

Borbély Endréné dr.

IPARI CELLULÓZOK OJTHATÓSÁGA VINIL-ACETÁT
MONOMERREL

Doktori (PhD) értekezés

Témavezető:
Dr. h. c. dr. Erdélyi József
egyetemi tanár

Nyugat-Magyarországi Egyetem
Faipari Mérnöki Kar
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori
Iskola

2004

IPARI CELLULÓZOK OJTHATÓSÁGA VINIL-ACETÁT MONOMERREL

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Nyugat-Magyarországi Egyetem
Cziráki József Faanyagtudomány és Technológiák Doktori Iskolája
Rosttechnikai Tudományok Doktori Programjához tartozóan

Írta:
Borbély Endréné dr.

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,
Sopron

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Dr. Németh Károly egyetemi tanár, DSc.

igen/nem

.....

Dr. Polyánszky Éva kandidátus

igen/nem

.....

..... igen/nem

.....

A jelölt az értekezés vitáján%-ot ért el,
Sopron

.....
a Bírálóbizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

Tartalomjegyzék

1. BEVEZETÉS	6
2. A KUTATÓMUNKA CÉLJA	7
3. A KUTATÓMUNKÁVAL KAPCSOLATOS SZAKIRODALOM ÁTTEKINTÉSE..	8
3.1. A cellulóz ojtásos kopolimerizációjával kapcsolatos kutatások kialakulásának rövid története	8
3.2. A cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállítására ionos polimerizációval.....	9
3.3. A cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállítására gyökös polimerizációval	10
3.3.1. A gyökös kopolimerizáció iniciálása láncátadással a cellulóz makromolekulára	11
3.3.2. A gyökös kopolimerizáció iniciálása sugárzással	11
3.3.3. A gyökös kopolimerizáció iniciálása bomlékony gyökképző csoportok bevitelével a cellulóz makromolekulába.....	15
3.3.4. A gyökös kopolimerizáció iniciálása gyökképző anyagok, redox rendszerek segítségével.....	16
3.3.5. A gyökös kopolimerizáció iniciálása olyan redox rendszerrel, melyben a cellulóz a redukáló komponens.....	18
3.4. A gyökképzési mechanizmus vizsgálati módszerei	25
3.4.1. A szabad gyökök vizsgálata	25
3.4.1.1. A mágneses szuszceptibilitás mérésére szolgáló módszerek, eljárások.....	26
3.4.1.2. Az alkalmazott mérési módszerek ismertetése.....	29
3.5. A cellulóz ojtásos kopolimerizációjával kapcsolatos kutatások irodalmi áttekintésének összefoglalása	32
4. A KUTATÓMUNKA GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSA.....	35
4.1. A kísérleti rész általános vonatkozásai.....	35
4.1.1. A felhasznált anyagok előkészítése, tárolása	35
4.1.2. Az ojtási reakció előkészítése és lefolytatásának körülményei.....	36
4.2. Az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek vizsgálata	36
4.2.1. Az ojtási reakció függése a hőmérséklettől.....	37
4.2.2. Az ojtási reakció függése a reakcióidőtől	37
4.2.3. Az ojtási reakció függése az iniciátorkoncentrációtól.....	37
4.2.4. Az iniciátoroldat eltarthatóságának vizsgálata	38
4.2.5. Az ojtási reakció függése a monomerkoncentrációtól	38
4.2.6. Az ojtási reakció függése az alkalmazott fürdőaránytól	38
4.3. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól	38
4.3.1. Az ipari cellulóz lignintartalmának hatása az ojtás hozamára	39
4.3.2. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától.....	40
4.3.3. Az ojtási reakció függése a cellulóz fajlagos felületétől	40
4.4. Az ojtásos kopolimerizáció sebességének és aktiválási energiájának vizsgálata	43
4.5. Az ojtásos kopolimerizációban résztvevő gyökök vizsgálata a mágneses szuszceptibilitás változásának mérésével	44
4.5.1. A mérőberendezés felépítése.....	44
4.5.2. A mérőberendezés kalibrálása.....	44
4.5.3. Az ojtási reakcióban résztvevő anyagok mágneses szuszceptibilitásának mérése.....	46
4.5.4. Kinetikai vizsgálatok a mágneses szuszceptibilitás mérésével	47
4.6. Az ojtott rostok vizsgálata infravörös spektroszkópiával	47

4.7. Az ojtott rostok termikus analízise.....	48
4.8. Az ojtott rostok optikai és elektronoptikai vizsgálata	48
4.9. Vinil-acetáttal ojtott cellulóz kopolimer kötőrostot tartalmazó papírok mechanikai vizsgálata	48
5. A KUTATÓMUNKA EREDMÉNYEINEK ÉRTÉKELÉSE	49
5.1. Az ojtási reakció függése az alkalmazott hőmérséklettől	49
5.2. Az ojtási reakció függése a reakcióidőtől	50
5.3. Az ojtási reakció függése az iniciátorkoncentrációtól.....	51
5.4. Az ojtási reakció függése a monomerkoncentrációtól	53
5.5. Az ojtási reakció függése az alkalmazott fürdőaránytól	54
5.6. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz lignintartalmától	55
5.7. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától.....	57
5.8. Az ojtási reakció függése a cellulóz fajlagos felületétől	58
5.9. Az ojtási reakció kinetikájának vizsgálata	61
5.10. A mágneses szuszceptibilitás mérési eredményeinek értékelése	67
5.10.1. Az ojtási reakcióban résztvevő anyagok mágneses szuszceptibilitása.....	67
5.10.2. A mágneses szuszceptibilitás méréssel végzett kinetikai vizsgálatok eredményei	69
5.11. Az ojtott kopolimer termikus vizsgálatának értékelése.....	77
5.12. Az ojtott rostok infravörös spektroszkópiás vizsgálatának értékelése	78
5.13. Az ojtott rostok optikai és elektronoptikai vizsgálatainak értékelése	78
5.14. A kísérleti papírok mechanikai vizsgálatainak eredményei	78
6. A KUTATÓMUNKA EREDMÉNYEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA	80
7. A KUTATÓMUNKA TÉZISEI	85
8. A KUTATÓMUNKÁVAL KAPCSOLATOS PUBLIKÁCIÓIM	87
9. A KUTATÁSI TÉMÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ FONTOSABB PUBLIKÁCIÓIM ÉS ELŐADÁSAIM.....	87
10. IRODALOMJEGYZÉK.....	89
11. MELLÉKLETEK.....	94

1. BEVEZETÉS

A papírgépen a rostok nemezelődésével készült papír viselkedését – a papíripari segédanyagok fejlődése ellenére – elsősorban a cellulózrostok fizikai és kémiai tulajdonságai szabják meg. A papír-műanyag kombinációk előretörésével azonban a papír számos, a rostok viselkedéséből adódó hátrányos tulajdonsága kiküszöbölhető.

A papír-műanyag rendszerek kialakításának két alapvető módszere van:

- a papírt, illetve a cellulózt kész műanyagokkal, vagy műanyag-féltermékekkel társítják. Ide soroljuk az olyan termékeket, mint a rétegelt papírok, a műanyaggal borított papírok, a mázanyagokkal bevont papírok, és a műanyaggal felületileg, vagy anyagában kezelt papírok. Ezekhez a kombinációkhoz fóliákat, latexeket, hőre keményedő műgyantákat, műanyagdiszperziókat, műanyagoldatokat és műanyagolvadékokat használhatunk.
- a papír-műanyag rendszerek kialakításának másik lehetősége az, hogy magát a cellulózt módosítjuk. Ez a módosítás történhet észterezéssel, alkilezéssel, nukleofil szubsztituációval, oxidációval, illetve kopolimerizációval.

Mivel a cellulóz már maga is polimer szerkezetű, a cellulózból csak blokk-, vagy oldalági (ojtott) kopolimerek állíthatók elő. A cellulóz blokk kopolimerjeinek szintézise azonban nem alkalmazható széleskörűen a cellulóz kémiai módosítására, mivel lényegesen megváltoztatja a cellulóz fizikai szerkezetét.

A cellulózrost kémiai módosítása ojtásos kopolimerizációval azért nagy jelentőségű, mivel e természetes makromolekulás anyagnak viszonylag kismennyiségű monomer ráójtásával számos új, előnyös tulajdonságot kölcsönözhetünk. Az ojtásos kopolimerizáció lehetővé teszi olyan ipari cellulózrostok előállítását, melyeket sikeresen lehet alkalmazni különleges, jelzett papírok gyártására, valamint szintetikus papírok kötőrostjaiként való felhasználásra.

A szintetikus papírok mechanikai szilárdsága, rugalmassága, méretállósága, elektromos és hőszigetelő tulajdonsága, nyomtathatósága lényegesen meghaladja a cellulózrostokból hagyományos eljárással készült papírok megfelelő tulajdonságait.

Biztonsági nyomtatványokat (okiratokat, bankjegyeket, csekkeket) is különleges papírból készítenek, amely a hamisítás ellen is védelmet nyújt. Ilyen biztonsági papír is lehet egy ojtott rostokat tartalmazó speciális összetételű papír.

2. A KUTATÓMUNKA CÉLJA

Munkám célja az irodalomban kevésbé tanulmányozott, **vinil-acetáttal történő ipari cellulóz ojtás vizsgálata**, mellyel termoplasztikus felületi réteggel rendelkező ojtott facellulóz rostok előállítása válik lehetővé. Az így előállított **kötőrost (fibríd)** igen jól felhasználható szintetikus papírok gyártásához. A cellulóz-poli(vinil-acetát) kopolimer rostok felülete a 433-453 K hőmérséklet intervallumban megolvad, így fűtött kalanderen történő termosokk kezelés hatására alkalmas különböző szintetikus és mesterséges szálak, valamint cellulózrost rögzítésére.

A szintetikus és műszálakból készült szövedékek ill. papírok felhasználási területe igen széles, kezdve a geotextiliáktól, a különleges mázolt nyomópapírokon át az eldobható papírpelenkákig. Az anyag eközben számos igénybevételnek van kitéve, mint például a mechanikai és kémiai hatások, fény vagy mikroorganizmusok okozta károsodások. Az adott hatásoknak ellenálló anyagok előállításához gondosan kell kiválasztani a rostanyagot és a gyártástechnológiát.

A nedves – másnéven hidrodinamikus – szövedékgyártás technológiája nagymértékben hasonlít a papírgyártás alapvető technológiájához, ezért ez az eljárás terjedt el a papírszerű és a nagyobb termelékenységet igénylő textilszerű szövedékek előállítására. A szintetikus és műszálaknak a cellulózrosttól eltérő tulajdonságai következtében a szokásos pépelőkészítő és papírgyártó gépi rendszerek csak bizonyos változtatásokkal alkalmasak szövedékgyártásra.

A nedves és száraz eljárással készült szövedékek fizikai tulajdonságai alig különböznek egymástól, de csak a nedves módszernél alkalmazhatók cellulózrostok, melyek rosthosszúsága az összes számbavehető szálal anyag közül a legkisebb.

A szintetikus papírnak megfelelő vágott szálak kiválasztásakor figyelembe kell venni a szálak átmérőjével arányos szálfínomságot és a szálak hosszúságát. A szál „karcsúságára” jellemző látszat arány (hosszúság / átmérő) ideális esetben 500/1. Ennél nagyobb arány esetén a szál nehezen diszpergálható és a belőle készült papír kisebb szilárdságú (Dietz 1980).

Ha a szintetikus papírt alkotó szálal anyagok között nem alakul ki megfelelő kötés, akkor termoplasztikus porok, szálak vagy kötőanyag diszperziók adagolása szükséges.

A szál formájú kötőanyagok (másnéven fibridek) jól keverednek az egyéb rostokkal, mivel összetételükben, így tulajdonságaikban is hasonlóak azokhoz, amelyek összekötésére használják őket. A kapcsolat kialakításának alapja az, hogy hő hatására a kötőrost szintetikus része megolvad, majd azt ezt követő megdermedés során a rostok között kapcsolat alakul ki. A megszilárdulás az alkalmazott hőmérséklettel és nyomással szabályozható. Míg a vizes diszperzióban alkalmazott kötőanyag a késztermék tömegének 2-20 %-a lehet, addig a kötőrost mennyisége elérheti a 40-50 %-ot is.

A fibrideket általában a alapszállal vegyileg rokon polimerekből készítik, így kötőrostként alkalmazható a hőre lágyuló tulajdonságú vinil-acetáttal ojtott cellulóz is.

Vizsgálataimmal elsősorban azokra a kérdésekre szeretnék választ kapni, hogy az ipari facellulózok ojtathatók-e vinil-acetáttal, és az ojtási reakció hogyan függ a cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól.

3. A KUTATÓMUNKÁVAL KAPCSOLATOS SZAKIRODALOM ÁTTEKINTÉSE

3.1. A cellulóz ojtásos kopolimerizációjával kapcsolatos kutatások kialakulásának rövid története

A cellulóz kémiai módosítása hosszú ideje foglalkoztatja a kutatókat. Ezeket a törekvéseket az is indokolja, hogy a cellulóz a természetben nagy mennyiségben megtalálható, állandóan újratermelődő, viszonylag olcsó nyersanyag.

A XIX. század küszöbén tették meg az első lépéseket a cellulóz kémiai kezelése terén. **Merzer** 1844-ben a textilipar számára talált egy jobb minőségű alapanyagot, amelyet a cellulóz lúgos kezelésével hozott létre. Az új anyag fényesebb és jobban színezhető volt elődjénél.

1846-ban a hadsereg számára állítottak elő lógyapotot cellulózból. Ezzel megindult a különböző cellulóz származékok előállításának, azonban ezeknél az anyagoknál a módosítás a cellulóz eredeti rostos szerkezetének megbontásával járt, ami nehezítette papíripari felhasználásukat. Az ojtásos kopolimerizációval előállított, módosított cellulóz viszont megőrzi rostos jellegét, ami igen nagy előny a felhasználás szempontjából.

A módszerrel először **Ushakov** (1943) foglalkozott, aki kutatócsoportjával cellulóz vinil-és allil-észtereket szintetizált és ezeket maleinsav-észterekkel kopolimerizálta. Nagy valószínűséggel ez volt a világon először előállított ojtott kopolimer.

Az eljárással kapcsolatos első szabadalom 1957-ben **Borunszky** nevéhez fűződik. A következő évben jelent meg **Hagemeyer és Ohglesby** (1958) szabadalmi leírása, ojtott cellulóz kopolimerek előállításáról. 1959-ben már három irodalmi közlemény jelent meg. **Geacintov** és munkatársai vinil monomereket ojtottak cellulózra antrakinon színezék jelenlétében, fénysugárzás hatására. **Kargin** kutatócsoportja (1959) tisztított gyapotcellulózt kezelt ózonnal, majd a keletkező peroxid-csoportokat bontva ojtásos kopolimerizációt indított. Ennek a munkának igen nagy jelentősége, hogy első ízben próbált magyarázatot adni az ojtási reakció mechanizmusára.

A gyapot, illetve regenerált cellulózzrost ojtásának ipari megvalósításával **Rogovin** (1964) foglalkozott először, összefoglaló munkájában.

A téma kutatásában a legnagyobb fejlődést az 1962-64-es évek hozták. Ebben az időszakban a cellulóz ojtásos kopolimerizáció útján történő módosításával foglalkozó irodalmi közlemények nagy száma jelent meg.

Az azóta eltelt évtizedekben az ojtással kapcsolatos kutatásokban két fő irányzat figyelhető meg. Az egyik irányzat – elsősorban elméleti szinten maradván – egyre nagyobb számú és egyre különfélébb monomerek cellulózra ojtását vizsgálja, míg a másik irányzat képviselői az ojtott kopolimerek előállításának üzemi megvalósításával foglalkoznak. A közlemények többségében a leírt kísérletekben a kutatók gyapotcellulózt, vagy regenerált cellulózzrostot, illetve filmet használnak.

Igen kevés közlemény foglalkozik ipari (technikai) – azaz a papíriparban használt – rostok ojtásával. **Neimo** és munkatársai (1967) örölt papírgép ózonos kezelése után, akrilamidot és akrilnitrilt ojtottak technikai cellulózra. **Schwab** és kutatótársai (1962)

használtak először ipari cellulózra való ojtási reakció iniciálására Ce^{4+} -sókat. Tapasztalataik szerint fehérített és nemesített facellulóz kielégítő hatásfokkal ojtható akrilammiddal, akrinitrillel, divinil-benzollal cérium katalizátor segítségével.

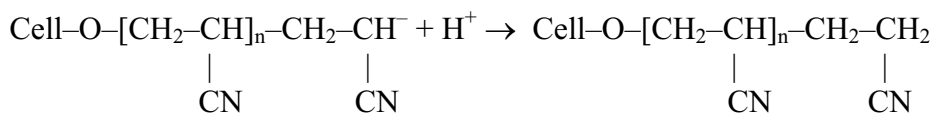
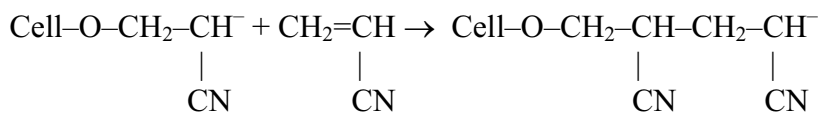
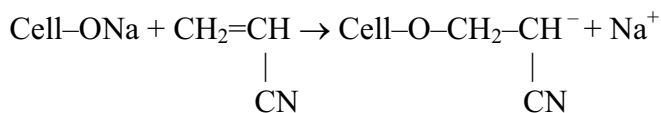
Magyarországon a Papíripari Vállalat Kutatóintézetében 1966-tól a cellulóz ojtásának papíripari vonatkozásaiban, a Textilipari Kutatóintézetben az ojtásos kopolimerizáció textilipari vonatkozásaival kapcsolatban folytak kísérletek.

A Budapesti Műszaki Főiskola Rejtő Sándor Könnyűipari Mérnöki Főiskolai Karának jogelődje a Könnyűipari Műszaki Főiskola Papíripari Tanszékén 1974 óta foglalkozunk az ipari cellulóz vinil monomerekkel történő ojtásával.

3.2. A cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállítása ionos polimerizációval

Az ionos polimerizáció az utóbbi évtizedekben nagymértékben elterjedt különböző szintetikus polimerek előállítására, a cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállítására ionos polimerizációval azonban viszonylag kevés utalás található a téma irodalmában.

Schwenker és Pacsu 1963-ban közölt munkájában cellulóz-alkoholátból és lúgos cellulózból állított elő ionosan polimerizálva ojtott cellulóz kopolimereket. A reakciólépéseket akrilnitril monomer esetén a következőképpen adták meg:



Dankovics és munkatársai (1969) Magyarországon tanulmányozták a cellulóz ojtásának folyamatát Ziegler-Natta típusú katalizátor jelenlétében. A szerves oldószerben diszpergált ipari cellulózt propilénnel reagáltatták. A reakció során a rostok bevonódása következett be, kémiai kötés kialakítását azonban a cellulóz és a polipropilén között nem tudták bizonyítani.

Epstein és Bar-Nun (1964) 0,05 -1 mól/l töménységű kénsavas oldatban, higanykatód segítségével 50-200 mA áramerősség alkalmazásával regenerált cellulózra ojtott metilmetakrilátot. Feltételezéseik szerint ez az elektromechanikai ojtási reakció ionos mechanizmusú.

Feit (1974) kutatócsoportja alacsony hőmérsékleten folyékony ammóniában szintetizált anionos mechanizmusú reakcióban ojtott cellulóz kopolimereket.

Inagaki és Phillips (1989) akrilnitril és metakril-nitril ojtását valósította meg cellulóz alkálifém sóinak segítségével.

A cellulóz funkcionálását **Biermann** és társai (1987) cellulóz–acetát szulfonsavval történő észterezésével valósították meg.

John és Pillai (1989) kationos polimerizációval állított elő különböző kopolimereket, melyek láncindításához BF_3 –éter Lewis–savas katalizátor rendszert használtak.

A szakirodalom tanulmányozása során azt tapasztaltam, hogy a kutatók az elmúlt három évtizedben alig foglalkoztak ionos mechanizmusú ojtással, ami azzal magyarázható, hogy a korábbi kísérletek alapján a reakciót igen nehéz irányítani és nem keletkezik egységes termék, ami megnehezíti a módszer ipari megvalósítását. Ezért az ionos mechanizmusú kopolimerizáció nem látszik célravezető módszernek a cellulóz módosításában, amit az ezzel az eljárással foglalkozó publikációk kis száma is alátámaszt.

3.3. A cellulóz ojtott kopolimerjeinek előállítása gyökös polimerizációval

A cellulóz kémiai módosítására ajánlott módszerek közül a gyökös polimerizáció bizonyult megfelelőbbnek. Az ojtott cellulóz kopolimerek előállításáról gyökös polimerizációval viszonylag sok közlemény jelent meg ill. jelenik meg napjainkban is a szakirodalomban. A gyökös polimerizáció megindításának előfeltétele a kellő számú és aktivitású gyök előállítása a cellulóz makromolekulában.

A gyökképzés a cellulóz molekulában a következő alapvető módszerekkel történhet:

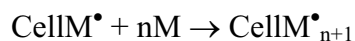
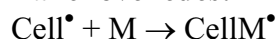
- láncátadással a cellulóz a makromolekulára,
- a cellulóz makromolekula kis-, vagy nagyenergiájú részecskékkel történő besugárzásával,
- bomlékony gyökképző csoportok előzetes bevitelével a cellulóz makromolekulába,
- gyökképző anyagok, redox iniciátor-rendszerek segítségével,
- olyan redox-rendszerek alkalmazásával, melyekben a cellulóz molekula játssza a redukáló komponens szerepét.

Ezekben az esetekben a lejátszódó reakciótípusok a következő egyszerűsített egyenletekkel adhatók meg **Berlin és Kislenco** (1992) szerint:

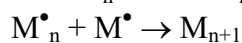
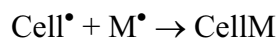
Iniciálás / Besugárzás:



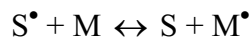
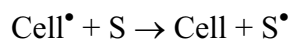
Láncnövekedés:



Lánczáródás:



Láncátadás:

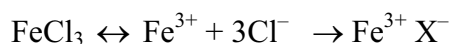


megvilágítást látható fényvel végezték antrakínon színezék-szenzibilizátorok jelenlétében. Meghatározott hullámhosszúságú fénysugárzás hatására a szenzibilizátor molekulái gerjesztett állapotba kerülnek és gyökök képződése közben elbomlanak. A képződő gyökök reagálnak a cellulóz makromolekulákkal és cellulóz makrogyököket képeznek, melyek iniciálják az ojtásos kopolimerizációt. A gerjesztett szenzibilizátor molekulák egyidejűleg átvándorolnak a monomer oldatába is, így megindítják a homopolimerizációt. Ezzel a módszerrel Geacintov kutatócsoportja cellulóz-poliakrilnitril, cellulóz-polisztirol és cellulóz-poli(metil-metakrilát) ojtott kopolimereket állított elő. E módszer gyakorlati alkalmazását gátolja az ojtási folyamat hosszú időtartama és a nagymennyiségű homopolimer képződése.

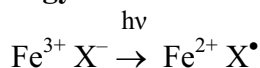
Naito és munkatársai (1962) savas közegben Fe^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , és Ni^{2+} -ionok jelenlétében vinil-acetátot, akrilnitrilt és metil-metakrilátot ojtottak cellulózra. Az ojtásos kopolimerizáció iniciálására látható fénysugárzást használtak. A fémionok a reakcióban aktivátorként viselkedtek, azonban a cellulóz felületén adszorbeálódva csökkentették annak termikus stabilitását.

A fotolitikus iniciálású kopolimerizációs reakció hatásfokának növelésére **Tutajeva** kutatócsoportja (1969) hidrátcellulóz hártján metil-vinil-ketén segítségével karbonil csoportokat hozott létre, melyek ultraibolya szenzibilizátorként működtek akrilnitril- és akrilamid ojtásában.

