható.

Fenti szálak közös jellemzői, hogy száraz szilárdságuk a pamutával azonos és a hagyományos viszkózzal ellentétben - amely nedvesen szilárdsága 50-60 %-át elveszti – ezeknél a szálaknál ez a veszteség csak 20-30%, száraz és nedves modulusuk egyaránt nagy, duzzadó-képességük kicsi és oldhatóságuk mercerező erősségű nátrium-hidroxid oldatokban minimális. (A mercerezés a cellulózzsálak 17,5%-os nátrium-hidroxid oldattal történő kezelése, melynél a legnagyobb mértékű duzzadás a száltengelyre merőlegesen következik be és egyúttal a szál hosszának csökkenése, zsugorodás figyelhető meg.) A mercerezés másik hatása, hogy a lúg-oldat tökéletes eltávolítása után is megmarad a cellulóz megnőtt aktivitása, azaz fokozott vízgőz, alkáli és színezék adszorpciója.

A témával foglalkozó kutatók azt is kimutatták, hogy a mercerezés során a viszkóz típusú regenerált cellulóz szálak a lyocell szálaknál

sokkal nagyobb hajlamot mutatnak a degradációra, melyet Cellulóz II kristályszerkezetük amorf szerkezetté történő átalakulásával magyaráznak. Lyocell esetén a makromolekulák orientációjának és nagyobb kristályossági fokának köszönhetően ez az átalakulás kisebb mértékű, így ellenállóbbak a duzzadást előidéző vegyszerek degradáló hatásával szemben.

Más kutatók a lyocell és a többi regenerált cellulóz szerkezetét vizsgálva szintén arra az eredményre jutottak, hogy az új típusú regenerált cellulóznak a szerkezete eltér a hagyományos regenerált cellulóztól, mint a viszkózé, vagy a modál viszkózé [3].

A szerkezetkutatások azt mutatták, hogy a fontos szerkezeti tulajdonságok – mint pl. a sűrűség, relatív molekulatömeg, polimerizációs fok, orientációs faktor és kristályossági index a lyocelltől a modál viszkózéig csökkenő tendenciát mutatnak, de még jelentősebb ez a csökkenés a hagyományos viszkózzsálak esetében. A kristályszerkezetben található üregek, pórusok összterfoglata (V_p) a lyocell esetében 0,62 cm³/g, nagyon közel áll a viszkózéhoz, melynek 0,68 cm³/g a pórustérfoglata. A modál viszkózé viszont lényegesen kisebb, 0,49 cm³/g.

A kutatók megmérték mindhárom anyag vízgőzszorpcióját, vízvisszatartását és duzzadási mértékét, és a következőket tapasztalták:

- standard, atmoszférikus körülmények között a vízgőzadszorpció növekszik a modál viszkózé (14,1%), lyocell (14,6%), hagyományos viszkózé irányban (15,1%).
- a viszkózzsálaknak a legnagyobb a vízvisszatartási értéke, melyben szintén a lyocell a második. A vízvisszatartási érték a modál viszkózzsálak esetén 15%-kal volt alacsonyabb, mint a lyocellnél, és 32%-kal alacsonyabb a viszkózénál.
- A nedvesedés mértéke az új lyocell szálaknál hasonló a kisebb sűrűségű, kevésbé kristályos és kevésbé orientált viszkózé szálakéhoz.

A vizsgálatok eredményeiből a szerzők azt a következtetést vonták le, hogy vizes közeg-