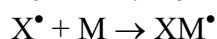
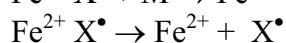
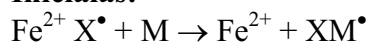
Cremonesi és munkatársai (1965) vas(III)-kloridot alkalmaztak ultraibolya szenzibilizátorként. A makrogyök létrehozására a következő mechanizmust feltételezték:



A gyök kialakulása:



Iniciálás:



Ezzel a módszerrel Cremonesinek metil-metakriláttal, etil-akriláttal, akrilnitrillel és vinil-acetáttal ojtott cellulóz kopolimereket sikerült előállítani. A módszer akrilsav és sztirol cellulózra történő ojtására nem bizonyult alkalmasnak. A cellulóz-poli(metil-metakrilát) kopolimer polimertartalma 23-26 %, a cellulóz-poliakrilnitril, illetve cellulóz-poli(vinil-acetát) kopolimerek polimertartalma 6-8 % volt.

A sugárkémiai gyakorlatban a nagyenergiájú sugárzások közül a γ -sugárzást, a röntgensugárzást és az elektronsugárzást alkalmazzák (**Arthur** 1971). Gyököket akkor létesíthetünk sugárzással, ha a sugárzás intenzitása nagyobb a kovalens kötés energiájánál, amely 5 eV. A γ -sugárzás, röntgensugárzás és elektronsugárzás energiája általában többszöröse ennek az értéknek (**Arthur** 1971 és **Krässig** 1996).

Az elektronsugárzás β -sugárzó radioaktív izotóppal vagy elektrongyorsítókkal állítható elő (**Takács** 1991 és **Ivanov** 1992). Több száz β -sugárzó izotóp ismeretes, de ezek közül gyakorlati jelentőséggel csak a ^{90}Sr ill. ennek bomlásterméke az ^{90}Y bír. Az

elektrongyorsítóból kilépő sugárzás lehet kisenergiájú (150-800 keV) vagy nagyenergiájú (1-10 MeV).

A γ -sugárzás főként két izotópból nyerhető, ezek a ^{60}Co és a ^{137}Cs . A gyakorlatban általában a ^{60}Co sugárforrást használják, mivel ez viszonylag olcsó és széles hőmérséklettartományban alkalmazható. A γ -sugárzás tömeg nélküli fotonokból áll, ezért sokkal nagyobb behatolóképeséggel rendelkezik, mint az elektronsugárzás (**Horváth és Wojnárovits** 1991)

A radiációs polimerizáció az egyik legjobban elterjedt módszere az ojtott kopolimerek előállításának és alkalmazható a cellulóz ojtásánál is. A reakció lefolytatásához sugárforrásként leggyakrabban ^{60}Co izotópot használnak. Magyarországon **Hamar Károly** kutatócsoportja (1968) szobahőfokon ^{60}Co sugárzással, levegő jelenlétében kielégítő eredménnyel ojtott akrilnitril és sztírolt ipari szulfit- és szulfátcellulózra.

A makromolekulájú anyagoknak gamma-sugarakkal történő besugárzása során a polimer molekuláról egyes mozgékony atomcsoportok leszakadnak és az így keletkező makrogyökök iniciálják az ojtásos polimerizációt. Ezzel egyidőben végbemegy a polimer degradációja is. A két reakció sebességének aránya nagymértékben függ a polimer kémiai szerkezetétől (**Wang, Hwang és Lin** 1978).

Mohr és Vanderkoi (1962) etil-cellulóz sztírollal történő ojtási reakciójának kinetikáját vizsgálták radiációs iniciálás esetén. Megállapították, hogy a reakcióban a monomernek a cellulózhoz való diffúziója a sebességmeghatározó lépés. A diffúziós folyamatok a cellulóz kémiai és felületi tulajdonságaitól, a monomer átviteli sebességétől és a fázisok kölcsönös oldhatóságától függenek. A folyamat általános sebességegyenlete tehát a szilárd-folyadék fázishatárfelületen lejátszódó diffúzió sebességének egyenletéből vezethető le:

$$\frac{\sigma c}{\sigma \tau} = \nabla(D \nabla c) + \left(\frac{dc}{dt}\right) \quad /1/$$

ahol c = a monomer koncentráció
 D = a diffúziós állandó a szilárd fázisban.

Ha feltételezzük, hogy a sugárzás energiája a cellulózban egyenletes és állandó sebességgel terjed, és – a makrogyökök rögzítettsége miatt – a lánczáródás nem rekombinációval történik, akkor az ojtásos kopolimerizáció sebességét az alábbi egyenlet írja le:

$$\frac{dc}{d\tau} = \left(\frac{k}{k_t}\right)^{1/2} k_p c = K c \quad /2/$$

ahol c = a monomer koncentráció
 k_p = a láncnövekedési reakció sebességi állandója
 k_t = a lánczáródási reakció sebességi állandója.

Ezt az egyenletet figyelembe véve felírhatjuk a monomer cellulózra történő ojtásának általános reakciósebességi egyenletét:

$$\frac{\sigma c}{\sigma \tau} = \frac{\sigma}{\sigma x} \left(D \frac{\sigma c}{\sigma x} c \right) - K c \quad /3/$$

A sugárzással iniciált cellulóz ojtás két csoportba sorolható. Ezek közül az egyik a besugárzással egyidőben történő ojtás. Az irodalomban bemutatott eljárásokban főleg ezzel a módszerrel hajtják végre a kopolimerizációt (**Hebeish, Gutrie** 1981, **Hongfei, Liju, Zhengguo** 1995 és **Haasanpour** 1999). Ennek a módszernek az alkalmazása során a monomer és a szubsztrát besugárzása egyszerre történik. Ilyenkor nem csak a hosszú élettartamú gyökök reagálnak, hanem a rövid élettartamúak is. A módszer nagy hibája, hogy a monomerekből illetve az oldószerből képzett gyökök homopolimer képződését iniciálják. Sok esetben ez a folyamat előtérbe helyeződik a kopolimerizációval szemben. Amikor a cellulózt és a monomert egyszerre sugározzák be, akkor elmondható, hogy csak kis mennyiségben képződik ojtott kopolimer. Ez a cellulóz szerkezetével hozható összefüggésbe, ugyanis a leggyakrabban alkalmazott vinil- és akrilát típusú monomerek nem képesek ebbe a szerkezetbe behatolni: csak a határfelületen történik reakció. Természetesen ennek a problémának a jelentősége a monomer mellett a cellulózon történt módosításoktól is függ.

Két módszer létezik a cellulóz hozzáférhetőségének javítására. Az egyik eljárásban duzzasztószer alkalmazásával teszik átjárhatóvá a cellulóz szerkezetét, míg a másik, ún. behatolásos technika esetében fokozaton nyitják meg a szerkezetet a monomer számára (**Hebeish, Gutrie** 1981).

Duzzasztószer alkalmazása esetén sokkal nagyobb hatékonysággal történik az oldalláncok kialakulása a cellulóz molekula mentén, mint amikor csak a cellulózt és a monomert tartalmazza a rendszer. Sok esetben tapasztalták azt, hogy az ojtási hozam értéke a duzzasztószer bizonyos koncentrációjáig növekszik, ezt követően pedig csökken. A növekedés egyrészt a duzzasztószer radiolízisének, másrészt a cellulóz megnövekedett duzzadásának köszönhető. A nagyobb koncentráció tartományban bekövetkező csökkenést azzal magyarázzák, hogy növekszik a lánczáródás aránya a polimerizáció során, és a monomer felhígul a duzzasztószerben. A duzzasztószerrel együtt ásványi savak hatását is tanulmányozták. Ezek főleg levegőtől elzárt rendszerben okoznak szignifikáns növekedést az ojtás hatékonyságában. Ez azt jelenti, hogy bizonyos körülmények között (megfelelő dózis, dózisteljesítmény, koncentráció stb.) gyorsított ojtási reakció jön létre (**Viengkhou, Teck és Garnett** 1997).

A behatolásos technikát a következőképp hajtják végre: a cellulózt először vízben duzzasztják, ezt követően a vizet metanol váltja fel, amit aztán a monomer oldására legalkalmasabb oldószerre cserélnek (pl. sztirol monomer alkalmazása során benzolt, vinilpiridin esetében piridint használnak duzzasztószerként). Legvégül az ojtáshoz alkalmazott monomerre cserélik a duzzasztószeret. Ezzel az eljárással a cellulóz belső régióiban nagy koncentrációban lesz jelen a monomer, ami lehetővé teszi, hogy nagyobb legyen az ojtási hatékonyság (**Hebeish, Gutrie** 1981).

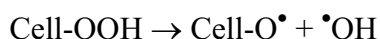
A besugárzást követő ojtási technikának az alkalmazása során csak a szubsztrátot sugározzák be, és a sugárzás hatására képződött gyököket utólag hozzák kapcsolatba a monomer oldattal. Ennek a módszernek az az előnye, hogy a homopolimerizáció minimálisra csökken, mivel a monomer nem kap besugárzást, és így csak láncátadás révén jöhet létre

homopolimer. Mivel a besugárzás és az ojtás között idő telik el, ezért az ojtási reakcióban csak a nagyobb élettartamú gyökök vesznek részt. Ez a technika nagyobb ojtási hatékonyságot és hosszabb láncokat eredményez, ugyanakkor nagyobb mértékű degradációt okoz a cellulóz szerkezetében, mint a besugárzással egyidőben történő ojtás (**Jiangin, Meolin, Hongfei** 1999 és **Lun, Min, Hongfei** 2001).

A radiációs polimerizáció gyakorlati alkalmazását vizsgálva, - figyelembe véve a cellulóznak a radioaktív sugárzással szemben mutatott kis ellenálló képességét és a nagyszámú mellékreakció fellépését – azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az ojtott cellulóz kopolimerek radiációs szintézismódszere a legtöbb esetben kevésbé hatékony, mint a kémiai iniciálási módszerek.

3.3.3. A gyökös kopolimerizáció iniciálása bomlékony gyökképző csoportok bevitelével a cellulóz makromolekulába

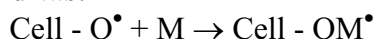
Gyökképző csoportoknak a cellulózmolekulába való előzetes bevitele az ojtásos kopolimerizáció iniciálásának szintén egyik fontos módja. A módszer alapja az, hogy a cellulózmolekulába olyan csoportokat visznek be, melyek elbomlása során gyökök képződnek. Ilyen módszer lehet a cellulóz kezelése ózonnal, hidrogén-peroxiddal és perszulfátokkal. A keletkező hidroperoxid csoportok bomlása 353 K hőmérsékleten következik be az alábbi képlet szerint:



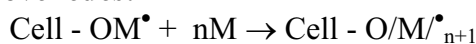
A keletkező hidroxilgyök iniciálja a monomer homopolimerizációját, ezért változó vegyértékű fémionokkal redukálják hidroxilionná. A cellulóz ojtásos kopolimerizációjánál alkalmazott heterogén rendszerben azonban a hidrogén-peroxid bomlása még az említett fémionok jelenlétében is hidroxilgyök képződése közben történik, amely elősegíti a homopolimerizációt (**Chauhan** at al. 2002).

A reakció mechanizmusát **Simionescu és Oprea** (1969) vizsgálta először és a kinetikát a következőképpen adták meg:

Láncindítás:



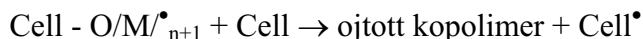
Láncnövekedés:



Lánczáródás:

- diszproporcionálódással
 $2 \text{ Cell - O/M}^\bullet_{n+1} \rightarrow \text{ojtott kopolimer}$
- láncátadással monomerre
 $\text{Cell - O/M}^\bullet_{n+1} + \text{M} \rightarrow \text{ojtott kopolimer} + \text{M}^\bullet$
- láncátadással oldószerre
 $\text{Cell - O/M}^\bullet_{n+1} + \text{S} \rightarrow \text{ojtott kopolimer} + \text{S}^\bullet$

- láncátadással cellulózra



Ezekon kívül még számos más reakciótypus, - pl. homopolimerizáció, egyéb lánczáródási reakciók – is lejátszódhatnak. Minden reakciólépést figyelembe véve, az ojtásos kopolimerizáció reakciósebességi egyenlete igen bonyolult. Bizonyos egyszerűsítésekkel és az elemi reakciók reakciósebességi állandóinak összevonásával az alábbi egyszerűsített összefüggés adható meg:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k[M][I]^{1/2} \quad /4/$$

ahol [M] = a monomer koncentráció
[I] = az iniciátor koncentráció

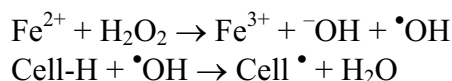
Fenti szerzők meghatározták a metil-metakrilát-cellulóz kopolimerizációs reakciójának aktiválási energiáját is a 363-373 K hőmérséklettartományban. A kopolimerizáció aktiválási energiája 56,85 kJ/mól a homopolimerizációé 58,94 kJ/mól volt.

A hidroperoxi-csoportokat a cellulózban nemcsak az OH-csoportok oxidálásával lehet kialakítani, hanem az oxidáló anyagnak az aciloxi-, illetve alkoxi-csoportokkal való egymásra hatásával is. A módszer további előnye az, hogy szabályozni lehet a kialakítandó hidroperoxi-csoportok számát, így a ráojtott láncok száma is szabályozható. A módszer nagy hátránya a nagymennyiségű homopolimer keletkezése mellett az, hogy a cellulóz részleges oxidációja során bekövetkező lebomlása csökkenti a rost mechanikai szilárdságát. Ez a hátrány megszüntethető azzal, ha olyan módosított cellulózt ojtunk, amely kis mennyiségű aromás amino csoportot is tartalmaz (**Inagaki, Phillips** 1989).

3.3.4. A gyökös kopolimerizáció iniciálása gyökképző anyagok, redox rendszerek segítségével

Elfogadhatóbb módszer a cellulóz makrógyök kialakítására a gyökös iniciátorok alkalmazása, mellyel először **Rogovin** (1965) foglalkozott. Az általa kidolgozott módszer redox iniciátor-rendszerek alkalmazásán alapszik, melyek a komponensek egymásra hatása során gyököket képeznek. A keletkező gyök reagál a cellulózzal, abból cellulóz makrógyök képződik, amely lehetővé teszi az ojtott cellulóz-kopolimerek előállítását.

Egyike a leggyakrabban alkalmazott redox rendszereknek a $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ rendszer. Alkalmazása esetén a cellulóz makrógyök kialakulása az alábbi reakció szerint történik



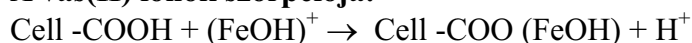
A reakció paramétereitől függően az ojtott cellulóz kopolimerek mellett, a reakció során különböző mennyiségű homopolimer is keletkezik (**Misra, Dogra, Mehta** 1980).

A cellulózt a monomer hidrogén-peroxidot és Fe^{2+} sókat tartalmazó oldatába merítve, a homopolimer képződésére elfogyó monomer mennyisége 6-7-szerese az ojtási reakcióban résztvevő monomer mennyiségének. Ha azonban a Fe^{2+} ionok a cellulózmolekulákhoz stabilan kötődnek – pl. a karboxil csoporthoz só kötéssel – kisebb valószínűségű az OH

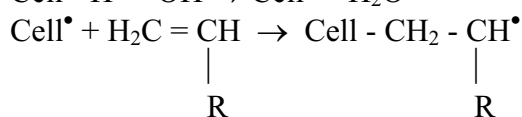
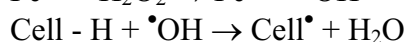
gyökök vándorlása a monomer oldatba, vagy emulzióba, és a keletkező homopolimer mennyisége nagymértékben lecsökken. A fémionok megkötődését a karboxil csoportok száma, a fémionok koncentrációja és az elegy pH értéke határozza meg (**Erdélyi, Zara, Hell, Borbélyné** 1994).

A lejátszódó folyamatok a következők:

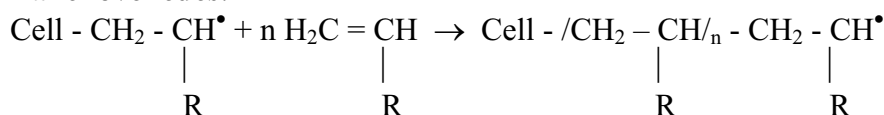
- **A vas(II) ionok szorpciója:**



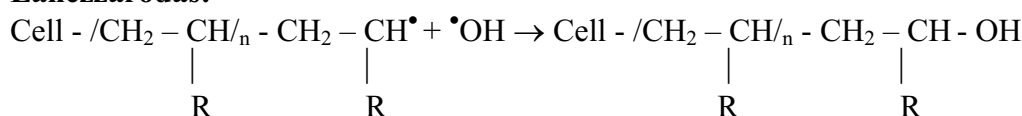
- **Iniciálás:**



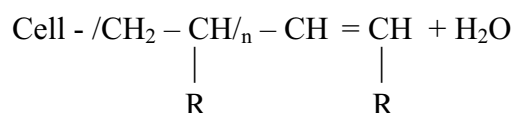
- **Láncnövekedés:**



- **Lánczáródás:**

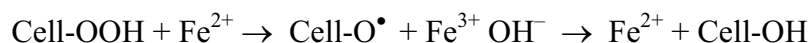


vagy



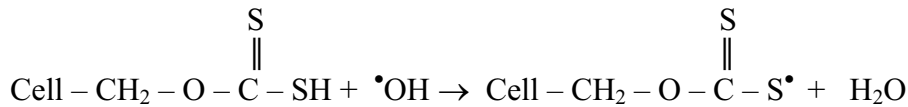
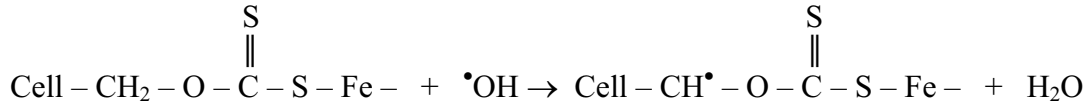
Lánczáródás leggyakrabban a növekvő láncnak OH-gyökkel történő találkozása következtében lép fel. Ezért a hidrogén-peroxid koncentráció az optimális érték fölé való növelésekor az ojtott kopolimer mennyisége jelentősen lecsökken

Cremonesi és Angiuro (1970) peroxidos cellulóz-vas(II)-ion-hidrazin redoxi rendszert használt metil-metakrilát és akrilnitril ojtásának iniciálására. A gyapotcellulózt nátrium-perjodáttal oxidálták és így állítottak elő a cellulózon hidroperoxi csoportokat. A makrogyökök kialakulására az alábbi mechanizmust feltételezték:



Samal és társai (1989) jutacellulózra ojtottak metil-metakrilátot Fe^{2+} /kálium-mono-perszulfát redox rendszer segítségével és vizsgálták különböző sók és oldószerek hatását a reakcióra. Az eredmények alapján meghatározták az iniciálás és a láncnövekedés mechanizmusát.

Több kutató foglalkozott olyan iniciálású ojtással, melyben $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{cellulóz-xantogenát}$ redox rendszert alkalmaztak (**Krässig** 1996 és **Zahran, Mahmoud** 2003). A xantogenátos redox reakció egyszerűsített sémája a következő:

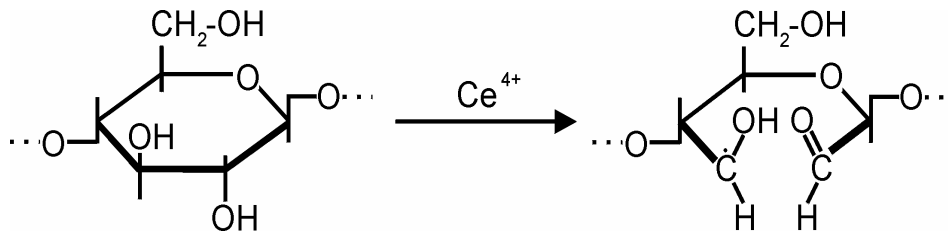
Gyökképződés:

Krässig (1996) szerint ez a módszer a cellulózon sok rövid oldallánc kialakulását eredményezi és a reakció könnyen követhető a xantogenát csoportok mennyiségének és a monomerkoncentrációnak a mérésével. A módszer előnye, hogy facellulózok ojtásához is kiválóan alkalmazható.

3.3.5. A gyökös kopolimerizáció iniciálása olyan redox rendszerrel, melyben a cellulóz a redukáló komponens

Az ojtott cellulóz kopolimerek előállításának az a módja, melyben a folyamat iniciálására olyan redox rendszereket alkalmaznak, ahol a cellulóz tölti be a redukáló komponens szerepét, egyike a gyakorlatban legjobban bevált módszereknek.

A módszert **Mino és Kaizerman** (1958) alkalmazta először, akik a cellulóz OH-csoportjainak oxidálására Ce^{4+} sót használtak. Megállapították, hogy a cellulóz Ce^{4+} sóval történő oxidálásakor makrögyökök keletkezése a C_2 és C_3 szénatomok közötti kötés felszakadásával és a hidroxil csoportok oxidációjával következik be, a következőképpen:



A reakció mechanizmusát kísérletileg **Livsic és Rogovin** (1963) is igazolták. A szakirodalmi utalások alapján a témával foglalkozó kutatók többsége egyetért ezzel a mechanizmussal, de vannak szerzők, akik a láncvégi aldehid csoportok oxidációját is feltételezik a fent említett hidroxil csoportok oxidációjával egyidejűleg (**Terasaki, Matsuki** 1962). Más szerzők a cellulóz glükóz egységei C_1 és C_2 szénatomok közötti kötésének felszakadását feltételezték (**Marchessault et al.**1975), azonban a reakciót nem sikerült bizonyítaniuk.

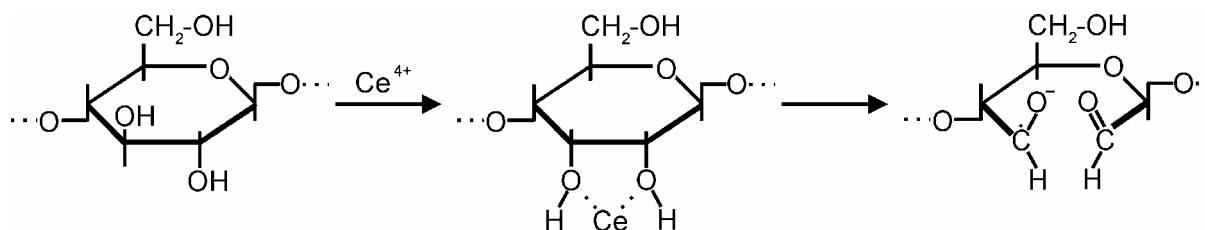
Összességében a szakirodalomban megjelent közleményekből (**Mino, Kaizerman** 1958, **Livsic, Prokofjeva, Rogovin** 1963, **Neimo, Sihtola** 1965, **Cumberbich, Holker** 1966, **Kurat et al.**1975, **Okiemen** 1987, **Okiemen, Idehen** 1989) az a következtetés vonható le, hogy a Mino és Kaizerman által felírt reakció a legvalószínűbb, amit a különböző cellulóz származékokkal végzett ojtathatósági kísérletek is bizonyítanak. Például, ha olyan, részlegesen metilezett cellulózt kezelnek Ce^{4+} sóval, amelyben nincs szabad hidroxil csoport, az ojtásos kopolimerizáció nem indul be. Ugyanilyen körülmények között a nem metilezett cellulózra 30-50 % polimer ojtható.

A cériumsók vinil monomereknél bizonyos esetekben redukáló komponens nélkül is képesek polimerizációt indítani. Azonban ez a homopolimerizáció jelentős indukciós periódus után kezdődik. Az indukciós periódus a kísérletek szerint argongáz atmoszférában 20-30 perc, levegő jelenlétében 110-180 perc (**Livsic, Rogovin** 1963).

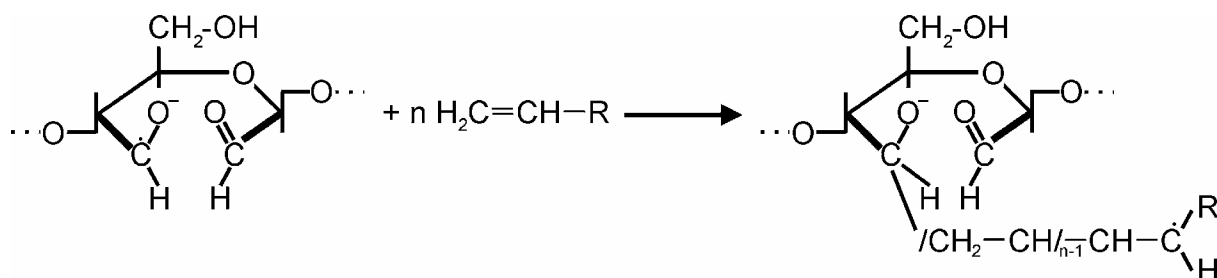
A cellulóz oxidálása – tehát a cellulóz makrogyök képződése – és az ojtási reakció kémiailag tiszta cellulóz esetén indukciós periódus nélkül megy végbe. Ezért, amennyiben az ojtott kopolimer előállításának időtartama nem haladja meg a homopolimerizációs reakció indukciós periódusának idejét, a közlemények szerint csak minimális mennyiségű homopolimer keletkezik. A rendszer Ce^{4+} ion koncentrációjának növelésével a keletkező kopolimer polimer-ágának relatív molekulatömege csökken, ami a lánczáródási reakció sebességének növekedésével magyarázható. Ennek megfelelően a Ce^{4+} ion koncentráció változtatásával azonos hozam mellett, befolyásolni lehet a ráojtott polimerágak számát és relatív molekulatömegét. Az ojtásos kopolimerizáció sebessége nagymértékben függ a cériumsó anionjának jellegétől. Azonos körülmények között cérium(IV)-ammónium-nitráttal kétszer-háromszor nagyobb sebességgel megy végbe az ojtási reakció, mint cérium(IV)-ammónium-szulfáttal (**Livsic, Rogovin** 1963).

Az ojtási reakció sebességét csökkenti a levegő jelenléte, de a legtöbb esetben levegőn is kielégítő eredménnyel lefolytatható a reakció. **Cremonesi** (1968) az ojtásos kopolimerizáció mechanizmusát Ce^{4+} só jelenlétében a következőképpen adja meg:

Iniciálás:



Láncnövekedés:



Ez a **Cremonesi** által javasolt reakciómechanizmus alapján véve megegyezik a **Mino és Kaizerman** által feltételezett mechanizmussal, melyet **Livsic és Rogovin** (1963) szerint az alábbi tényezők támasztják alá:

- kis- és nagymolekulájú alkoholok oxidációja és polimerizációja közben redukáló és oxidálószer komplexé képződik és az oxidáció sebességét a komplex diszproporcionálódási sebessége határozza meg,

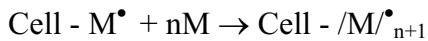
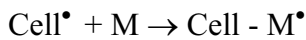
- glikolcsoportokat tartalmazó vegyületek oxidációja Ce(IV)sókkal szabad gyökök képződésén és a C-C kötések szakadásán keresztül folyik,
- a kismolekulájú alkoholok ilyen rendszerben szintetizált polimerjei OH végcsoportokat tartalmaznak,
- ha a cellulóz metil-étereiből indulunk ki – ahol nincs szabad glikolcsoport – nem indul meg kopolimerizációs reakció.

Narita és munkatársai (1964) akrilamid gyapotcellulózra való ojtási reakcióját vizsgálták cériumsó jelenlétében. Megállapították, hogy a reakció az alábbi elemi lépésekből áll:

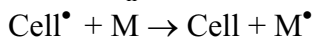
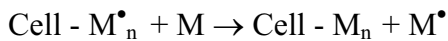
Láncindítás:



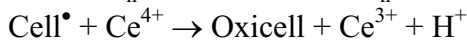
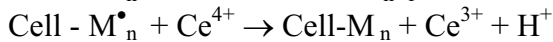
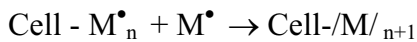
Láncnövekedés:



Láncátadás:



Lánczáródás:



Ezen reakciólépéseket figyelembe véve, az akrilamid gyapotcellulózra való ojtásának reakcióját a következő sebességi egyenlettel jellemezték:

$$-\frac{dM}{d\tau} = k [M] [Cell] \quad /5/$$

ahol $[M]$ = a monomer koncentráció
 $[Cell]$ = a cellulóz koncentráció

Narita (1964) kinetikai számításaiban feltételezte, hogy az iniciáló és növekedő gyökök kinetikailag nem egyenértékűek. Ez ellentmond **Bagdasarjan** (1959) megállapításának, amely szerint a gyökös polimerizációban résztvevő valamennyi gyök egyenértékű kinetikailag.

Mansour és Schurz (1973) cikksorozatában összefoglalja a különböző vinil monomerek Ce^{4+} ion jelenlétében cellulózra történő ojtásával kapcsolatos tapasztalatokat. A fémionok ojtásra gyakorolt hatását vizsgálva összehasonlították az üvegedényben és acéledényben lejátszódó ojtásos kopolimerizáció paramétereit. Megállapították, hogy azonos körülmények között az ojtás hozama acéledényben alacsonyabb, mint üvegből készült berendezésben. Ez azzal magyarázható, hogy az alkalmazott kénsavas, illetve salétromsavas közegben a jelenlévő fém kationok csökkentik a cérium sók oxidáló képességét, vagyis a parciális inhibitoroként, illetve retardensként viselkednek.

Vizsgálták a reaktánsok adagolási sorrendjének az ojtásos kopolimerizáció paramétereire gyakorolt hatását is.

Egyes korábban megjelent publikációk alapján az iniciátor és a monomer adagolásának sorrendje nem befolyásolja jelentősen az ojtás hozamát. Ezzel szemben **Schwab** (1962) szerint akkor érhetőek el a legjobb eredmények a cellulózpép vinil monomerekkel történő ojtásánál, ha a rostokat a monomer-víz eleggyel fél órán át állni hagyjuk a cériumsó adagolása előtt. **Kantuck** és társai (1971) ennek az ellenkezőjét tapasztalták kísérleteiben. Szerintük az ojtás hozama akkor nő, ha az iniciátort a monomer adagolása előtt adjuk a vizes cellulózpéphez.

Mansour és Schurz (1973) ezen ellentmondó megállapítások tisztázása céljából kétféle Ce(IV)só katalizátorral végzett ojtási kísérleteket. Megállapították, hogy cellulóz vinil monomerekkel való ojtásos kopolimerizációjának hozamát növeli a Ce(IV)ammónium-szulfát iniciátor elsőként – tehát a monomer adagolása előtt – történő adagolása. Ennek az az oka, hogy a cérium só oldat molekulárisan diszpergálódik a rostok között és a rostok felületén nagyobb mértékű adszorpció jelentkezik, így maximális lesz a cellulózon kialakuló aktív helyek száma. A második esetben viszont – ha a monomert adagoljuk először a cellulóz-víz rendszerhez – a cériumsónak keresztül kell diffundálnia a monomer rétegen, így kevesebb iniciátor részecske jut el a cellulóz felületéhez. Ez azt látszik igazolni, hogy az ojtást elsődlegesen a cérium ionok által a cellulózon kialakított aktív centrumok száma befolyásolja, vagyis a cérium ion diffúziója a reakcióban a sebességmeghatározó lépés.

A reagensek adagolási sorrendjének hatását természetesen befolyásolja a Ce(IV)só stabilitása is. Így a Ce(IV)-ammónium-nitrát kisebb stabilitása a kialakult aktív centrumok rövidebb élettartamát eredményezheti. Ezért ilyenkor célszerű az adagolási sorrendet felcserélni.

A kutatók a legkülönbözőbb vinil monomerek ojtathóságát vizsgálták a Ce^{4+} iniciátor alkalmazásával. **Cumberbich és Holker** (1966) poliakrilsavat ojtott pamutra, mercerezett pamutra, viszkózra és oxicellulózra. Azt a meglepő eredményt kapták, hogy a nagyobb reaktivitású mercerezett pamut kevésbé ojtható a pamutnál, ami valószínűleg az előbbi nagyobb fokú hidrolízisével magyarázható. Az is meglepő, hogy a viszkóz aldehid csoportjai, melyek könnyebben oxidálhatók a hidroxil csoportoknál, nem növelték az ojtás hozamát.

Hebeis és Mehta (1969) a cellulóz különböző származékain próbálta ki többféle vinil monomer ojtathóságát és azt kapták eredményül, hogy a nagyobb kristályossági fokkal, így kisebb reakciókészséggel rendelkező hidrocellulóz jobban ojtható metakrilsavval és metil-metakriláttal mint a natív és a regenerált cellulózok. Ezt a hidrocellulóz nagyobb fajlagos felületével magyarázták, ami azt bizonyítja, hogy az ojtás csak a rostok, szálak felületén játszódik le és a monomer nem hatol be a cellulózrost belsejébe.

Schwab és társai (1961) a különböző monomerek reakciókészségére Ce^{4+} ionnal iniciált cellulóz gyökös kopolimerizációjában a következő sorrendet állították fel:

etil-akrilát > metil-metakrilát > akrilnitril > akrilamid > sztírol.

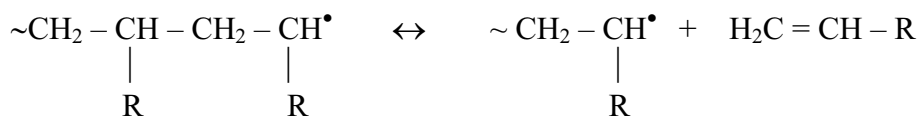
Összehasonlítva az ojtásos kopolimerizáció és a cellulóz nélkül lejátszódó homopolimerizáció sebességét megállapították, hogy a kopolimerizáció sebessége jóval nagyobb a homopolimerizáció sebességénél, ami bizonyítja a Ce^{4+} -cellulóz redox rendszer nagy hatékonyságát az ojtási reakció iniciálásában. Ez utóbbit a cellulóz nagy fajlagos felületével és redukáló képességével magyarázzák, melyek közül ez utóbbi a domináns.

Mansour és munkatársai (1973) vizsgálták az alkalmazott monomerkoncentráció hatását az ojtásos kopolimerizáció hozamára, melynek során három különböző monomer-cellulóz arány beállításával indítottak ojtási reakciót. Egyébként azonos kísérleti körülmények között 1:1, 2:1, és 6:1 monomer-cellulóz arány növelésével nőtt az ojtás mértéke, de míg a monomer-cellulóz arány 1:1-ről 2:1-re való növelése nagymértékű hozamnövekedést eredményezett, a monomer koncentrációjának további növelésével már kisebb értékű hozamnövekedés volt tapasztalható és az ojtásos kopolimerizációban résztvevő monomer mennyisége az alkalmazott monomer mennyiségéhez képest pedig csökkent.

Általában megállapítható – az irodalomban talált legújabb kutatások eredményei szerint is – hogy a monomerkoncentráció növelése egy adott maximum elérése után csökkenti a kopolimerizáció hozamát (**Stannett, Hopfenberg** 1971, **Okieimen, Ogbeifun** 1996, **Taghizadeh, Darvishi** 2001).

Az alkalmazott fürdőarány hatásával kapcsolatosan a szakirodalomban kevés közlemény található, és a szerzők megegyeznek abban, a fürdőarány növelése egy adott határig növeli a vinil monomerek cellulózra történő ojtásának mértékét, mely feltehetően a növekvő fürdőarányal növekvő Ce^{4+} só mennyiségének köszönhető, mely által megnő a kialakult aktív helyek száma a cellulózon.

A hőmérséklet hatását vizsgálva az ojtásos kopolimerizációra, a téma irodalmában található adatok teljesen ellentmondóak. Sok szerző szerint a hőmérséklet növelése csökkenti az ojtás hozamát és hatásfokát (**Okieimen, Ogbeifun** 1996, **Gupta, Sahoo** 2001) míg mások szerint a hatás fordított (**Mansour, Schurz** 1973, **Okieimen, Idehen** 1989, **Taghizadeh, Darvishi** 2001, **Maha et al.**, 2002). Lehetségesnek látszik, hogy hasonlóan a gyökös polimerizációs reakcióhoz, ebben az esetben is polimerizációs és depolimerizációs folyamatok konkurálnak egymással. A depolimerizáció itt azt jelenti, hogy a növekvő polimerlánc szabad gyökös végcsoportjából eliminál a monomer:



Egy adott hőmérsékleten a láncnövekedés és a lánczáródás sebessége egyenlővé válik, tehát a reakció látszólag leáll. Poliakrilnitril emulziós polimerizációjában az egyensúlyi hőmérséklet 298 K. Lehetséges, hogy itt is van egy hasonló hőmérséklet érték, mely méréseik szerint függ a monomer- és az iniciátor koncentrációjától.

Mansour és munkatársai (1973) foglalkoztak a cérium iniciátor koncentrációjának és a közeg pH-jának ojtásra gyakorolt hatásával is. Megállapították hogy a cériumsó koncentrációjának növelése egy adott maximum eléréséig növeli az ojtás hozamát és hatásfokát. A növekedés mértéke az alkalmazott iniciátor típustól, a tömegnövekedés maximuma pedig a monomer reakciókészségétől függ. Reaktívabb monomer esetén ez az érték magasabb.

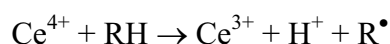
Ugyanezt állapította meg kutatótársaival Okieimen akrilnitril, metil-metakrilát és vinil-acetát fehérített holocellulózra történő ojtásának vizsgálata alapján (**Okieimen, Idehen** 1989). Egy másik cikkében Okieimen ugyanennek a két monomernek karboxi-metil-cellulózra megvalósított ojtásával kapcsolatos eredményeiről számolt be és az ojtásos kopolimerizáció hozamának az iniciátor koncentrációtól való függését szintén hasonló lefutású görbével adta meg (**Okieimen, Ogbeifun** 1996). A reakció iniciátora mindkét esetben cérium(IV)-ammónium-nitrát volt.

Maha és kutatótársai különböző monomerek ojthatóságát vizsgálták cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátor alkalmazásával és a reakció hozamának az iniciátor koncentrációtól való függésére a fentiekkel megegyező eredményre jutottak (**Maha et al.** 2002).

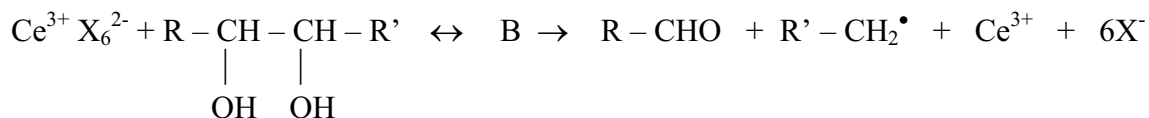
A cériumsók vizes oldatban komplex vegyületet alkotnak hidroxil csoport tartalmú komponensek jelenlétében. Ce(IV)-nitrát oldatában kevésbé jellemző a komplex-ion kialakulása, mint Ce(IV)-szulfát esetén, de mindkét sótípusnál jellemző alacsony pH-n a komplexképzés hidroxil ionokkal: $CeOH^{3+}$ és $Ce/OH/2^{2+}$ formában.

A cérium redukálódásának sebessége salétromsavban nagyobb, mint kénsavban és erősen nő a hidrogénion koncentrációjának növekedésével, azonos nitrátion koncentráció és ionerősség esetén.

A reakció, mellyel szerves vegyületekben szabad gyököt hoz létre a Ce(IV)ion, a következő:



Az alkoholok oxidációja általánosan a következő egyenlet szerint megy végbe:



ahol B = a cerato-glikolcsoport

X = a négyértékű Ce-hoz kapcsolódó csoport /OH⁻, NO₃⁻, 1/2 SO₄²⁻ és H₂O/

A cellulóz oxidációja a fenti folyamathoz hasonló. A cellulóz-cérium komplex 460 nm és 480 nm hullámhosszon kimutatható az ultraibolya tartományban. Az ojtott kopolimer hozama függ a cellulóz-Ce(IV)-komplex koncentrációjától és az ojtott részek növekedésétől a komplex jelenlétében (**Takahashi, Takahashi, Noguchi** 1976).

A cérium-etanol komplex stabilitási állandója arányos a savkoncentrációval, vagyis kénsav adagolása cérium(IV)-ammónium-szulfáthoz az oxidációs folyamat sebességének növekedését eredményezi.

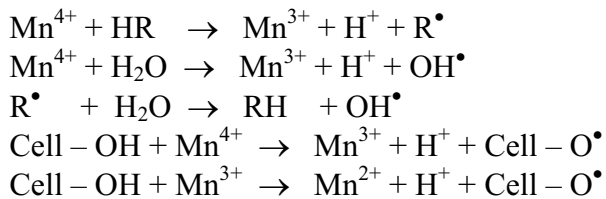
Mansour és munkatársainak (1973) kísérleti eredményei szerint cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátor alkalmazása esetén a kénsav koncentrációjának növelése általában növeli az ojtás hozamát és határfokát vinil monomerek cellulózra való ojtásának folyamatában. Cérium(IV)-ammónium-nitrát alkalmazásánál a salétromsav koncentrációjának hatása már nem ilyen egyértelmű. Az iniciátor oldatok eltarthatóságára vonatkozóan arra az

eredményre jutottak, hogy míg a cérium(IV)-ammónium-szulfát oldat aktivitása 1 hónap alatt kb. 30 %-kal csökkent, nitrát esetén már 1 hét után jelentős aktivitáscsökkenés tapasztalható. A stabilabb cérium(IV)-ammónium-szulfát használatát tehát a szerzők célszerűbbnek tartják cellulóz ojtásának gyökös iniciálásához.

Sok kutató próbálkozott másfajta változó vegyértékű fémsók alkalmazásával, így pl. a viszonylag olcsó mangánvegyületek felhasználásával. **Livsic és Rogovin** (1965) szerint a mangán-pirofoszfát a kis relatív molekulatömegű glikolokkal redox rendszert képez, amely képes a vinil monomerek polimerizációjának iniciálására. Ez a reakció használható fel az ojtott cellulóz kopolimerek szintéziséhez is. A reakció feltételezhetően a cérium sók jelenlétében végbemenő reakciókkal analóg módon folyik le. A háromértékű mangán, a cériumhoz hasonlóan, a monomer homopolimerizációját is iniciálja, de a reakció ebben az esetben is jelentős indukciós periódussal kezdődik. Mangán sók felhasználásával tehát, főleg indifferens gázatmoszférában, ojtott cellulóz kopolimerek állíthatók elő homopolimer egyidejű keletkezése nélkül. Ez úgy valósítható meg, hogy a cellulózzrostot a Mn^{3+} só oldatával átitatják és a monomer gőzeivel kezelik.

A szakirodalomban vinil monomerek textilszálakra való ojtásával kapcsolatban gyakran találkozunk kálium-permanganáttal történő iniciálással, melyben a szerzők szerint a Mn^{4+} ionok Mn^{3+} vagy Mn^{2+} ionná redukálódnak (**Teichmann, Uhlig**, 1969, **Kantouch, Abdel-Fattah, Hebeish** 1972).

A **gyökképződést** sav (HR) jelenlétében a következőképpen adták meg:



Hebeish és munkatársai végezték a legkiterjedtebb kutatásokat a mangán sókkal iniciált ojtással kapcsolatban, melynek során sokféle cellulózra és cellulóz-származékra ojtottak vinil monomereket és megvizsgálták a reakcióparamétereknek és a cellulóz típusának és szerkezetének hatását az ojtás hozamára. Munkájuk eredményeit 1981-ben egy összefoglaló tanulmányban rögzítették.

Az ojtott cellulóz kopolimerek előállításában jelentős az a módszer is, amelyben a redox rendszer oxidáló anyagként vanádiumot használnak (**Abou-Zeid, Anwar, Hebeish, Gutrie** 1981). V^{5+} só jelenlétében csak ojtásos kopolimerizáció megy végbe, a homopolimerizáció folyamata még hosszú reakcióidők alkalmazása esetén sem indul meg.

3.4. A gyökképzési mechanizmus vizsgálati módszerei

A gyökös kopolimerizációt indító **szabad gyökökre** jellemző, hogy páratlan számú elektront tartalmaznak, tehát:

- paramágnesek, mivel a páratlan elektron spinjének mágneses momentuma kompenzálatlan, és
- reakcióképességük nagyobb, mint a vegyértéktelített molekuláké.

A reakcióképesség nagysága a páratlan elektron delokalizáltságától függ:

- minimális delokalizációnál a reakcióképesség nagy,
- teljes delokalizáció esetén a gyök stabilizálódik, a reakcióképesség erőteljesen csökken.

Alkil és alkoxi gyököknél a szénlánc hosszának növekedése is a reakcióképesség változását, mégpedig annak csökkenését vonja maga után. A gyök élettartama is kapcsolatban van a reakcióképességgel, és a páratlan elektron helyhez kötöttségének mértékével. Ha a páratlan elektronnak nincs vagy csak nagyon kismértékű mozgási lehetősége van a molekulán belül, akkor rövid az élettartama és nagy a reakcióképessége. Ha a páratlan elektron mozgáskorlátozottsága minimális a molekulán belül, részlegesen szabad ion jellegűvé válik, ezzel csökken a reakcióképessége és jelentősen nő az élettartama.

Vannak olyan gyökök, melyek korlátlan ideig megmaradnak. Ezeknek a stabil gyököknek fontos szerep jut a monomerek szállítása, tárolása során fellépő nemkívánatos polimerizáció megakadályozásában (**Earnshaw** 1968).

3.4.1. A szabad gyökök vizsgálata

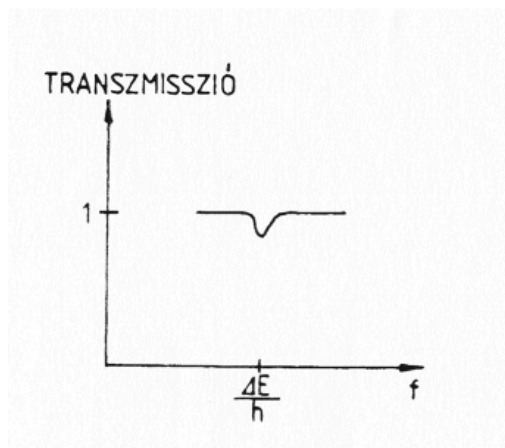
Amikor kémiai kötések bomlanak fel, egyes elektronok pár nélkül maradhatnak, vagyis bomlástermékekben kompenzálatlan spinű elektronok léphetnek fel. Ebben az esetben szabad gyököknek nevezzük őket.

A kompenzálatlan spinű elektronok megjelenése - mint már említettem - paramágneses szuszceptibilitás járulékot eredményez. Ezért a szabad gyökök jelenléte közvetlenül szuszceptibilitás méréssel vizsgálható. Az elektron spinekből származó szuszceptibilitást kétféle módon mérhetjük: dinamikusan vagy statikusan.

Dinamikus módszerről akkor beszélünk, amikor váltakozó elektromágneses térben, a rezonancia jelenség kihasználásával vizsgáljuk az elektron spinek viselkedését. Ez az elektrospin-rezonancia (ESR), amely a paramágneses rezonanciának egy speciális esete, és kísérleti megvalósítása lényegében megegyezik a paramágneses rezonancia módszerrel.

A paramágneses atomokat tartalmazó mintát mikrohullámú hullámvezetőbe helyezük. A hullámvezetőt statikus mágneses térbe helyezve a frekvencia, ill. a gyakorlatban a statikus mágneses tér függvényében mérjük az elektromágneses hullámok transzmisszióját. Amikor a frekvencia $f = \Delta E/h$ nagyságú, akkor a beeső foton energiája éppen elegendő ahhoz, hogy az atomot egy magasabb energiaállapotba gerjessze és a fotonok egy része átadja energiáját az atomoknak, azaz az elektromágneses energia abszorbeálódik.

Mivel az abszorpció igen élesen jelentkezik a $\Delta E/h$ frekvencia környezetében, ezért a jelenséget rezonancia abszorpciónak nevezik.



1. ábra

Rezonancia abszorpció

Az elektromágneses hullámok rezonancia abszorpciója szabad gyökök jelenlétére utal és az átvitel mértéke a gyök-koncentráció nagyságára ad felvilágosítást.

A **statikus módszernél** közvetlenül a mágneses szuszeptibilitás mérésével határozzuk meg a szabad gyökök mennyiségét.

3.4.1.1. A mágneses szuszeptibilitás mérésére szolgáló módszerek, eljárások

Ha egy anyagot \vec{H} -val jellemzett mágneses térbe helyezünk, akkor a mágneses indukció (\vec{B}) így írható le:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} + \vec{I} \quad /6/$$

ahol \vec{I} = a mágnesezettség intenzitása, azaz egy anyag egységnyi térfogatra vonatkoztatott mágneses momentuma, melyet a térerősséggel az

$$\vec{I} = 4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot \mu_0 \cdot \vec{H} \quad /7/$$

egyenlet kapcsol össze; az ezzel értelmezett κ anyagállandó a mágneses szuszeptibilitás. A /7/ egyenletbeli összefüggést behelyettesítve az /6/ egyenletbe a

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} + 4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot \mu_0 \cdot \vec{H} \quad /8/$$

egyenletet nyerjük

Eszerint \vec{B} és \vec{H} - közötti összefüggés a

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu \cdot \vec{H} \quad /9/$$

alakban írható, ahol az μ anyagállandó (relatív) mágneses permeabilitás, amely κ -val a

$$\mu = 1 + 4 \pi \kappa \quad /10/$$

kapcsolatban van.

A gyakorlatban az anyag szuszceptibilitását az egységnyi térfogat helyett az egységnyi tömegre vonatkoztatva használjuk. Ezt a sűrűséggel való osztással kaphajtuk meg:

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho} \quad /11/$$

Sok esetben hasznos az atom vagy molekula szuszceptibilitását használni. Ezeket úgy kapjuk, hogy χ -t megszorozzuk a relatív atomtömeggel (A_r), ill. molekulatömeggel (M_r):

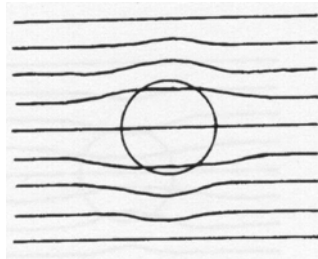
$$\chi_A = \chi \cdot A_r \quad /12/$$

$$\chi_M = \chi \cdot M_r \quad /13/$$

Az anyagokat mágneses tulajdonságaik alapján 3 csoportba sorolhatjuk: diamágnesek, paramágnesek és ferromágnesek.

- **Diamágneses anyagok**

Jellemző rájuk, hogy szuszceptibilitásuk negatív ($\chi < 0$), tehát csökkentik a mágneses indukció nagyságát. Ez a hatás oly módon jelentkezik, mintha az anyag létrehozna egy a térrel ellentétes fluxust, ezért ha a tér nem homogén, akkor az anyagra olyan erő hat, amely őt a kisebb térerő irányába igyekszik elmozdítani.



2. ábra

Diamágneses anyag mágneses térben

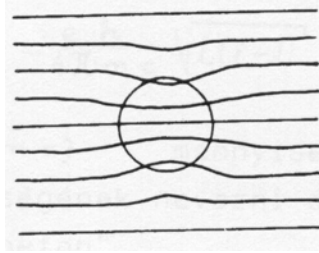
Diamágneses anyagoknál a szuszceptibilitás abszolút értéke kicsi, általában 10^{-6} nagyságrendű és nem függ sem a tértől, sem a hőmérséklettől.

A diamágnesesség eredetét a legegyszerűbb atommodellel lehet értelmezni. E szerint a pozitív atommag körül keringő negatív töltésű elektronra ható külső mágneses tér a Lorentz törvény értelmében olyan áramot indukál, amely mágneses terének iránya ellentétes az őt létrehozó tér irányával. A diamágnesesség tehát pusztán induktív jelenségen alapszik és ezért minden elektronnal rendelkező atomban fellép, még akkor is, ha ezt a paramágneses effektus elfedi.

- **Paramágneses anyagok**

Épp ellenkező hatást váltanak ki, mint a diamágneses anyagok. Szuszceptibilitásuk pozitív, ($\chi > 0$), így növelik a mágneses indukció nagyságát. Az anyag tehát olyan fluxust produkál, amelynek iránya megegyezik a H mágneses tér irányával.

Inhomogén mágneses térben a paramágneses anyagra olyan erő hat, amely a nagyobb tér irányába mozdítja el az anyagot.



3. ábra

Paramágneses anyag mágneses térben

A paramágneses anyagok szuszceptibilitása 10^{-6} és 10^{-4} nagyságrend között változik és független a mágneses tértől, de általában függ a hőmérséklettől.

A paramágnesség eredetét is az előbb említett egyszerű atommodellben értelmezhetjük. A mag körül ω szögsebességgel keringő elektron köráramot indukál, amely mágneses teret hoz létre. E tér mágneses momentumát megkapjuk, ha az áram értékét megszorozzuk az elektronpálya által bezárt területtel, vagyis:

$$m_l = \frac{e \cdot \omega}{2 \cdot \pi \cdot c} \pi \cdot r^2 = \frac{e \cdot \omega \cdot r^2}{2 \cdot c} \quad /14/$$

ahol r^2 az elektronpálya sugarak négyzetének átlaga.

A kvantummechanika szerint az elektron impulzus momentuma kvantálva van $h/2 \cdot \pi$ egységekben és nagyságuk:

$$m \cdot \omega \cdot r^2 = \sqrt{l(l+1)} \cdot \frac{h}{2 \cdot \pi} \quad /15/$$

szerint változik az l kvantumszámmal, ahol m az elektron tömege.

Az egyenletekből végül az elektron körpályán történő mozgásából származó mágneses momentum értéke

$$m_l = \frac{e \cdot h}{4 \cdot \pi \cdot m \cdot c} \sqrt{l(l+1)} \quad /16/$$

Az $e \cdot h / 4 \cdot \pi \cdot m \cdot c$ mennyiséget szokás a mágneses momentum egységének nevezni és β -val jelölni, neve „Bohr-magneton”, így a /16/ egyenlet a következőképpen írható fel:

$$m_l = \beta \cdot \sqrt{l(l+1)} \quad /17/$$

Bizonyos spektroszkópai jelenségek értelmezésére fel kellett tételezni, hogy az elektronok a fenti pálya momentumon kívül még egy mágneses momentummal is rendelkeznek, amelyet „spin-momentum”-nak neveztek el. Szemléletesen ez úgy képzelhető el, mintha az elektron saját tengelye körül is forogna és ehhez a forgáshoz is tartozik egy impulzus ill. mágneses momentum.

Szabad elektron esetében ez a spin-momentum közel kétszerese a pályamomentumnak és kvantált értéke:

$$m_s = g \cdot \beta \cdot \sqrt{s(s+1)} \quad /18/$$

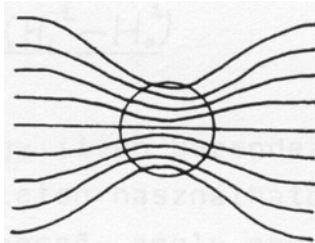
ahol s a spin-quantumszám, amely $\pm 1/2$ lehet, a g pedig az ún. „felhasadási faktor” és értéke szabad elektronra közel 2.

Több elektronnal rendelkező atomban külön meg kell vizsgálni, hogy az egyes elektronoktól származó pálya-, ill. spin-momentumok hogyan kapcsolódnak egymáshoz. Ezek eredője adja az atom paramágneses momentumát, amely lehet zérus is, ha a különböző momentumok éppen kompenzálják egymást. A paramágneses effektust tehát az atomon belüli permanens mágneses momentumok okozzák. Ezzel szemben, amint az előzőekben láttuk, a diamágneses jelenség tisztán induktív eredetű. Így, míg a permanens momentumok egy atom vagy molekulán belül kompenzálhatják egymást, a diamágneses effektus általános tulajdonsága az anyagnak, mindig jelen van, még akkor is, ha a paramágnesesség elfedi.

Általában a paramágneses anyagok paramágneses centrumokból és diamágneses csoportokból tevődnek össze. Így a mol-szuszeptibilitás az anyagot alkotó atomok, ionok vagy molekulák szuszeptibilitásának algebrai összege. Egy adott vegyületben lévő paramágneses fémion gramm-atomnyi szuszeptibilitását úgy kapjuk meg, hogy megmérjük a vegyület mol-szuszeptibilitását és levonjuk belőle a vegyületben lévő többi ion vagy molekula diamágneses szuszeptibilitását.

- **Ferromágneses anyagok**

A ferromágneses anyagok szuszeptibilitása igen széles határok között változik és elérheti a 10^6 nagyságrendet is. Értéke nem csak a hőmérséklettől, de a mágneses tértől is függ.



4. ábra

Ferromágneses anyag mágneses térben

Térfüggését jellemzi a remanencia és a hiszterézis. Ezek a tulajdonságok a paramágneses momentumok közötti nagyon erős és speciális kölcsönhatások következményei, amelyek miatt a ferromágnesességet „co-operatív” jelenségnek is szokás nevezni.

3.4.1.2. Az alkalmazott mérési módszerek ismertetése

- **A Gouy-módszer**

Ez a legegyszerűbb módszer, mely a szuszeptibilitás széles tartományok közötti mérésére alkalmas. Lényege, hogy a mérendő anyagból készült hosszú rúd nyúlik be egy inhomogén mágneses térbe és méri azt az erőt, amely a próbatestre hat.

A rúd dx hosszúságú $f dx$ térfogatú eleme az ottani H térerősség hatására:

$$I dV = 4\pi \kappa \mu_0 H f dx \quad /19/ \quad \text{mágneses momentumot vesz fel és így erre az elemre}$$

$$dF = I dV \frac{dH}{dx} \quad /20/ \quad \text{erő hat, amely}$$

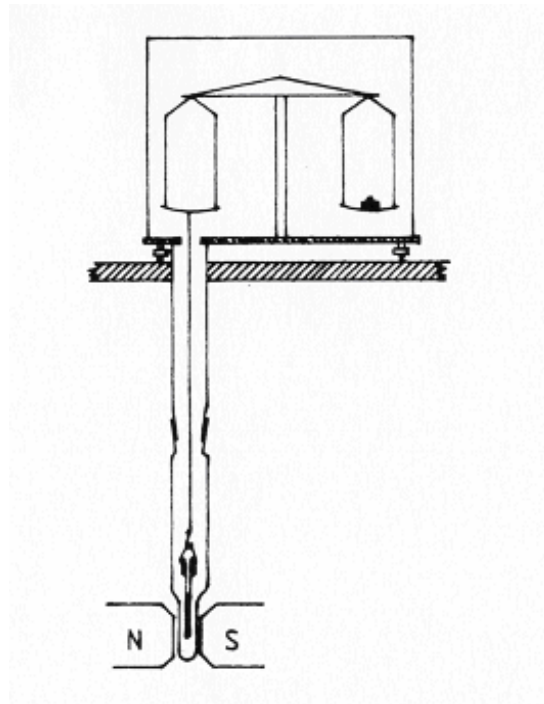
$$dF = 4\pi \kappa \mu_0 f H dH \quad /21/ \quad \text{alakba írható.}$$

Az egész rúdra ható F erőt az előző egyenletnek $H_B = 0$ -tól H_A -ig vett integrálja adja:

$$F = 2\pi \kappa \mu_0 f H_A^2 \quad /22/$$

Ha a környező közeg κ_0 szuszceptibilitása nem hanyagolható el akkor az előző két egyenletben κ helyett $\kappa - \kappa_0$ írandó.

Az 5. ábra mutatja egy ilyen berendezés vázlatát, amely szobahőmérsékleten használható. A mintatartó egy lapos fenekű üvegcső, amely egy nem mágneses láncon függ. Az egészet egy üveghüvely védi a légáramlatoktól. A minta nagyságát és felfüggesztését úgy kell megválasztani, hogy a minta alja a maximális térben, a teteje zérus térben legyen. Ilyen mintatartóban folyadék és szilárd halmazállapotú minta szuszceptibilitása mérhető.



5. ábra

A Gouy-féle mérleg vázlatos rajza

- **A Faraday-módszer**

A /21/ egyenletből látható, hogy ha a próbatest térfogata elég kicsi, akkor a HdH/dx szorzat konstansnak tekinthető az egész mintára és nincs szükség az integrálásra. Ez az alapja a Faraday-módszernek, amelyben általában nagyon kicsi tömegű mintát használnak.

Ebben az esetben az m tömegű mintára ható erő:

$$F = 4 \pi \mu_0 m \chi H \frac{dH}{dx} \quad /23/$$

ahol χ az egy gramm anyag szuszceptibilitása és a kis térfogat miatt elhagyjuk a minta által kiszorított közeg szuszceptilitását. Mivel kis mennyiséget mérünk, az erő is jóval kisebb, mint a Gouy-módszernél. Ezért sokkal érzékenyebb mérleg szükséges.

Azért, hogy a HdH/dx szorzat minél nagyobb térfogatban konstans legyen és így a minta helyzete minél kevesebb gondot okozzon, különböző alakú pólusokat terveznek.

A Faraday-módszer előnyei a Gouy-módszerrel szemben:

- kisebb minta szükséges, így könnyebb homogén hőmérsékletet biztosítani,
- pontosabb, nagyobb érzékenyséű módszer,
- ferromágneses szennyezéseket korrigálni lehet.

A Faraday-módszer hátrányai:

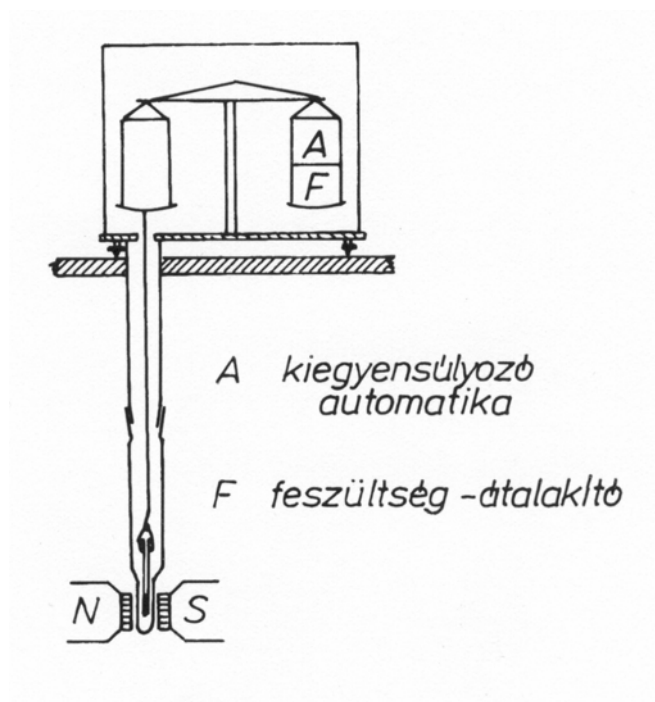
- nagyobb gondosságot igényel,
- a mintának nagyon homogénnek kell lenni, hogy valós értéket kapjunk,
- oldatok mérése nehéz, már néhány mg-nyi párolgás is problémát okoz,
- a szennyezések inhomogén eloszlása a kis mintaméret miatt komoly gondot okozhat,
- ha növeljük a tér nagyságát, változik a térgradiens értéke és ezzel a mintára ható erő is.

- **A módosított Faraday-módszer**

A Faraday módszer legnagyobb hátránya, hogy a mágneses tér változtatásával együtt változik a térgradiens is. Ezért a Faraday-módszernél a berendezést minden térértékre kalibrálni kell. Ezt a hátrányt szünteti meg a gradiens tekercseket használó magnetométer, amely a Faraday-módszer módosított formája. Ennél a módszernél homogén mágneses teret állítunk elő a minta teljes térfogatában.

A térgradienst egy speciálisan kialakított tekercspárral hozzuk létre. A gradiens a minta térfogatához képest nagy térfogatban állandó és értéke csak a tekercspáron átfolyó áram nagyságától függ. Így a homogén mágneses tér és a térgradiens egymástól függetlenül változtatható, ill. állandó értéken tartható.

A mágneses tér mérésére a pólusok közé helyezett Hall-szondát használunk (6. ábra).



6. ábra

A magnetométer felépítésének vázlata

Az erő mérésére kétkarú, automatikus, nagy érzékenységű, mágneses árnyékolt Dam-típusú mérleg szolgál. A mérlegnél a tömegváltozás feszültség-változás formájában jelenik meg.

3.5. A cellulóz ojtásos kopolimerizációjával kapcsolatos kutatások irodalmi áttekintésének összefoglalása

Az ojtásos kopolimerizáció módszereinek irodalmi áttekintését elemezve megállapíthatjuk, hogy gyakorlati szempontból, az ojtási reakció iniciálására a redox rendszerekkel történő iniciálás az a módszer, mely az iparban legkönnyebben megvalósítható. E módszerek közül az az eljárás látszik legjobbnak, amelyben a redukáló komponens szerepét maga a cellulóz tölti be, az oxidáló komponens pedig változó vegyértékű fém.

Az ojtási reakciót, az esetek többségében, a kutatók regenerált cellulózanyagokon, szálakon, filmekken folytatták le. Egyes esetekben cellulóz származékokat - elsősorban cellulóz-észtereket és étereket - használtak (**Cumberbich, Holker 1966, Teichmann, Uhlig 1968, Cremonesi, Angiuro 1970, Stannett, Hopfenberg 1971, Kantouch, Abdel-Fattah, Hebeish 1972, Biermann, Chung, Narayan 1987, Okiemen, Idehen 1989, Okiemen, Ogbiefun 1996, Maha et al 2002**).

A kémiailag tisztított cellulózok és a gyapotcellulóz magas ára azonban szükségessé teszi az olcsóbb, ipari-technikai cellulózok ojtathóságának vizsgálatát. Az ipari cellulózok ojtathóságára jelentős mértékben hat a feltárás, illetve fehérités során a rostanyagban visszamaradt lignin mennyisége. **Bergem** és munkatársai (1963) megállapították, hogy a lignin a cellulóz ojtási reakciójában inhibitorként viselkedik, mivel késlelteti az ojtás megindulásához szükséges makrogyökök kialakulását.

Erdélyi és munkatársai (1977) a maradék lignin hatását vizsgálva azt tapasztalták, hogy a lignin mennyiségének növekedésével nő a reakció indukciós periódusa. Az is megállapítható az irodalomban megjelent közlemények alapján, hogy az azonos feltárási eljárással készült fenyőcellulózban és nyárfacellulózban visszamaradt lignin nem azonos mértékben inhibeálja az ojtási reakciót. A szulfátos nyárfacellulózban maradt lignin inhibeáló hatása erősebb, mint a fenyőcellulózé, ami a két lignintípus eltérő kémiai szerkezetével magyarázható (**Annus** 1960, **Erdélyi** 1993).

Kevés közlemény foglalkozik a cellulóz fajlagos felületének ojtására gyakorolt hatásával (**Erdélyi** 1993). Az ipari cellulózok kísérőanyagainak, hemicellulóz tartalmának és eredetének az ojtásos kopolimerizációra gyakorolt hatásával kapcsolatos közleményt nem találtam a téma irodalmában.

Az ojtásos kopolimerizáció vinil-acetát monomerrel történő megvalósításával csak néhány cikkben találkoztam, a közlemények többségében a cellulózt akrilsavval, illetve annak származékaival ojtották.

A **leggyakrabban alkalmazott monomerek**, melyeket az ojtás szakirodalmában találhatunk a következők:

- akrilamid
- akrilnitril
- akrilsav
- akrilsav-észterek
- metakrilsav-észterek
- fluórozott metakrilátok
- nátrium-vinil-szulfonát
- sztirol
- vinil-piridin

A szakirodalom tanúsága szerint napjainkban elsősorban pamutcellulóz szálak és szövetek és egyre inkább cellulóz alapú membránok ojtásával foglalkoznak a kutatók és **ezen anyagok következő tulajdonságainak javulását** várják a módosítástól (**Klemm et al** 1998).

- szálfinomság
- szakítószilárdság
- szakadási nyúlás
- rugalmassági modulus
- vízgőz szorpció
- vízvisszatartás
- termoplasztikusság
- kopásállóság
- méretstabilitás
- lebonthatóság
- víztaszító képesség
- olajtaszító képesség
- gyűrődésállóság
- mikrobiológiai ellenállóképesség
- lángállóság

A tulajdonságok változása elsősorban a makromolekula kémiai és morfológiai szerkezetének változásával magyarázható. Cellulózalapú textilszálak és membránok ojtásánál

a vízviszatartás vizsgálatai azt mutatták, hogy a szupramolekuláris és morfológiai szerkezete a szubsztrátnak nagyobb hatású, mint az ojtott oldalláncok szerkezete. Ugyanakkor a kationos oldalláncok kisebb vízviszatartást eredményeznek anionos társaiknál, azonos körülmények között (**Mukherjee et al. 1983**).

Sok kutatás folyik cellulózalapú, nagy abszorpciós képességű, elsősorban anionos oldalláncokat tartalmazó kopolimerek előállításával kapcsolatban, de ezek az anyagok egyelőre még nem versenyképesek az akrilalapú térhálós, szintetikus anyagokkal szemben (**Stannett 1985**). Érdekes kombinációjával foglalkozott a cellulóz és akrilnitril szálaknak **Rogowin (1974)**, aki különböző monomerek viszkózra való ojtását végezte szálképzés előtt és után és kifejlesztett egy technológiai eljárást akrilnitril ojtására, közvetlenül a szálképzést követően viszkózszálakra.

Egy másik félüzemi kísérlet ojtott pamutszövetek antibakteriális kikészítésére irányult akrilsavval és metakrilsavval történő ojtással és rézionoknak az oldalláncok karboxil csoportjához kapcsolásával (**Heger 1990**). A terméket elsősorban kórházakban használhatják, mivel az antibakteriális kikészítés lehetővé teszi az egészségügyi felhasználást.

Harmadik ipari alkalmazás egy savkatalizált cellulóz térhálósítás metilol-akrilammal és azt követő gyökös mechanizmusú ojtással előállított textilipari termék, mely kiváló nyomási tulajdonságokkal és gyűrődésellenálló képességgel rendelkezik.

Napjainkban egyre inkább előtérbe kerülnek a lebomló műanyagokkal kapcsolatos kutatások, melyekben nagy szerepe van az ojtási reakciók alkalmazásának és a jövőben várhatóan az ilyen irányú fejlesztések és alkalmazások is nagy jelentőségre tesznek szert.

Az ojtásos kopolimerizációban keletkező gyökök vizsgálatával kapcsolatban csak indirekt mérésekről találtam közleményt a szakirodalomban (**Hebeish, Gutrie 1981**) a gyökök szuszceptibilitásának mérésén alapuló vizsgálattal a téma kutatói a jelek szerint nem foglalkoztak.

4. A KUTATÓMUNKA GYAKORLATI MEGVALÓSÍTÁSA

Kísérleti munkám első részében az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek vizsgálatával foglalkoztam.

Az irodalomban már tanulmányozott iniciálási módszerrel, Ce(IV)só segítségével vinil-acetátot ojtottam fehéritett cellulózra és **vizsgáltam az ojtási reakció hozamának függését a hőmérséklettől, a monomerkoncentrációtól, az iniciátorkoncentrációtól és az alkalmazott fürdőaránytól.**

Munkám következő részében az ojtási reakciónak a felhasznált ipari cellulózok összetételétől és tulajdonságaitól való függésének tanulmányozásával foglalkoztam. **Vizsgáltam az ipari cellulóz lignintartalmának, hemicellulóz tartalmának és fajlagos felületének hatását az ojtásos kopolimerizációra.** A gyakorlati megvalósítás szempontjából legmegfelelőbb reakcióparaméterek kiválasztását az **ojtás sebességének és aktiválási energiájának tanulmányozása** követte.

Ezután a cellulóz gyökös kopolimerizációjában szerepet játszó **szabad gyökök** képződését, majd az egész kopolimerizációs folyamatnak a vizsgálatát végeztem el a **mágneses szuszceptibilitás változásának követésével.**

Végül munkám befejező részében az előállított terméket vizsgáltam infravörös spektroszkópia, termikus analízis és mikroszkópos felvételek segítségével.

4.1. A kísérleti rész általános vonatkozásai

Az ipari cellulóz ojtását heterogén rendszerben végeztem a cellulóz vizes szuszpenziójához adagolva a Ce(IV)-ammónium-szulfát iniciátort és a vinil-acetát monomert. A reakciót L-aszcorbinsav adagolásával állítottam le az alkalmazott reakcióidő lejártakor.

Az ojtási reakció hozamát a cellulóz tömegének növekedésével határoztam meg a légszáraz tömegek analitikai mérlegen történő mérésével. Minden esetben legalább 3 párhuzamos mérést végeztem. Az esetlegesen keletkező homopolimer mennyiségét a termék acetonos extrakciójával különítettem el.

4.1.1. A felhasznált anyagok előkészítése, tárolása

- **Az ipari cellulóz előkészítése:**

A felhasznált cellulózt laboratóriumi Valley hollandiban 30 percig vízben áztattam, majd 30 perces felveretés után levegőn szárítottam. Az őrlött cellulózmintákat a laboratóriumi hollandiban 10-90 percig tartó őrléssel készítettem elő az ojtási reakcióra. A cellulóz őrlésfokát Schopper-Riegler berendezéssel határoztam meg.

- **A Ce(IV)-ammónium-szulfát törzsoldat készítése:**

Az iniciátor törzsoldat elkészítéséhez p.a. minőségű Ce(IV)-ammónium-szulfátot (Ce/NH₄/SO₄ · 2H₂O) használtam, melynek relatív molekulatömege 632,6. A cériumsóból 0,1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavas törzsoldatot készítettem a cériumsónak 1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatban történt oldásával. Az oldatot a felhasználásig hűtőszekrényben, sötét üvegben tároltam.

- **A vinil-acetát monomer**

A cellulóz ojtásához $0,9317 \text{ g/dm}^3$ sűrűségű, és $345,3 \text{ K}$ forráspontú vinil-acetát monomert használtam, melynek relatív molekulatömege $86,09$. A vinil-acetátot hűtőszekrényben, sötét helyen tároltam.

- **L-aszkorbinsav**

Az ojtási reakciónak a reakcióidő lejártakor történő leállítását p.a. minőségű L-aszkorbinsavval ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) végeztem. Az aszkorbinsavat por alakban, nagy feleslegben adagoltam a reakcióelegyhez.

4.1.2. Az ojtási reakció előkészítése és lefolytatásának körülményei

A 4.1.1. fejezetben ismertetett módon előkészített cellulózból $4,000 \text{ g}$ -ot 100 cm^3 desztillált vízben 3000 fordulat/perc fordulatszámú homogenizátorban 10 percig rostosítottam. Ezt követően a cellulóz szuszpenziót visszacsepegő hűtővel és keverővel ellátott, becsiszolt dugós háromnyakú lombikban termosztátba helyeztem és a rendszert a reakció hőmérsékletére termosztáltam. A megfelelő hőmérséklet állandósulása után az adott vizsgálatához szükséges mennyiségű Ce(IV) -ammónium-szulfát oldatot, majd a számított mennyiségű vinil-acetátot adagoltam a cellulóz-suszpenzióhoz. Ezután desztillált vízzel beállítottam a megfelelő fürdőarányt. A reakcióidőt a monomer adagolásának befejezésekor indított stopperórával mértem. A reakcióidő lejártakor L-aszkorbinsavat adagoltam a rendszerhez por alakban, nagy feleslegben, állandó keverés mellett. Ezután az elegyet G3-s üvegszűrőn alapos desztillált vízzel történő mosás után szűrtem, majd levegőn szárítottam.

Az iniciátoroldat savassága miatt feltételezhetően bekövetkező cellulózkárosodás mértékének meghatározásához a fentieknek megfelelően, de monomer adagolása nélkül jártam el. Megállapítottam, hogy az alkalmazott legnagyobb iniciátorkoncentráció ($5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) és legmagasabb hőmérséklet (333K) beállítása esetén sem éri el a cellulóz tömegcsökkenése az 1% -ot.

4.2. Az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek vizsgálata

Az ojtási reakció paramétereinek vizsgálatát fehéritett szulfát fenyőcellulózzal végeztem, minden esetben $3\text{-}3$ párhuzamos reakciót indítva. A keletkezett terméket acetonnal extraháltam az esetlegesen keletkezett homopolimer elválasztása céljából. A kiindulási reakciókörülményeket az előkísérletek eredményei alapján választottam ki.

A termék tömegcsökkenése az extrakció után elhanyagolhatóan kicsi volt, ami megegyezik Livsic és Rogovin (1963) megállapításával, mely szerint adott esetben a homopolimerizáció indukciós periódusa $110\text{-}180$ perc között van.

Az ojtásos kopolimerizációs reakció hozamát a következőképpen számoltam ki:

$$n = \frac{\Delta m}{m_c} \cdot 100 = \frac{m_t - m_c}{m_c} \cdot 100(\%)$$

ahol m_t = a légszáraz ojtott termék tömege (g)
 m_c = a bemért légszáraz cellulóz tömege (g)

A mérések eredményei közötti maximális eltérés - néhány kis érték kivételével - a hozam 5% -nál kisebb volt.

4.2.1. Az ojtási reakció függése a hőmérséklettől

A cellulóz ojtásának a hőmérséklettől való függését 293, 303, 313, 323 és 333 K hőmérsékleten lefolytatott ojtási reakciók hozamának meghatározásával végeztem el.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	5.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	50 cm ³ /g cellulóz
reakcióidő:	60 perc

Mivel 333 K hőmérsékleten már jelentős a monomer párolgása, a továbbiakban a 323 K hőmérsékleten végeztem az ojtási reakciót.

4.2.2. Az ojtási reakció függése a reakcióidőtől

A reakcióidő változásának hatását az ojtás hozamára 5, 10, 20, 30, 40 és 60 perces reakcióidők alkalmazásával állapítottam meg. A megfelelő reakcióidő lejártakor a folyamatot L-aszkorbinsavval állítottam le.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	5.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	50 cm ³ /g cellulóz

A reakcióidő növelésével nő a reakció hozama, a növekedés azonban 40 perc után lelassul, ezért további kísérleteimben 40 perces reakcióidővel dolgoztam.

4.2.3. Az ojtási reakció függése az iniciátorkoncentrációtól

Az optimális iniciátorkoncentráció megállapítása céljából: 10⁻³, 2.10⁻³, 3.10⁻³, 4.10⁻³, 5.10⁻³ mol/dm³ Ce(IV)-ammónium-szulfát koncentráció alkalmazásával ojtottam a cellulózt. Az eredmények alapján a sorozatot kiegészítettem 1,5.10⁻³, 1,75. 10⁻³, 2,25. 10⁻³ és 2,5. 10⁻³ mol/dm³ Ce(IV)-ammónium-szulfát koncentráció beállításával.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
fürdőarány:	50 cm ³ /g cellulóz
reakcióidő:	40 perc

4.2.4. Az iniciátoroldat eltarthatóságának vizsgálata

A Ce(IV)-ammónium-szulfát 0,1 mol/dm³ koncentrációjú törzsoldatának stabilitását indirekt módon vizsgáltam. 6 héten keresztül, hetente mértem az ojtás hozamát ugyanazon iniciátoroldat felhasználásával.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	50 cm ³ /g cellulóz
reakcióidő:	40 perc

4.2.5. Az ojtási reakció függése a monomerkoncentrációtól

A vinil-acetát monomer koncentrációjának optimalizálását a már korábbi kísérleteimben legjobbnak talált paraméterek alkalmazása mellett a következő monomerkoncentrációk beállításával végeztem: 0,25, 0,50, 0,75, , 1,00, 1,25, 1,50 és 2,00 mol/dm³ vinil-acetát. Az eredmények alapján sorozatot kiegészítettem 0,90 és 1,10 mol/dm³ vinil-acetát koncentráció beállításával.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	50 cm ³ /g cellulóz
reakcióidő:	40 perc

4.2.6. Az ojtási reakció függése az alkalmazott fürdőaránytól

Az ojtási reakció hozamának a fürdőarányal való összefüggését a korábban alkalmazott 50-es fürdőarányhoz 100-ra, 150-re, 200-ra, 250-re és 300-ra való emelésével vizsgáltam. A fürdőarány értéke a heterogén elegy összterfogatának és a bemért légszáraz cellulóz tömegének hányadosát jelenti cm³/g-ban.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
reakcióidő:	40 perc

Mivel a 100-nál nagyobb fürdőarány alkalmazásával előállított termékek polimertartalma olyan nagy, hogy rossz újrantedvesíthetőségük további kezelésüket nagyon megnehezíti, ezért a 100-as fürdőarány alkalmazását találtam legmegfelelőbbnek.

4.3. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól

Az ojtásos kopolimerizáció paramétereinek optimalizálása után az ipari cellulóz lignintartalmának, hemicellulóz tartalmának és őrlésfokának, illetve fajlagos felületének az ojtási reakció hozamára gyakorolt hatását vizsgáltam. Az ojtási reakciókat az általam legmegfelelőbbnek ítélt paraméterek alkalmazásával folytattam le.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	100 cm ³ /g cellulóz

reakcióidő:

40 perc

4.3.1. Az ipari cellulóz lignintartalmának hatása az ojtás hozamára

Az ojtási reakció függését a cellulóz lignintartalmától fehérítetlen szulfit fenyőcellulóz felhasználásával vizsgáltam, melynek lignintartalmát 5 lépcsőben csökkentettem nátrium-hipoklorit oldattal történő kezeléssel.

Az ipari cellulóz lignintartalmának meghatározását a König-Komarov módszerrel végeztem a következő módon: 1,000 g cellulózt analitikai mérlegen, becsiszolt dugós lombikba mértem, majd hozzáadtam 15 cm³ 72 %-os kénsavat és az anyag pépesítése után 150 percen át az elegyet termosztátban 298 K hőmérsékleten tartottam. A kénsavas kezelés befejezése után a lombik tartalmát desztillált vízzel hígítottam, majd visszacsepegő hűtővel ellátott lombikban 1 órán át forraltam. Ezután a lignint ismert tömegű G3-as üvegszűrőn dekantálva szűrtem és 343-348 K hőmérsékletű desztillált vízzel savmentesre mostam, majd az anyagot üvegszűrővel együtt szárítószekrényben 378 K hőmérsékleten tömegállandóságig szárítottam. A pontos lignintartalom megállapításához egyidejűleg a cellulóz hamutartalmát is meghatároztam.

Kísérleteim következő részében a cellulóz lignintartalmát 5 lépcsőben csökkentettem 10 % aktív klórtartalmú nátrium-hipoklorit oldattal történő fehérítéssel.

A fehérítési folyamat körülményei a következők voltak:

pépsűrűség:	4 %
aktív klórtartalom:	10 %
hőmérséklet:	303 ± 0,2 K
pH:	11

A fehérítés időtartama: 5, 15, 30, 60 és 90 perc volt. A fehérítést nátrium-szulfit adagolással fejeztem be, melyet desztillált vizes mosás követett. Az egyes fehérített cellulózminták lignintartalmát a König-Komarov módszerrel határoztam meg. A cellulóz lignintartalmának változását a fehérítési idő növekedésével az 1. táblázatban adtam meg.

1. táblázat

A cellulóz lignintartalmának változása a fehérítési idő függvényében

Fehérítési idő (min)	Lignintartalom (%)
0	12,0
5	10,3
15	5,8
30	3,5
60	2,1
90	0,5

Ezután a különböző lignintartalmú szulfit fenyőcellulóz mintákat a korábbiakban optimálisnak talált paraméterek alkalmazásával vinil-acetáttal ojtottam.

A lignin inhibeáló hatásának vizsgálatához a fehérítetlen cellulózt a 0-120 perc reakcióidő tartományban ojtottam: 20, 40, 60, 70, 80, 90, 100 és 120 percig, az előzőekben ismertetett paraméterek alkalmazásával.

4.3.2. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától

A papíriparban felhasznált cellulózrostok szénhidrát (holocellulóz) tartalmának a tiszta alfacellulóz mellett található hemicellulóz része is befolyásolja az ojthatóságot. Hemicellulóznak a cellulóznál (alfacellulóznál) alacsonyabb átlagos polimerizációs fokú poliszacharidokat nevezünk, melyek glükóz alpmolekulák mellett más hexóz, illetve pentóz egységekből is felépülhetnek. Tülevelű fáknál főleg mannóz, lombok fáknál és egynyári, illetve évelő növényeknél pedig xilóz a legnagyobb mennyiségben előforduló alpmolekula.

A hemicellulóz tartalomnak az ojtási reakcióra gyakorolt hatását a következő **5 fajta, különböző hemicellulóz tartalmú fehéritett cellulóz ojtásának megvalósításával vizsgáltam:**

Cellulózfajta:	Hemicellulóz tartalom (%)
fehéritett szulfát szalmacellulóz	17,0
fehéritett szulfát nyárcellulóz (sziktivkári)	11,0
fehéritett szulfit fenyőcellulóz (ABK)	9,0
fehéritett szulfát nyárcellulóz (HBK)	7,5
fehéritett szulfit fenyőcellulóz (jugoszláv)	6,0

A hemicellulóz tartalom meghatározása az alfacellulóz lúgos szűrletében található poliózok kálium-bikromátos oxidációjával történik. A rostok alfacellulóz tartalmának elválasztását a hemicellulóztól 17,5 %-os nátrium-hidroxid oldattal végezzük. A lúgos szűrletet kénsavas kálium-bikromát oldattal néhány percig forraltam, majd 10 %-os kálium-jodid oldatot adagolva az elegyhez, a kálium-bikromát felesleg által kiválasztott jódot 0,1 n nátrium-tioszulfát oldattal visszatitáltam. Ezután a különböző hemicellulóz tartalmú rostmintákat vinil-acetáttal ojtottam az optimális reakcióparaméterek alkalmazásával.

Mivel a különböző cellulózok eltérő fajlagos felülete – különösen a szalmacellulóz esetében – befolyásolja az ojthatóságot, **minden esetben elvégeztem az egyes cellulózfajtákból kinyert alfacellulóz rész ojtását is** a hemicellulóz hatását jellemző tendencia ellenőrzése céljából.

Fehéritetlen szulfátcellulózzal egy kiegészítő kísérletet is végeztem. A cellulózból 17,5 %-os nátrium-hidroxiddal történő 20 és 40 perces kezeléssel **3 különböző hemicellulóz tartalmú mintát állítottam elő.**

4.3.3. Az ojtási reakció függése a cellulóz fajlagos felületétől

Az ipari cellulózok ojthatóságát a cellulóz őrlésfoka is befolyásolja, mivel ez szoros kapcsolatban van a rostok fajlagos felületével. Papírgyártás során csak a cellulózrostok külső fajlagos felülete dominál, mivel a kémiai kötések létesítő csoportok a felületen vannak. A cellulóz fajlagos felületének növelése őrléssel érhető el. Őrlés során a cellulózrostokat különböző igénybevételek érik – aprítás, fibrillálás – melyek egymás mellett lejátszódó folyamatok. A fibrilláció során a külső rostfalak leválnak és így a belső részek kerülnek felszínre. A folyamat eredményeképpen tehát az egyedi rostok hajlékonyabbá válnak és megnő a rostok felülete. Az őrlési idő előrehaladtával a vágóhatás kerül fokozatosan előtérbe, mely a rostok átlagos hosszának csökkenését eredményezi.

Rogovin (1967) szerint az ojtási reakció rövid reakcióidők esetében, a rostok külső felületén játszódik le, ezért elégséges a cellulózzrost külső fajlagos felületének meghatározása. **A cellulózzrostok külső fajlagos felületének meghatározásához munkámban a viszonylag gyors és pontos kolloid-kongó színezék adszorpciós módszert használtam.**

A kolloid-kongó mérőoldatot 1 dm³ 0,15 %-os kongóvörös oldat és 60 cm³ 2,2-2,4 pH-jú pufferoldat összekeverésével állítottam elő. A pufferoldatot 980 cm³ 0,1 m citromsav (C₆H₈O₇) és 20 cm³ 0,2 m dinátrium-hidrogénfoszfát (Na₂HPO₄·7H₂O) oldatból készítettem. Az így előállított kolloid-kongó oldat színe 3,7 - 4,0 pH értékek között a hígítás során nem változik, ezért lehetővé válik a rostokra történő adszorpciójának meghatározása spektrofotométerrel.

A cellulóz fajlagos felületének az ojtási reakcióra gyakorolt hatását fehérített szulfát fenyőcellulóz felhasználásával vizsgáltam. A cellulózt laboratóriumi Valley-hollandiban őrltem. A fajlagos őrlőnyomás 10⁵ Pa volt. A hollandiban 10 percenként mintát vettem és mértem a cellulóz őrlésfokát Schopper-Riegler készülék segítségével. A különböző őrlésfokú cellulózmintákat lapképzőn víztelenítettem, majd levegőn szárítottam.

A fajlagos felület meghatározásához 1,00 g cellulózt bemértem a homogenizátor üvegedényébe és a 3,8-4,0 pH-ra beállított dinátriumhidrogén-foszfát + citromsav pufferoldatból 50 dm³-t adagoltam hozzá. Ezután 10 percig kevertem 3000 ford/perc sebességgel, majd a szuszpenzióhoz 40 cm³ kolloid-kongó oldatot öntve, újra kevertem az elegyet 15 percig. Ezután G3-as üvegszűrőn leszűrve a szuszpenziót mértem az adszorpció utáni szűrlet extinkcióját Spektromom-204-es ultraibolya és látható tartományú spektrofotométerrel. A mért extinkció értékekből kalibrációs diabram segítségével határoztam meg az adszorpció mértékét. A kalibrációs diagram adatait a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

Kalibrációs diagram adatai a cellulóz fajlagos felületének meghatározásához

Kongóvörös oldat koncentrációja (%)	Extinkció (λ = 560 nm)
0,001	0,185
0,002	0,490
0,003	0,745
0,004	1,040
0,005	1,250
0,006	1,500
0,009	1,720
0,012	1,850
0,015	1,980

A kolloid-kongó oldat fajlagos egyensúlyi adszorpcióját a következő összefüggéssel számoltam ki:

$$\frac{\chi}{m} = -\frac{(c_1 - c_2)V}{m} \quad /19/$$

ahol: c_1 = a kolloid-kongó oldat adszorpció előtti koncentrációja (g/dm³)
 c_2 = a kolloid-kongó oldat egyensúlyi koncentrációja adszorpció után (g/dm³)
 V = a szűrlet térfogata (dm³)
 m = a bemért cellulóz légszáraz tömege (g).

A cellulózrost fajlagos felületét a következő egyenletből határoztam meg:

$$S = \frac{\chi \cdot N \cdot S_0}{M} \quad /20/$$

ahol M = a kolloid-kongó színezék moláris tömege (g)
 N = az Avogadro-Loschmidt szám ($6 \cdot 10^{23}$)
 S_0 = a kolloid részecske területe (m^2)
 S = a fajlagos felület (m^2/g)

Mivel a kolloid-kongó színezék moláris tömege $M = 23000$ g és a kolloid-kongó részecskék átmérője $d = 4 \cdot 10^{-7}$ m, az $\frac{N \cdot S_0}{M}$ kifejezést egy K állandóval helyettesítve, az összefüggés a következőképpen adható meg:

$$S = \frac{\chi}{m} \cdot K \quad /21/$$

ahol: $K = 3,2 \cdot 10^{-6} m^2/g$

Először az őrlésfok és a fajlagos felület változását vizsgáltam az őrlési idő függvényében. A kapott adatokat a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat

A fehéritett szulfát fenyőcellulóz őrlésfokának és fajlagos felületének összefüggése

Őrlési idő (min)	Őrlésfok (SR°)	A cellulóz külső fajlagos felülete (m^2/g)
0	15	1,056
10	20	1,472
20	22	2,112
30	27	2,752
40	34	5,632
50	44	8,512
60	56	11,232

A különböző őrlésfokú, ezáltal eltérő fajlagos felületű cellulózminták ojtását a korábbi kísérletek alapján kiválasztott paraméterek beállításával végeztem. 10, 20, 30, 40, 50 és 60 percig őrlött cellulózmintákat ojtottam vinil-acetáttal. Mivel a maximális tömegnövekedés a 40 percig őrlött minták ojtásánál jelentkezett, az eredmény pontosítása céljából 35 és 45 percig őrlött cellulózminták ojtását is elvégeztem.

4.4. Az ojtásos kopolimerizáció sebességének és aktiválási energiájának vizsgálata

Az ojtási reakció kinetikájának tanulmányozásához a korábbi kísérletek alapján legmegfelelőbbnek talált paraméterek alkalmazásával a 293-323 K hőmérséklettartományban végeztem cellulóz ojtást 5, 10, 20, 30, 40 és 60 percig. A cellulózminták ojtását 293, 303, 313 és 323 K hőmérsékleten valósítottam meg.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	100 cm ³ /g cellulóz

Az adatokból az egyes hőmérséklettartományokban átlagos aktiválási energiaértékeket számoltam a közelítő számításokra alkalmas Arrhenius-egyenlet segítségével:

$$E = 2,3 \cdot R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (\text{KJ/mol}) \quad /22/$$

ahol: T_1 = az alacsonyabb hőmérséklet (K)
 T_2 = a magasabb hőmérséklet (K)
 k_1 = a reakciósebességi állandó az alacsonyabb hőmérsékleten (mol/dm³.min)
 k_2 = a reakciósebességi állandó a magasabb hőmérsékleten (mol/dm³.min)
 R = az egyetemes gázállandó (J/mol.K)

A reakciósebességi állandókat az egyes reakcióidő tartamokra a következő összefüggés alapján számoltam:

$$k_\tau = \frac{c_0 - c_\tau}{\tau \cdot c_0 \cdot c_\tau} \quad /23/$$

ahol: τ = a reakcióidő (min)
 c_0 = a kezdeti monomerkoncentráció (mol/dm³)
 c_τ = a τ idő eltelte után mért monomerkoncentráció (mol/dm³)

4.5. Az ojtásos kopolimerizációban résztvevő gyökök vizsgálata a mágneses szuszeptibilitás változásának mérésével

A méréseket a MTA Központi Fizikai Kutatóintézetének mágneses laboratóriumában lévő szuszeptibilitás-mérő berendezéssel végeztük, amely a **Faraday-módszer és a módosított Faraday-módszer szerint is használható.**

4.5.1. A mérőberendezés felépítése

A mágneses teret egy a KFKI-ban készített vízhűtéses elektromágnes szolgáltatja, melynek gerjesztő áramát egy 25 kW-os tápegység adta. A mágnes két fajta póluspárral használható. Az egyik egy sík pólus, amellyel nagy homogenitású teret lehet előállítani. Ennek a pólusnak az átmérője 50 mm, a pólustávolság 50 mm. A mágneses tér nagysága 0-8,0.10⁵ A/m-ig változtatható. Ehhez a pólushoz tartozik egy külön vízhűtéssel ellátott gradiens tekercs, amelynek gerjesztőárama 0-2 A között változtatható és ezzel 0-40 A/m² mágneses térgradiens hozható létre. A sík pólusokat a módosított Faraday-módszernél használjuk. A másik egy idompólus, amellyel inhomogén mágneses tér állítható elő. A Faraday-módszerrel mérünk vele. A maximális tér értéke ezzel a pólussal is kb. 800 kA/m, a térgradiens néhány száz A/m² értéket is elérhet a maximális tér esetében. A mérleg érzékenysége 725 mV/g.

A mérést x-y íróval regisztráltuk. Az x tengelyre a Hall-szonda feszültségét, az y tengelyre a mérleg által szolgáltatott feszültséget vittük fel. Az x-y írón 1 mg tömegváltozás 14,5 mm kitérést okozott.

A mintát egy csiszolatos dugóval ellátott kb. 1,5 cm³-es üveg mintatartóban helyeztük el és a mérleg egyik karjára felfüggesztett ezüst láncon engedték a pólusok közé. A mérleg automatikája biztosítja, hogy a próbatest az erőhatás változásának ellenére sem mozdul el a helyéről.

4.5.2. A mérőberendezés kalibrálása

Mindkét módszernél a mérőberendezést szuszceptibilitásra hitelesíteni kell. A hitelesítésre ismert és állandó szuszceptibilitású, ill. állandó mágnesezettségű anyagot használunk. A Faraday-módszer alkalmazásakor ez az anyag desztillált víz volt. A módosított Faraday-módszernél nagy tisztaságú nikkellel kalibráltunk.

A mérőberendezés kalibrálása ugyanúgy történik, mint maga a mérés, ezért a következőkben ennek a menetét ismertetjük. A kalibrálás és a mérés is a $\chi = \kappa/p$ egyenlet alapján történik. A mintatartó elhelyezése után először mindig ki kell tárazni a mérleget, mert a mérés tulajdonképpen az erőváltozás érzékeléséből áll.

Elsőként az üres mintatartó szuszceptibilitását mértük meg, mert ezzel minden számításnál korrigálni kellett a mért értéket.

- A Faraday-módszernél a hitelesítést desztillált vízzel végeztük. Az eredmények a 4. táblázatban láthatók:

4. táblázat

A mágneses szuszceptibilitás méréséhez használt berendezés hitelesítése desztillált vízzel

A tér nagysága	H = 580 kA/m
Az üres mintatartó által okozott kitérés	$\Delta_{mt} = -181$ mm
A bemért víz tömege	$\Delta_{víz} = 1,6064$ g
A vízzel telt mintatartó által okozott kitérés	$\Delta = -344$ mm
A víz által okozott kitérés	$\Delta_{korr.} = \Delta - \Delta_{mt} = -344 + 181 = -163$ mm

1 g víz által okozott kitérés:

$$\frac{\Delta_{korr.}}{\Delta_{víz}} = \frac{-163}{1,6064} = -101,5 \text{ mm/g}$$

A desztillált víz szuszceptibilitásának értéke:

$$\chi_{víz}^{mól} = -13 \cdot 10^{-6} \text{ 1/mól}$$

$$\frac{\chi_{víz}^{mól}}{M_r} = \frac{-13 \cdot 10^{-6}}{18} = -0,722 \cdot 10^{-6} \text{ 1/g}$$

Ezt összevetve a mért kitéréssel:

$$-101,5 \text{ mm/g} = -0,722 \cdot 10^{-6} \text{ 1/g} \quad \text{azt kapjuk, hogy} \quad 1 \text{ mm/g} = 7,12 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

azaz 1 mm kitérés megfelel $7,12 \cdot 10^{-9}$ szuszceptitásnak, 580 kA/m nagyságú mágneses térnél, 1 g tömegű minta esetén.

- A **módosított Faraday-módszer** hitelesítésénél egy állandó, ismert mágnesezettségű anyagra van szükség. Ezt úgy értük el, hogy ferromágneses anyagot használtunk és olyan nagy teret alkalmaztunk, amely azt telítésig mágnesezte. Az eredményeket az 5. táblázat tartalmazza:

5. táblázat

A mágneses szuszceptibilitás méréséhez használt berendezés hitelesítése nikkellel

A bemért nikkelt mennyisége	$m_{\text{Ni}} = 2,348 \cdot 10^{-3} \text{ g}$
A nikkelt által okozott kitérés	$\Delta_{\text{korr.}} = 127 \text{ mm}$
A nikkelt telítési mágnesezettsége	$I_s = 54,6 \text{ EMU/g}$
A minta mágnesezettsége	$I = I_s \cdot m_{\text{Ni}} = 128,2 \cdot 10^{-3} \text{ EMU}$

$$127 \text{ mm kitérés} = 128,2 \cdot 10^{-3} \text{ EMU} \quad 1 \text{ mm kitérés} = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ EMU}$$

- A **kalibrálás ellenőrzése desztillált vízzel** (6. táblázat):

6. táblázat

A berendezés kalibrálásának ellenőrzése desztillált vízzel

A tér nagysága	$H = 10000 \text{ kA/m}$
Az üres mintatartó által okozott kitérés	$\Delta_{\text{mt}} = -7 \text{ mm}$
A bemért víz tömege	$\Delta_{\text{víz}} = 1,6470 \text{ g}$
A vízzel telt mintatartó által okozott kitérés	$\Delta = -19 \text{ mm}$
A víz által okozott kitérés	$\Delta_{\text{korr.}} = \Delta - \Delta_{\text{mt}} = -19 + 7 = -12 \text{ mm}$

1 g víz által okozott kitérés:

$$\frac{\Delta_{\text{korr.}}}{\Delta_{\text{víz}}} = \frac{-12}{1,6470} = -7,28 \text{ mm/g}$$

$$-7,28 \cdot 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ g} = -7,35 \cdot 10^{-3} \text{ 1/g}$$

$$\chi_{\text{víz}} = \frac{-7,35 \cdot 10^{-3}}{H} = -0,735 \cdot 10^{-6} \text{ 1/g}$$

$$\chi_{\text{víz}}^{\text{mól}} = \chi_{\text{víz}} \cdot M_r = -0,735 \cdot 10^{-6} \cdot 18 = -13,23 \cdot 10^{-6} \text{ 1/mol}$$

Az irodalmi érték: $\chi_{\text{víz}}^{\text{mól}} = -13 \cdot 10^{-6} \text{ 1/mol}$, a mérés pontossága tehát jobb, mint $\pm 2 \%$.

4.5.3. Az ojtási reakcióban résztvevő anyagok mágneses szuszeptibilitásának mérése

Mielőtt a kopolimerizációs folyamat vizsgálatát elkezdtük, meghatároztuk a folyamatban résztvevő anyagok szuszeptibilitását 298 K hőmérsékleten, majd a reakció egyes lépéseiben mértük a szuszeptibilitás értékét.

- **A cellulózrost mágneses szuszeptibilitása**

A vizsgálatokat a szárított fehérített szulfát fenyő cellulózrost szuszeptibilitásának meghatározásával kezdtük. A mérést többször megismételtük, mert az eredmények szórtak. A szórás oka a mért minta kis térfogata lehetett. Az átlageredményt nyolc mérés átlagából számítottuk ki. A mérést Faraday-módszerrel végeztük, a mágneses tér nagysága: $H = 580$ kA/m volt.

- **A Ce(IV)-ammónium-szulfát mágneses szuszeptibilitása**

A Ce^{4+} -ion szuszeptibilitását szilárd és folyékony fázisban vizsgáltuk. A szilárd só gradiens tekerccsel, míg az oldatot Faraday módszerrel mértük.

A Wiedemann-törvény alapján (Earnshaw 1968) feltételezve, hogy a komplex só szuszeptilitása az egyes komponensek szuszeptibilitásának összege, kiszámítottuk a Ce^{4+} -ion mágneses szuszeptibilitásának értékét.

- **A Ce(III)-szulfát mágneses szuszeptilitása**

A kopolimerizációs folyamatban a Ce^{4+} -ion Ce^{3+} -ionná alakul át, amelynek elektronkonfigurációja olyan, hogy benne egy kompenzálatlan spinű elektron van, ennek következtében a Ce^{3+} -ion a diamágneses Ce^{4+} ionnal szemben paramágneses. A folyamat során végbemenő $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ átalakulás vizsgálatához ezért megmértük a Ce^{3+} -iont tartalmazó cérium(III)-szulfát szuszeptibilitását is. A mérést a gradiens tekerccsel és a Faraday-módszerrel is elvégeztük.

- **A vinil-acetát monomer mágneses szuszeptibilitása**

Következő lépésként a kopolimerizációhoz felhasznált monomer, a vinil-acetát szuszeptibilitását mértük meg. A mérést nehezítette, hogy az anyag mérés közben párologott. Ezt a mintatartó csiszolatos dugója is csak csökkenteni tudta, de teljes mértékben megszüntetni nem. A méréseket a Faraday-módszerrel végeztük.

4.5.4. Kinetikai vizsgálatok a mágneses szuszeptibilitás mérésével

Ezek után kezdtük el a kopolimerizációs folyamat követését szuszeptibilitás méréssel. Ehhez meghatározott mennyiségű cellulózt különböző mennyiségű iniciátorral és monomerrel kevertünk össze. Megtöltve a mintatartót, behelyeztük a mágneses mérlegbe és mértük a szuszeptibilitást ill. figyeltük annak változását. Az időt az összekeverés pillanatától számoltuk. Az első mérési eredményt az indítás után 7-10 perccel tudtuk leolvasni, ennyi idő szükséges a mintatartó megtöltéséhez, behelyezéséhez és a mágneses mérleg beállításához.

- **A cellulóz és az iniciátor egymásra hatása**

Ebben a mérésorozatban a cellulóz és a Ce^{4+} só egymásra hatását vizsgáltuk. A cellulózt száraz állapotban kevertük össze az iniciátor oldattal. A víz ugyanis nagy diamágneses járulékot ad, amely teljesen elfed és mérhetetlenné tesz minden mágneses tulajdonság változást. Az időmérést az összekeverés pillanatában kezdtük el.

- **A cellulóz, az iniciátor és a vinil-acetát monomer együttes vizsgálata**

Először olyan méréseket végeztünk, ahol a cellulózhoz előbb az iniciátort adtuk hozzá, majd 3 perc elteltével a monomert, majd a következő méréseknél megváltoztattuk a cellulózhoz adagolt iniciátor és monomer mennyiségének arányát. Ezután az adagolási sorrenden változtattunk, először a monomert adtuk a cellulózhoz, majd végül az iniciátort. Ebben az esetben is végeztünk megváltoztatott monomer/iniciátor aránnyal kísérleteket.

4.6. Az ojtott rostok vizsgálata infravörös spektroszkópiával

Az ojtott rostok infravörös spektroszkópiai vizsgálatát Pye Unicam gyártmányú SP3-300 típusú infravörös spektrofotométerrel végeztük el a 200-4000 cm^{-1} hullámszám tartományban. A felvételek hagyományos technikával, spektráltisztaságú kálium-bromidból készített pasztilla segítségével, levegő referencia alkalmazásával, 7 perces felvételi idővel készültek. A vizsgált ojtott cellulóz szintetikus polimertartalma 80 % volt.

4.7. Az ojtott rostok termikus analízise

A vinil-acetáttal ojtott cellulóz termikus analízisét MOM gyártmányú F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey típusú derivatográfal végeztük el a következőképpen: A 200 mg tömegű mintákat platina tégelyben, tömörítve vizsgáltuk. A termikus analízis a kezeletlen, a 80 % szintetikus polimertartalmú ojtott cellulóz és összehasonlítás céljából porított poli(vinil-acetát) minták vizsgálatát tartalmazza. A poli(vinil-acetát) mintát mérés technikai okokból alumínium-oxidral 1:1 arányban keverve mértük. A minták termikus analízise a 20-1000 °C hőmérséklettartományban, 10 °C/perc fűtési sebesség, 1/10 érzékenység alkalmazásával történt levegő atmoszférában.

4.8. Az ojtott rostok optikai és elektronoptikai vizsgálata

Az előállított kötőrostról polarizációs mikroszkópos felvételeket is készítettünk. A 4.melléklet 1. ábrájának fotói a kezeletlen cellulóz rostjairól, a 2. ábra fényképei pedig a vinil-acetáttal ojtott cellulózzrostokról készültek. A minták elektronmikroszkópos vizsgálatát Jeol gyártmányú, Jsm 35 típusú Scanning-elektronmikroszkóppal végeztük el 9 kV feszültség alkalmazásával.

Az 5. melléklet felvételsorozatain az első fénykép a kezeletlen cellulózzról, a második fénykép az ojtott cellulóz kötőrostról, a harmadik fénykép pedig a 493 K-en történt forró kalanderezéssel kezelt kötőrostról készült, négyféle (100-szoros, 400-szoros, 1000-szeres és 3600-szoros) nagyítással.

4.9. Vinil-acetáttal ojtott cellulóz kopolimer kötőrostot tartalmazó papírok mechanikai vizsgálata

Az ojtott kopolimer kötőrost és szintetikus vágottrost keverékekből készült lapszerkezeteket a papíriparban alkalmazott szabványos körülmények között vizsgáltuk. A szintetikus vágottrost 6 mm hosszúságú 550 mtex lineáris sűrűségű poliamid volt.

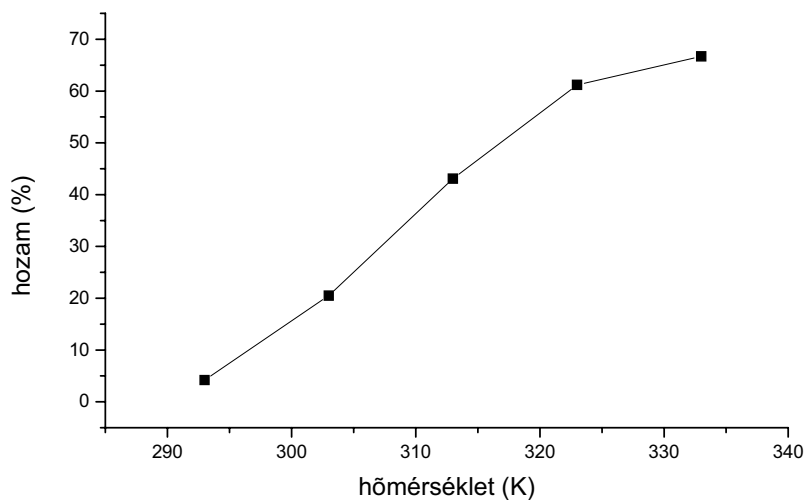
5. A KUTATÓMUNKA EREDMÉNYEINEK ÉRTÉKELÉSE

5.1. Az ojtási reakció függése az alkalmazott hőmérséklettől

Az ipari cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásának az alkalmazott hőmérséklettől való függését a 7. táblázat és a 7. ábra szemlélteti.

7. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése a hőmérséklettől

Hőmérséklet (K)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
293	$h_1 = 4,13$ $h_2 = 4,15$ $h_3 = 4,32$	$h = 4,2$
303	$h_1 = 20,2$ $h_2 = 20,4$ $h_3 = 20,9$	$h = 20,5$
313	$h_1 = 42,4$ $h_2 = 43,3$ $h_3 = 46,6$	$h = 43,1$
323	$h_1 = 60,2$ $h_2 = 61,0$ $h_3 = 62,4$	$h = 61,2$
333	$h_1 = 65,2$ $h_2 = 67,3$ $h_3 = 67,6$	$h = 66,7$



7. ábra
Az ojtási reakció hozamának függése a hőmérséklettől

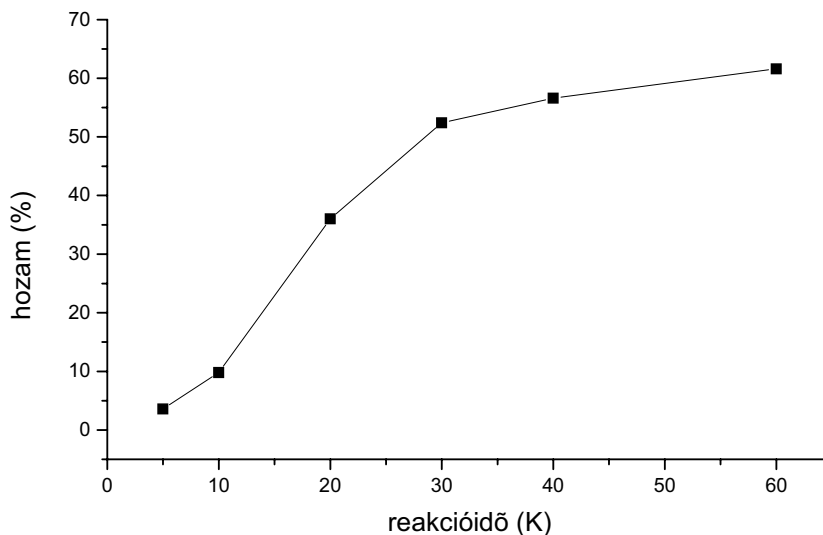
Az eredményekből megállapítható, hogy a reakcióban a hozam a hőmérséklet emelésével nő, a hőmérséklet további növelésének azonban a vinil-acetát forráspontja határt szab. A 333 K hőmérsékleten végzett reakciónál már jelentős monomerpárolgás tapasztalható, ez eredményezheti feltehetően a hozamnövekedés csökkenő tendenciáját 323 K felett. Mivel a hőmérsékletnek 323 K-ról 333 K-ra történő emelése csak néhány százalékos növekedést jelentett az előállított ojtott termék mennyiségében, a további kísérletekben a 323 K hőmérsékletet alkalmaztam.

5.2. Az ojtási reakció függése a reakcióidőtől

Az ojtási reakció reakcióidejének hatását az ojtás hozamára az 5-60 perces reakcióidő tartományban vizsgáltam. Vizsgálati eredményeimet a 8. táblázat és 8. ábra tartalmazza..

8. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése a reakcióidőtől

Reakcióidő (min)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
5	$h_1 = 3,50$ $h_2 = 3,55$ $h_3 = 3,75$	$h = 3,6$
10	$h_1 = 9,55$ $h_2 = 9,70$ $h_3 = 10,1$	$h = 9,8$
20	$h_1 = 35,5$ $h_2 = 35,6$ $h_3 = 36,9$	$h = 36,0$
30	$h_1 = 51,9$ $h_2 = 52,2$ $h_3 = 53,1$	$h = 52,4$
40	$h_1 = 55,2$ $h_2 = 57,1$ $h_3 = 57,5$	$h = 56,7$
60	$h_1 = 60,0$ $h_2 = 62,1$ $h_3 = 62,7$	$h = 61,6$



8. ábra
Az ojtási reakció hozamának függése a reakcióidőtől

Az ábrán látható, hogy az ojtott termék mennyisége az alkalmazott reakcióidő növelésével nő, de már 30 perc után kezd a növekedési görbe ellaposodni, és a reakcióidőnek 40-ről 60 percre történő növelése már csak néhány százalékos hozamnövekedést eredményez. Ezért az alkalmazott reakciókörülmények között a 40 perces reakcióidőt ítéltem a gyakorlati alkalmazásra legjobbnak és további vizsgálataimat 40 perces reakcióidővel végeztem.

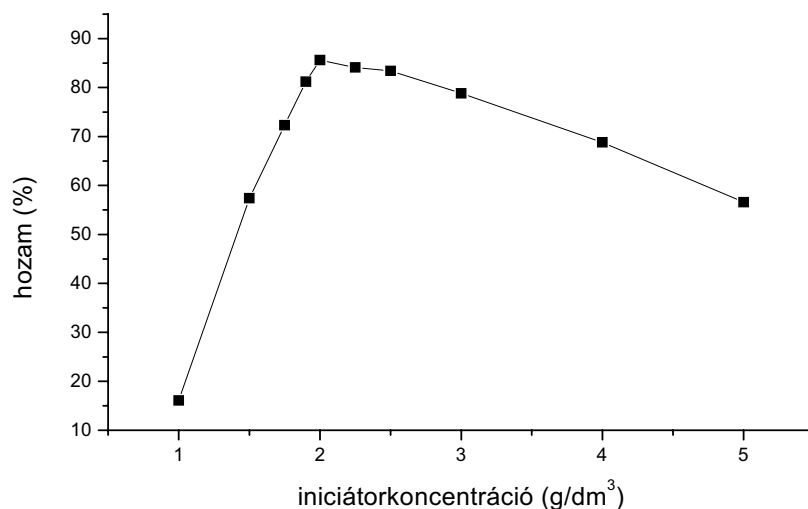
5.3. Az ojtási reakció függése az iniciátorkoncentrációtól

A cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátor optimális koncentrációjának megállapítása céljából végzett vizsgálataim eredményei 9. táblázatban és a 9. ábrán láthatók.

9. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése az iniciátorkoncentrációtól

Iniciátorkoncentráció (mól/dm ³)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
$1,00 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 16,1 h ₂ = 16,2 h ₃ = 16,8	h = 16,1
$1,50 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 56,1 h ₂ = 57,4 h ₃ = 58,6	h = 57,4
$1,75 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 70,8 h ₂ = 72,7 h ₃ = 73,4	h = 72,3
$1,90 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 80,2 h ₂ = 80,5 h ₃ = 82,9	h = 81,2
$2,00 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 84,3 h ₂ = 86,1 h ₃ = 86,4	h = 85,6
$2,25 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 83,2 h ₂ = 84,2 h ₃ = 84,9	h = 84,1
$2,50 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 81,6 h ₂ = 83,9 h ₃ = 84,7	h = 83,4
$3,00 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 76,9 h ₂ = 79,7 h ₃ = 79,8	h = 78,8
$4,00 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 67,3 h ₂ = 69,5 h ₃ = 69,6	h = 68,8
$5,00 \cdot 10^{-3}$	h ₁ = 55,1 h ₂ = 57,0 h ₃ = 57,7	h = 56,6

Legnagyobb hozamot a $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ iniciátorkoncentráció beállítása esetén tapasztaltam, ennél kisebb, illetve nagyobb koncentráció esetén az ojtott termék mennyisége ennél kisebb. $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³-nél alacsonyabb iniciátorkoncentrációnál valószínűleg nem alakul ki megfelelő mennyiségű gyök, a magasabb koncentráció viszont a primer rekombináció sebességét növelheti meg.

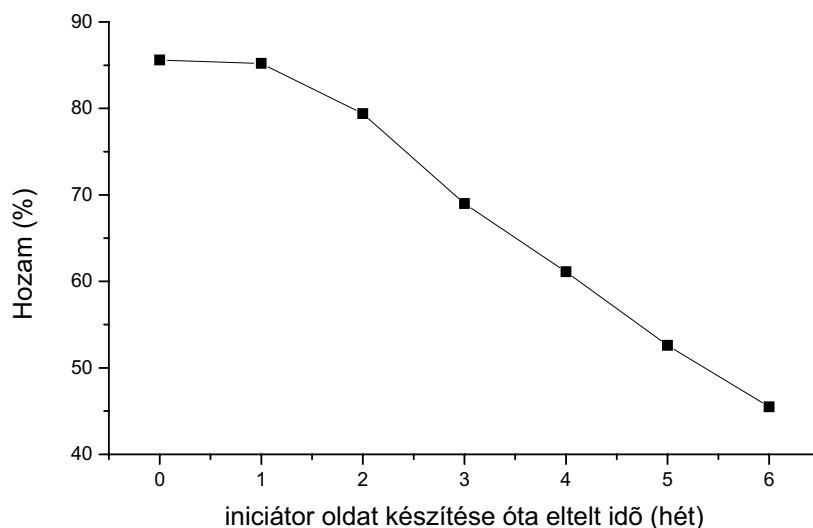


9. ábra

Az ojtási reakció hozamának függése az iniciátorkoncentrációtól

Az iniciátor törzsoldat eltarthatóságát vizsgálva, az eredmények az irodalomban talált megállapításoknak felelnek meg, mely szerint a cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátor oldat stabilitása jóval nagyobb a cérium(IV)-ammónium-nitráténál. Kísérleteim eredménye szerint az iniciátor törzsoldat aktivitása 1 hét alatt gyakorlatilag nem változott, 2 hét eltelte után 6 %-kal csökkent. Hat hét eltelte után a csökkenés már 47 %-os. Ezt az oldatban lejátszódó oxidációs folyamatok hatásával magyarázhatjuk. Vizsgálataim eredményeit a 10. ábra tartalmazza.

Megállapítható, hogy a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavas cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátor törzsoldat készítését kéthetente célszerű elvégezni.



10. ábra

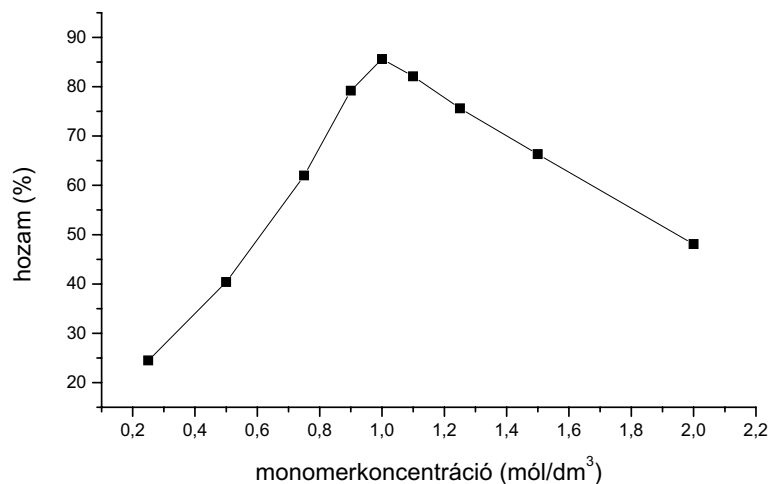
Az ojtási reakció hozamának függése az iniciátor törzsoldat aktivitásától

5.4. Az ojtási reakció függése a monomerkoncentrációtól

A vinil-acetát monomer koncentrációjának hatását az ojtási reakció hozamára a 10. táblázatban és a 11. ábrán ábrázoltam.

10. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése a monomerkoncentrációtól

Monomerkoncentráció (mól/dm ³)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
0,25	h ₁ = 23,8 h ₂ = 24,6 h ₃ = 25,1	h = 24,5
0,50	h ₁ = 39,7 h ₂ = 40,5 h ₃ = 41,0	h = 40,4
0,75	h ₁ = 61,5 h ₂ = 61,6 h ₃ = 62,9	h = 62,0
0,90	h ₁ = 78,3 h ₂ = 79,7 h ₃ = 80,1	h = 79,2
1,00	h ₁ = 84,3 h ₂ = 86,1 h ₃ = 86,4	h = 85,6
1,10	h ₁ = 80,9 h ₂ = 82,5 h ₃ = 82,9	h = 82,1
1,25	h ₁ = 74,2 h ₂ = 76,1 h ₃ = 76,5	h = 75,6
1,50	h ₁ = 65,2 h ₂ = 66,7 h ₃ = 67,0	h = 66,3
2,00	h ₁ = 47,3 h ₂ = 48,1 h ₃ = 48,9	h = 48,1



11. ábra
Az ojtási reakció hozamának függése a monomerkoncentrációtól

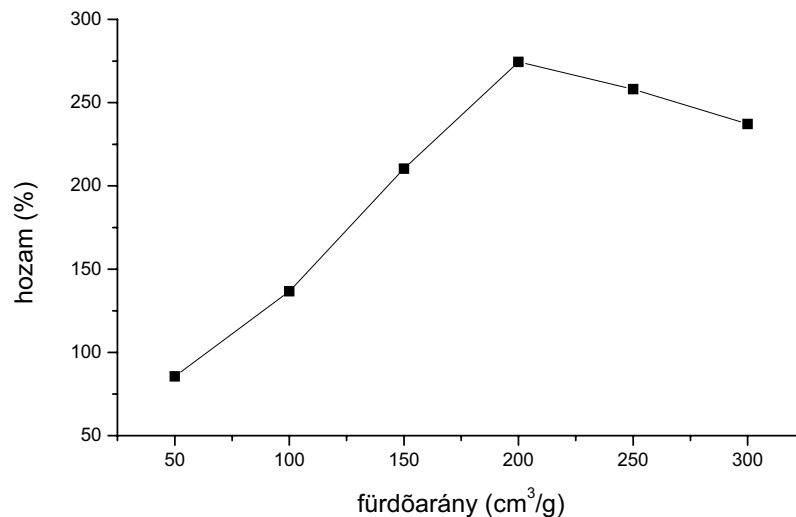
A 11. ábrán látható, hogy a reakció hozama $1,00 \text{ mol/dm}^3$ monomerkoncentráció értékig nő, e felett azonban csökkenés tapasztalható, amit valószínűleg a láncátadási reakciók számának arányos növekedése okoz. Legmegfelelőbbnek ezért az ojtásos kopolimerizáció megvalósítására az $1,00 \text{ mol/dm}^3$ vinil-acetát koncentráció alkalmazását találtam.

5.5. Az ojtási reakció függése az alkalmazott fürdőaránytól

A 11. táblázatban és a 12. ábrán a fürdőarány növelésével kapcsolatos vizsgálati eredményeimet foglaltam össze.

11. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése a fürdőaránytól

Fürdőarány (cm^3 oldat / g cellulóz)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
50	$h_1 = 84,3$ $h_2 = 86,1$ $h_3 = 86,4$	$h = 85,6$
100	$h_1 = 135,1$ $h_2 = 136,3$ $h_3 = 137,9$	$h = 136,7$
150	$h_1 = 208,3$ $h_2 = 210,6$ $h_3 = 212,0$	$h = 210,3$
200	$h_1 = 271,1$ $h_2 = 275,8$ $h_3 = 276,6$	$h = 274,5$
250	$h_1 = 256,8$ $h_2 = 257,8$ $h_3 = 259,7$	$h = 258,1$
300	$h_1 = 235,4$ $h_2 = 237,6$ $h_3 = 238,6$	$h = 237,2$



12. ábra
Az ojtási reakció hozamának függése a fürdőaránytól

Látható, hogy az alkalmazott fűrődarány – azaz az elegy összetérfogatának növelése állandó bemért cellulózmennyiség esetén – nagymértékben befolyásolja az ojtott termék mennyiségét. Növekvő fűrődarányal 200-as fűrődarány eléréséig rohamosan nő az ojtási reakció hozama, e felett viszont már csökkenés tapasztalható. Feltételezhetően itt már a túlságosan nagy elegytérfogat hat kedvezőtlenül a reakcióra. Mivel a 100-nál nagyobb fűrődarányal előállított ojtott termék már ragacos, nehezen feldolgozható, lapképzésre alkalmatlan, ezért gyakorlati felhasználásra a 100-as fűrődarány alkalmazását javaslom.

5.6. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz lignintartalmától

Az ipari cellulóz ojtathóságát befolyásolja a feltárás, illetve fehérítés során a rostanyagban maradt lignin mennyisége, amely a reakcióban inhibitorként viselkedik, mivel késlelteti az ojtás megindulásához szükséges makrogyökök kialakulását.

Korábbi vizsgálatok azt is megállapították, hogy az azonos feltárási eljárással készült fenyőcellulózban és nyárfacellulózban maradt lignin nem azonos mértékben inhibeálja az ojtásos kopolimerizációt. A szulfátos nyárfacellulózban maradt lignin inhibeáló hatása erősebb, mint a fenyőcellulózé, ami a két lignintípus eltérő kémiai szerkezetével magyarázható. A lombosfából előállított ligninben nagyobb mennyiségben található rezinol, katechnin és flavon típusú szerkezeti egységek, melyek erősítik a lignin makromolekula inhibitor jellegét. E szerkezeti elemek és a ligninben található kettőskötések a cellulóz-iniciátor rendszer egymásra hatásából kialakuló makrogyökök blokkolódását segíthetik elő. Ennek következtében csökken a reakcióközeg aktív iniciáló gyökkoncentrációja és így csökken az ojtási reakció sebessége és az ojtott kopolimer hozama is. Ezzel kapcsolatos kutatási eredményeimet a 12. táblázat és a 13. ábra foglalja össze.

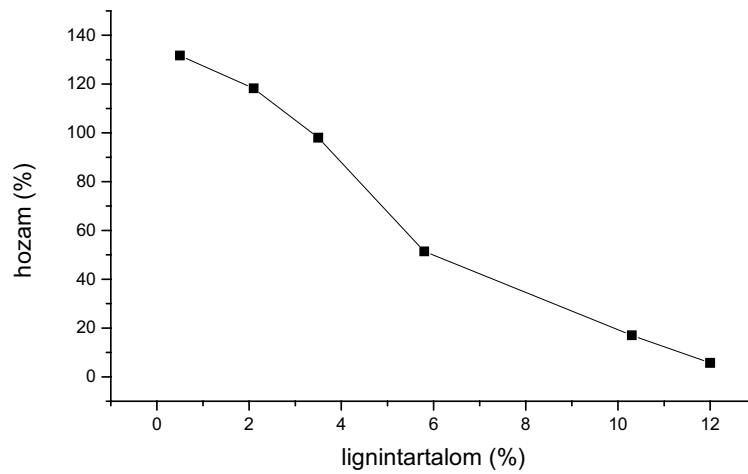
12. táblázat

Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz lignintartalmától

Lignintartalom (%)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
12	$h_1 = 5,0$ $h_2 = 6,0$ $h_3 = 6,1$	$h = 5,7$
10,3	$h_1 = 16,2$ $h_2 = 16,9$ $h_3 = 17,9$	$h = 17,0$
5,8	$h_1 = 50,0$ $h_2 = 52,0$ $h_3 = 52,2$	$h = 51,4$
3,5	$h_1 = 97,5$ $h_2 = 97,7$ $h_3 = 98,8$	$h = 98,0$
2,1	$h_1 = 116,8$ $h_2 = 118,4$ $h_3 = 119,4$	$h = 118,2$
0,5	$h_1 = 130,1$ $h_2 = 132,2$ $h_3 = 132,8$	$h = 131,7$

A 12. táblázat adataiból látható, hogy ha nagyobb a cellulóz lignintartalma, akkor jelentősen csökken az ojtott termék hozama. Megállapítottam, hogy 2 % lignintartalomnál

kevesebb lignint tartalmazó ipari cellulóz esetén vinil-acetát monomerrel kielégítő mértékű ojtás érhető el.



13. ábra

Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz lignintartalmától

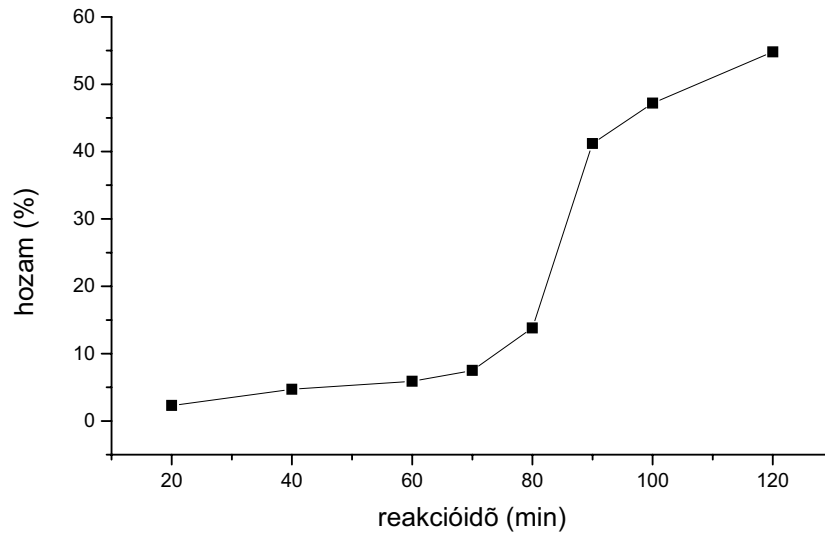
A lignin inhibeáló hatásának vizsgálatához 12 % lignintartalmú fehérítetlen cellulózt ojtottam a 0-120 perces reakcióidő tartományban. Az eredményeket a 13. táblázat és a 14. ábra tartalmazza.

13. táblázat

12 % lignintartalmú cellulóz ojtásának hozama a reakcióidő függvényében

Reakcióidő (min)	Az ojtási reakció mért hozamértékei (%)	A hozamértékek átlaga (%)
20	$h_1 = 1,9$ $h_2 = 2,4$ $h_3 = 2,6$	$h = 2,3$
40	$h_1 = 5,5$ $h_2 = 5,6$ $h_3 = 6,0$	$h = 5,7$
60	$h_1 = 5,35$ $h_2 = 5,75$ $h_3 = 6,60$	$h = 5,9$
70	$h_1 = 7,35$ $h_2 = 7,55$ $h_3 = 7,60$	$h = 7,5$
80	$h_1 = 12,2$ $h_2 = 14,5$ $h_3 = 14,7$	$h = 13,8$
90	$h_1 = 38,3$ $h_2 = 42,4$ $h_3 = 42,9$	$h = 41,2$
100	$h_1 = 45,6$ $h_2 = 47,2$ $h_3 = 48,8$	$h = 47,2$
120	$h_1 = 53,6$ $h_2 = 54,9$ $h_3 = 55,9$	$h = 54,8$

A 14. ábrán látható, hogy ebben az esetben is indukciós periódussal indul az ojtási reakció, melynek időtartama az ábra alapján 70-80 perc között van.

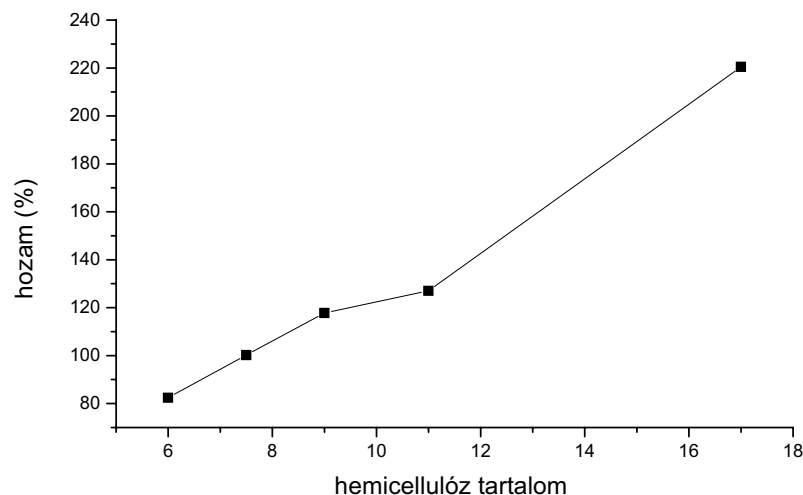


14. ábra

12 % lignintartalmú cellulóz ojtásának hozama a reakcióidő függvényében

5.7. Az ojtási reakció függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától

A 15. ábrán 5 különböző hemicellulóz tartalmú, eltérő fajtájú ipari cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásának hozamát ábrázoltam a hemicellulóz tartalom függvényében. Tapasztalataim szerint a hemicellulóz növekvő mennyisége hozamnövelő hatású, de az értékek összehasonlítását nehezíti a különböző cellulózok eltérő fajlagos felülete, mely különösen a szalmacellulóznál tér el jelentősen a többi cellulóztól.



15. ábra

Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától

A 14. táblázat adataiból kitűnik az is, hogy a hemicellulózokat az ipari cellulózból eltávolítva, a kapott alfacellulóz ojtathatósága alatta marad a hemicellulózt is tartalmazó ipari

cellulóz ojtathóságának, vagyis ez is bizonyítja a hemicellulózok hozamnövelő hatását. Ez a hemicellulóz nagyobb reakciókészségével, jobb hozzáférhetőségével magyarázható.

Vizsgáltam ugyanannak a cellulózfajtának az ojtathóságát is, csökkentve a hemicellulóz tartalmát. A lúgos kezelés 20 perc után 6,2 %-ról 3,8 %-ra, 40 perc után pedig gyakorlatilag 0-ra csökkentette az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmát. Azt tapasztaltam, hogy a hemicellulóz tartalom csökkenése az első lépésben 18 %-kal, a második lépésben pedig a kiindulásihoz képest 45 %-kal csökkentette az ojtási reakció hozamát.

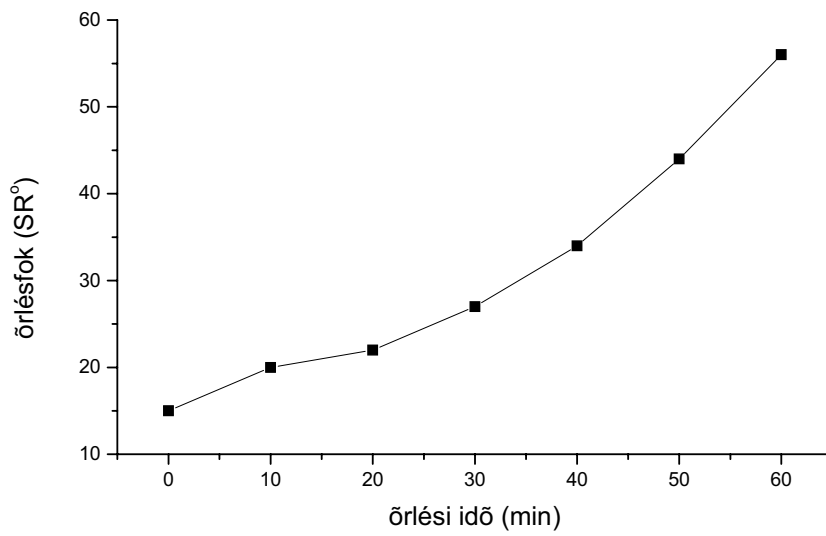
14. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmától

Cellulózfajta	A rost külső fajlagos felülete (m ² /g)	Hemicellulóz tartalom (%)	Az ipai cellulóz ojtásának hozama (%)	Az alfa cellulóz ojtásának hozama (%)
Fehérített szulfát szalma	2,4 - 2,8	17	h = 220,5 (h ₁ = 217,8 h ₂ = 220,5 h ₃ = 223,9)	h = 179,5 (h ₁ = 177,3 h ₂ = 179,6 h ₃ = 181,6)
Fehérített szulfát nyár	1,1 - 1,2	11	h = 127,0 (h ₁ = 125,2 h ₂ = 126,5 h ₃ = 129,3)	h = 102,3 (h ₁ = 100,8 h ₂ = 103,0 h ₃ = 110,1)
Fehérített szulfít fenyő	1,3	9	h = 117,8 (h ₁ = 115,6 h ₂ = 118,6 h ₃ = 119,3)	h = 90,4 (h ₁ = 88,9 h ₂ = 90,9 h ₃ = 91,3)
Fehérített szulfát nyár	1,1 - 1,2	7,5	h = 100,2 (h ₁ = 99,1 h ₂ = 100,1 h ₃ = 101,4)	h = 90,2 (h ₁ = 88,4 h ₂ = 90,9 h ₃ = 91,3)
Fehérített szulfít fenyő	1,3	6	h = 82,7 (h ₁ = 79,8 h ₂ = 83,7 h ₃ = 84,6)	h = 82,4 (h ₁ = 79,9 h ₂ = 83,6 h ₃ = 83,7)

5.8. Az ojtási reakció függése a cellulóz fajlagos felületétől

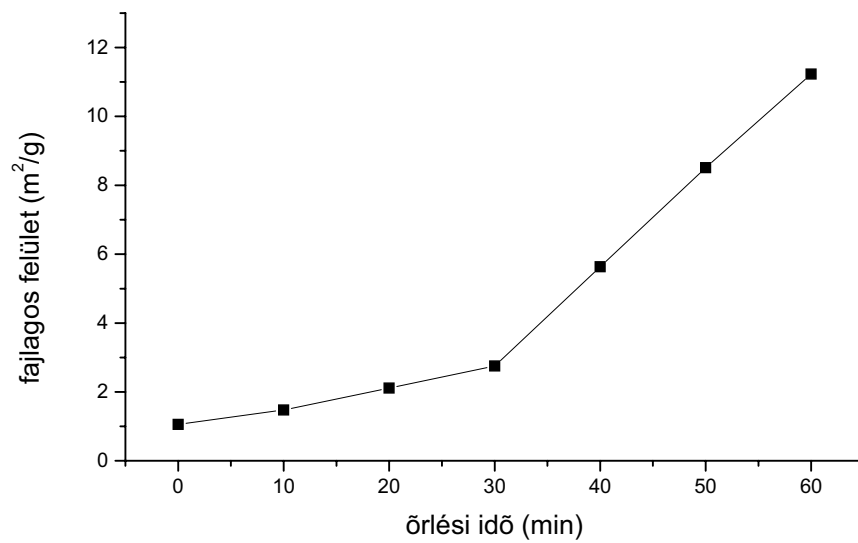
Az ojtási reakció hozamának a cellulóz fajlagos felületétől való függésével kapcsolatos vizsgálati eredményeimet grafikusán a 16. 17. 18. ábrák szemléltetik.

A 16. ábrán a fehérített szulfát fenyőcellulóz örlésgörbéje látható, a 17. ábra pedig a cellulóz fajlagos felületének és az örlés időtartamának összefüggését ábrázolja. Látható, hogy a 30-60 perces örlési időtartamban az összefüggés közelítőleg lineáris.



16. ábra

A fehéritett szulfát fenyőcellulóz őrlésfokának változása az őrlési idő függvényében



17. ábra

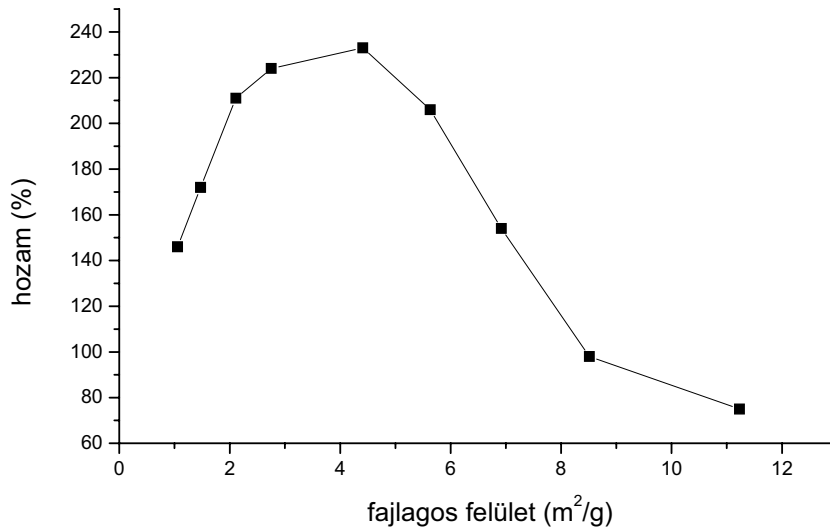
A fehéritett szulfát fenyőcellulóz fajlagos felületének változása az őrlési idő függvényében

Az ojtási reakcióban kapott hozamok a 15. táblázatban és a 18. ábrán láthatók.

15. táblázat
Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz fajlagos felületétől

Őrlési idő (min)	A cellulóz külső fajlagos felülete (m ² /g)	Az ojtási reakció hozama (%)
0	1,056	h = 146,2 (h ₁ = 144,4 h ₂ = 146,3 h ₃ = 147,9)
10	1,472	h = 172,1 (h ₁ = 170,8 h ₂ = 172,3 h ₃ = 173,2)
20	2,112	h = 209,3 (h ₁ = 211,1 h ₂ = 172,3 h ₃ = 212,6)
30	2,752	h = 224,5 (h ₁ = 221,8 h ₂ = 225,6 h ₃ = 226,1)
35	4,410	h = 233,3 (h ₁ = 230,3 h ₂ = 233,0 h ₃ = 236,6)
40	5,632	h = 206,6 (h ₁ = 201,0 h ₂ = 208,8 h ₃ = 210,0)
45	6,918	h = 154,2 (h ₁ = 151,8 h ₂ = 155,2 h ₃ = 155,6)
50	8,512	h = 98,2 (h ₁ = 96,7 h ₂ = 98,0 h ₃ = 99,9)
60	11,232	h = 75,3 (h ₁ = 73,0 h ₂ = 76,1 h ₃ = 76,8)

A 18. ábra az eltérő őrlésfokú, így különböző fajlagos felületű cellulózminták vinil-acetáttal történő ojtásának hozamait tartalmazza. Az ojtási reakció hozama a 4,41 m²/g fajlagos felületű cellulóz ojtásánál volt a legnagyobb. A 4,41 m²/g fajlagos felület értékét a cellulóz 35 perces őrlésével értük el.



18. ábra

Az ojtási reakció hozamának függése az ipari cellulóz fajlagos felületétől

Kísérleteim eredményei szerint az őrlési idő további növelése hozamcsökkenéssel jár, mert azonos iniciátorkoncentráció alkalmazása esetén a fajlagos felület rohamos növekedésével csökken a felületegységre eső gyökök száma. Ezt alátámasztja az a tény, hogy megnövelve az iniciátorkoncentrációt, az ojtási reakció maximális hozama nagyobb fajlagos felületű (8,512 m²/g) cellulóz ojtásánál jelentkezett. A cérium(IV)só koncentrációjának nagymértékű növelését gazdaságossági szempontból nem tartom célszerűnek. Az ipari hasznosítás szempontjából viszont jelentős az a tény, hogy nagyobb őrlésfokú cellulózon rövidebb idő alatt érhető el kielégítő mértékű ojtás.

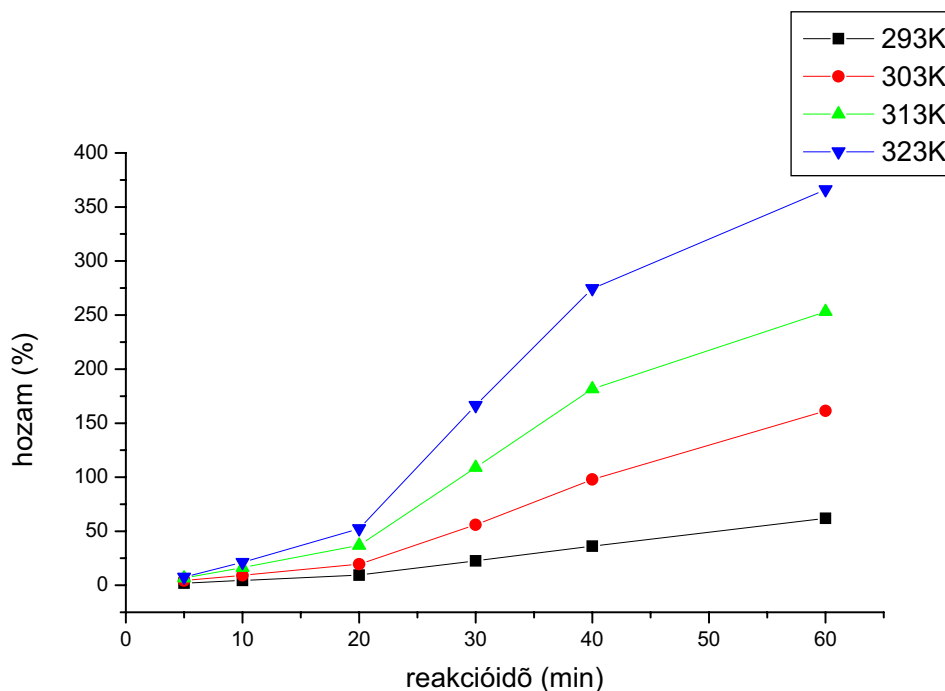
5.9. Az ojtási reakció kinetikájának vizsgálata

Az ojtási reakció %-ban kifejezett hozamának változását a reakcióidő függvényében 4 különböző hőmérsékleten mértem. Az eredményeket a 16. táblázatban foglaltam össze és a 19. ábrán ábrázoltam.

16. táblázat

Az ojtási reakció hozamának változása a hőmérséklet és a reakcióidő függvényében

Reakcióidő(min) / Hőmérséklet (K)	293	303	313	323
5	1,98 %	4,3 %	6,5 %	7,6 %
10	4,5 %	9,2 %	16,4 %	21,2 %
20	9,3 %	19,5 %	36,9 %	52,3 %
30	22,6 %	55,9 %	108,9 %	166,3 %
40	36,2 %	98,0 %	181,7 %	274,5 %
60	61,9 %	161,4 %	253,1 %	366,0 %



19. ábra
Az ojtási reakció hozamának függése a reakcióidőtől
a 293-323 K hőmérséklettartományban

Az Arrhenius-egyenlet /22/ segítségével az egyes hőmérséklettartományokra számított átlagos aktiválási energia értékek a 17. táblázatban találhatóak.

17. táblázat
Az ojtási reakció átlagos aktiválási energiaértékei

Reakcióidő (min)	T = 293-303 K (kJ/mól)	T = 303-313 K (kJ/mól)	T = 313-323 K (kJ/mól)
5	$E_5 = 57,2863$	$E_5 = 26,5167$	$E_5 = 21,1128$
10	$E_{10} = 55,2730$	$E_{10} = 24,4425$	$E_{10} = 23,0555$
20	$E_{20} = 58,9075$	$E_{20} = 47,7685$	$E_{20} = 26,0562$
30	$E_{30} = 63,4572$	$E_{30} = 57,9796$	$E_{30} = 41,8575$
40	$E_{40} = 78,7772$	$E_{40} = 58,2355$	$E_{40} = 41,8463$
60	$E_{60} = 79,1305$	$E_{60} = 58,9343$	$E_{60} = 46,4898$

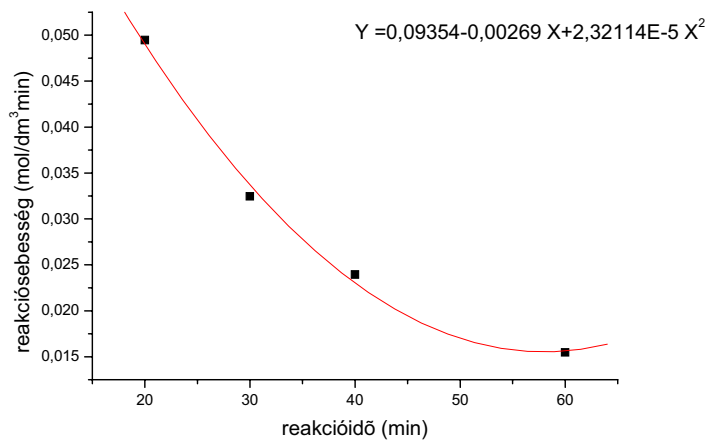
A kapott eredmények szerint a várakozásnak megfelelően, növekvő hőmérséklettel csökken a reakció átlagos aktiválási energiája. A reakció indukciós periódusa a 19. ábra segítségével, grafikusán meghatározva 12-18 perc között van, vagyis az adott hőmérséklettartományban (293-323 K) csak kismértékben függ a hőmérséklettől. Ez az érték beleillik az irodalomban található más anyagokra és iniciátor rendszerekre vonatkozó adatok sorába. Az indukciós periódust a cellulóz lignintartalma okozza, regenerált cellulózok hasonló vizsgálatánál ugyanis az ojtás indukciós periódus nélkül folyik. A folyamat kinetikájának vizsgálatát megnehezíti az a tény, hogy a reakció bonyolult heterogén rendszerben folyik, így a kémiai reakció kinetikáján kívül bizonyos makrokinetikai, a fázisok közötti anyagátadás sebességét érintő tényezők is hatással lehetnek a reakció bruttó sebességére.

A paraméterek optimalizálásához végzett kísérletek eredményeiből kiszámoltam a **reakció bruttó sebességét** az indukciós periódus eltelte után a 20-60 reakcióidő tartományban és a számított értékeket a 18. táblázatban foglaltam össze, majd a 20-23. ábrákon ábrázoltam.

18. táblázat

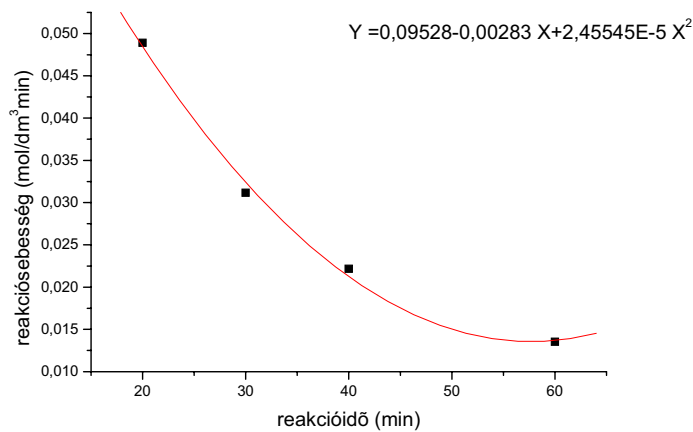
Az ojtási reakció sebességének változása a hőmérséklet és a reakcióidő függvényében

Reakcióidő(min) / Hőmérséklet(K)	293	303	313	323
20	0,04946	0,04890	0,04769	0,04715
30	0,03246	0,03117	0,02911	0,02689
40	0,02395	0,02216	0,01972	0,01708
60	0,01547	0,01354	0,01267	0,00958



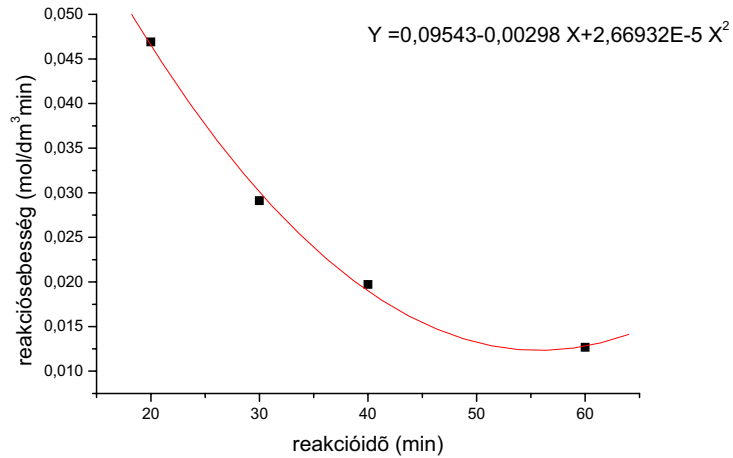
20. ábra

*A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében
293 K hőmérsékleten*



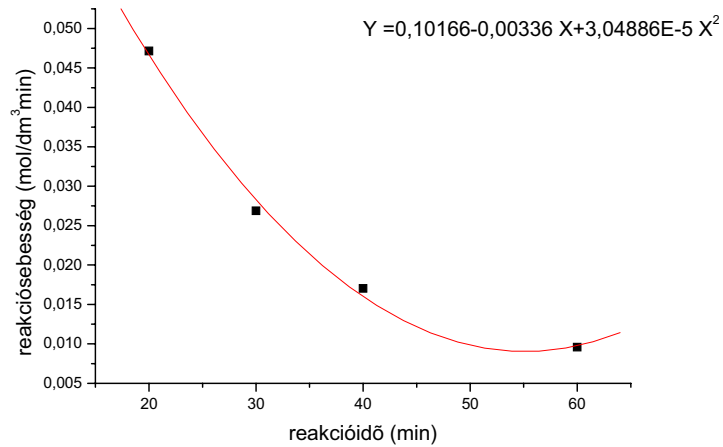
21. ábra

*A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében
303 K hőmérsékleten*



22. ábra

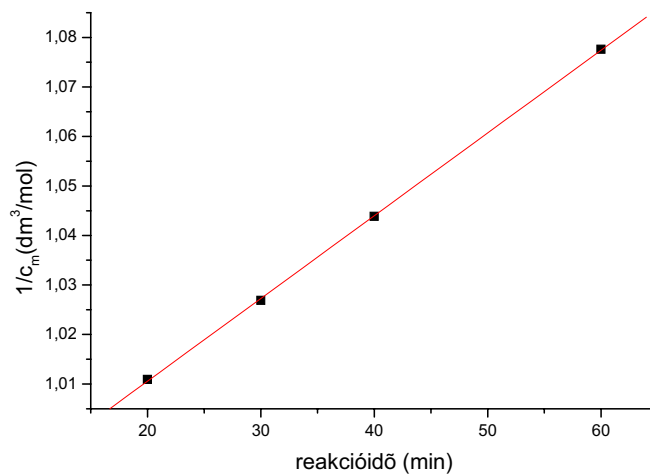
*A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében
313 K hőmérsékleten*



23. ábra

*A reakciósebesség változása a reakcióidő függvényében
323 K hőmérsékleten*

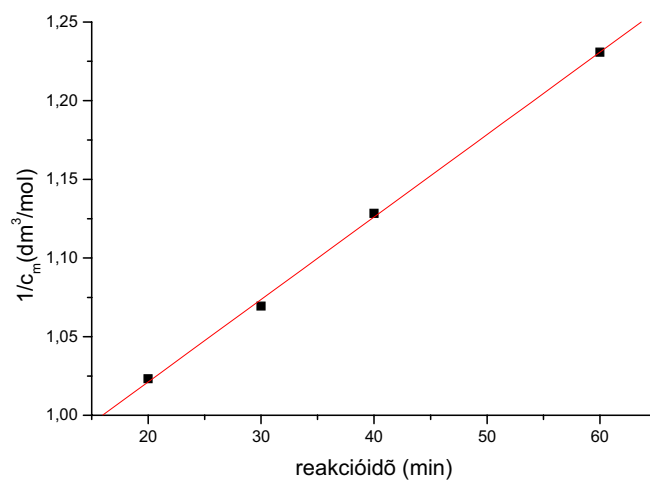
Ábrázolva a rendszer pillanatnyi monomerkoncentrációjának reciprokát a reakcióidő függvényében, a 24-27. ábrákon látható, hogy a mind a négy vizsgált hőmérsékleten lineáris a függvény, mely annak bizonyítéka, hogy a **bruttó reakció másodrendű**. A függvények vizsgálatának eredményei az 1. mellékletben találhatóak.



24. ábra

*A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől
293 K hőmérsékleten*

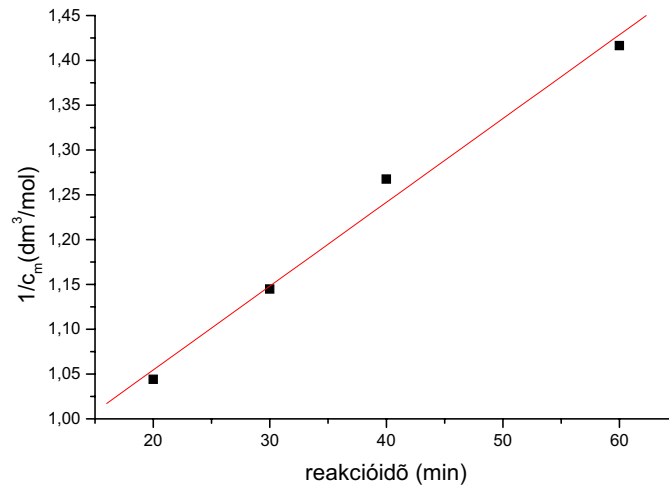
A kapott egyenes egyenlete: $Y = 0,97714 (\pm 5,40641 \cdot 10^{-4}) + 0,00167 (\pm 1,3412 \cdot 10^{-5}) X$
és korrelációs koefficiense: $R = 0,99994$



25. ábra

*A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől
303 K hőmérsékleten*

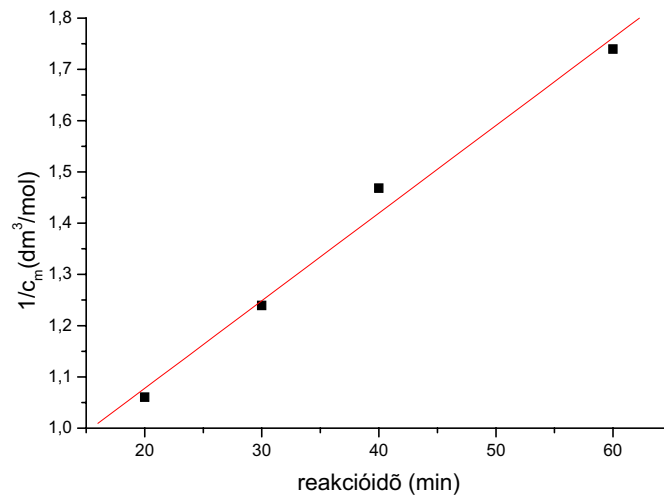
$Y = 0,9164 (\pm 5,06 \cdot 10^{-3}) + 0,00524 (\pm 1,2541 \cdot 10^{-4}) X$
 $R = 0,99943$



26. ábra
A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől
313 K hőmérsékleten

$$Y = 0,86759 (\pm 2,963 \cdot 10^{-2}) + 0,00935 (\pm 7,34973 \cdot 10^{-4}) X$$

$$R = 0,99388$$



27. ábra
A monomerkoncentráció reciprokának függése a reakcióidőtől
323 K hőmérsékleten

$$Y = 0,73603 (\pm 5,478 \cdot 10^{-2}) + 0,01709 (\pm 1,360 \cdot 10^{-3}) X$$

$$R = 0,99374$$

5.10. A mágneses szuszeptibilitás mérési eredményeinek értékelése

5.10.1. Az ojtási reakcióban résztvevő anyagok mágneses szuszeptibilitása

- A cellulózrost mágneses szuszeptibilitása

19. táblázat
A cellulózrost mágneses szuszeptibilitása

$m(g)$	$\Delta(mm)$	$\Delta_{mt}(mm)$	$\Delta_{korr}(mm)$	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
0,1595	-152,5	-143,5	9	-56,4	-0,402
0,1532	-191	-181	-10	-65	-0,463
0,2148	-194	-181	-13	-60,5	-0,431
0,1480	-191	-183	-8	-54	-0,380
0,1498	-197	-188	-9	-60	-0,427
0,1488	-201	-193	-8	-54	-0,385
0,1569	-201	-193	-8	-51	-0,363
0,1940	-193	-181	-12	-62	-0,441

A mérési eredményekből számított átlagszuszeptibilitás: $\chi_{cell}: (-0,411 \pm 0,032) \cdot 10^{-6} (1/g)$

- A Ce(IV)-ammónium-szulfát mágneses szuszeptibilitása

20. táblázat
A $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4 \cdot 2 H_2O$ (szilárd vegyület)
mágneses szuszeptibilitásának mért értéke: $-0,463 \cdot 10^{-6} 1/g$
relatív molekulatömege: 632,55

A vegyület összetevőinek			
képlete	Részaránya	szuszeptibilitása	
		(1/mól)	(1/g)
Ce^{4+}	0,2216		
NH_4^+	0,1139	$-13,3 \cdot 10^{-6}$	$-0,7389 \cdot 10^{-6}$
SO_4^{2-}	0,6076	$-40,1 \cdot 10^{-6}$	$-0,4174 \cdot 10^{-6}$
H_2O	0,0506	$-13,0 \cdot 10^{-6}$	$-0,7120 \cdot 10^{-6}$

Az additivitás feltételezéséből kiindulva a szilárd komplex vegyület szuszeptibilitása:

$$\chi_{szilárd} = p_1 \cdot \chi_1 + p_2 \cdot \chi_2 + p_3 \cdot \chi_3 + p_4 \cdot \chi_4 \quad /24/$$

A /24/ egyenletből kifejezve a Ce^{4+} ion ismeretlen szuszeptibilitását:

$$\chi_1 = \frac{\chi_{szilárd} - p_2 \cdot \chi_2 - p_3 \cdot \chi_3 - p_4 \cdot \chi_4}{p_1} \quad /25/$$

A szilárd vegyület méréséből számított szuszeptibilitás Ce^{4+} -ionra: $\chi_1 = -0,402 \cdot 10^{-6} (1/g)$

A Ce(IV)-ammónium-szulfátból 0,1 mol/dm³-es kénsavas oldatot készítettünk és ennek az oldatnak a szuszceptibilitását is megmértük a Faraday módszer segítségével. A mért adatokat a 21. táblázat tartalmazza.

21. táblázat
A Ce(IV)-ammónium-szulfát oldat mágneses szuszceptibilitása

$m(g)$	$\Delta(mm)$	$\Delta_{mt}(mm)$	$\Delta_{korr}(mm)$	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
1,7642	-331	-181	-150	-85	-0,605
1,6930	-283	-143,5	-139,5	-82,5	-0,587

A mágneses tér nagysága: 580 kA/m

A két mérésből számítva az oldat szuszceptibilitása: $\chi_{oldat} = (-0,596 \pm 0,01) \cdot 10^{-6} (1/g)$

- A Ce(III)-szulfát mágneses szuszceptibilitása

22. táblázat
A Ce(III)-szulfát mágneses szuszceptibilitása

$m(g)$	Gradiens tekercs		Faraday-módszer			
	$H (kOe)$	$\Delta_{mt}(mm)$	$\Delta(mm)$	$\Delta_{korr}(mm)$	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
1,6425	10	-7	+78	+85	+51,75	+5,23
1,2193	7,2	-183	+703	+884	+725	+5,16

A két mérés átlagából: $\chi_{vegyület} = (+5,195 \pm 0,035) \cdot 10^{-6} (1/g)$

Ismét feltételezve a szuszceptibilitás additivitásának érvényességét, kiszámoltuk a Ce³⁺-ion szuszceptilitási járulékát. Az adatokat a 23. táblázat tartalmazza.

23. táblázat
A Ce₂(SO₄)₃·16H₂O relatív molekulatömege: 856

A vegyület összetevőinek			
képlete	Részaránya	szuszceptibilitása	
		(1/mól)	(1/g)
Ce ³⁺	0,3270		
SO ₄ ²⁻	0,3365	-40,0·10 ⁻⁶	-0,4174·10 ⁻⁶
H ₂ O	0,3365	-13,0·10 ⁻⁶	-0,7120·10 ⁻⁶

$\chi_1 = +17,355 \cdot 10^{-6} 1/g$ $\chi_1 = +2,432 \cdot 10^{-3} 1/g$ atom

Ez tökéletes egyezést mutat az irodalmi értékkel, ami: $\chi_{Ce^{3+}} = +2,43 \cdot 10^{-3} 1/g$ atom.

- **A vinil-acetát monomer mágneses szuszeptibilitása**

24. táblázat

A vinil-acetát mágneses szuszeptibilitása

$m(g)$	$\Delta(mm)$	$\Delta_{mt}(mm)$	$\Delta_{korr}(mm)$	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
0,9769	-265	-191	-74	-75,75	-0,539

A 19.-24. táblázatok az ojtásos kopolimerizáció reakcióban résztvevő komponensek mágneses szuszeptibilitásának mérési eredményeit tartalmazzák. A táblázatok adatai bizonyítják, hogy az alkalmazott mérési módszer alkalmas az egyes komponensek szuszeptibilitásának mérésére. A mérési eredményekből minden reakciókomponensre konkrét szuszeptibilitási értéket állapítottunk meg.

Az irodalomban csak a Ce^{3+} -ra találtunk adatot. Ez az érték $\chi_{Ce^{3+}} = + 2,43 \cdot 10^{-3} 1/g$ atom, ami tökéletesen megegyezik az általunk mért $\chi_{Ce^{3+}} = +2,432 \cdot 10^{-3} 1/g$ atom értékkel.

5.10.2. A mágneses szuszeptibilitás mérésével végzett kinetikai vizsgálatok eredményei

A három párhuzamos mérés eredményét a 25., 26., és 27. táblázat tartalmazza. A mágneses tér nagysága: 580 kA/m.

25. táblázat

Cellulóz és az iniciátor kölcsönhatása I.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1595 g$, iniciátor $m_i = 1,6875 g$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = - 143,5 mm$

<i>I.</i>	Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{korr} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
	15	-296	-152,5	-82,6	-0,590
	30	-293,5	-150	-81,2	0,580

26. táblázat

Cellulóz és az iniciátor kölcsönhatása II.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1488 g$ iniciátor $m_i = 1,1630 g$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = - 193 mm$

<i>II.</i>	Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{korr} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m} (mm/g)$	$\chi 10^{-6} (1/g)$
	7	-299	-106	-81,0	-0,580
	12	-300	-107	-81,5	-0,580
	20	-299	-106	-81,0	-0,580
	25	-298	-105	-80,0	-0,570

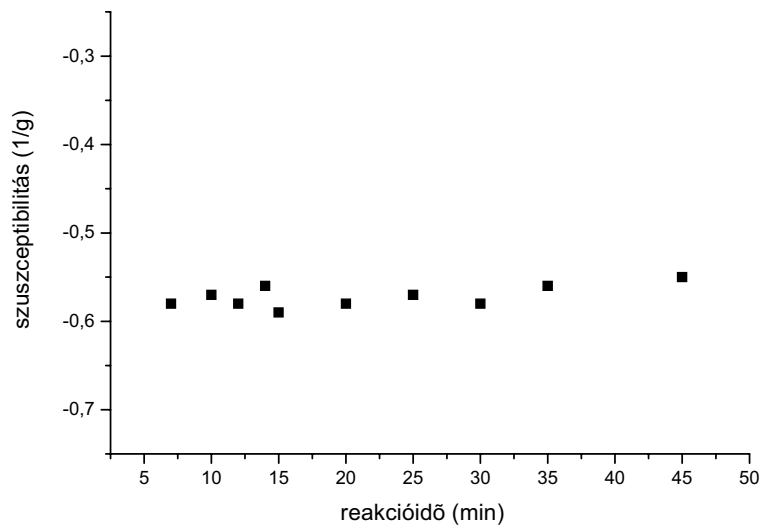
27. táblázat

Cellulóz és az iniciátor kölcsönhatása III.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1532$ g iniciátor $m_i = 1,6038$ gAz üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = -181$ mm

III.	$\Delta\pi$ (min)	Δ (mm)	Δ_{korr} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (1/g)
	10	-322	-141	-80,3	-0,570
	14	-320	-139	-79,0	-0,560
	35	-321	-140	-79,7	-0,565
	45	-318	-137	-78,0	-0,550

A 25., 26. és 27. táblázat adataiból építettem fel a 21. ábrát. Az ábrán a szuszceptibilitás változása figyelhető meg a cellulóz-iniciátor kölcsönhatásának idejétől függően.



21. ábra

A szuszceptibilitás változása az időben cellulóz-iniciátor kölcsönhatásakor

Újszerű, nem várt megfigyelés, hogy a vizsgálat hőmérsékletén (298 K) nem történt szuszceptibilitás változás a cellulóz és az iniciátor kölcsönhatásának teljes időtartama alatt. Ez arra enged következtetni, hogy ilyen körülmények között vagy nem keletkezik szabad gyök a cellulóz makromolekulában, vagy a keletkező gyök olyan kicsi paramágneses járulékot ad, amely alatta marad a mérés érzékenységének.

- **A cellulóz, az iniciátor és a vinil-acetát monomer együttes vizsgálata**

A 28. és 29. táblázatban két olyan mérés eredményét tüntettük fel, ahol a cellulózhoz előbb az iniciátort adtuk hozzá, majd 3 perc elteltével a monomert.

28. táblázat

Cellulóz – iniciátor - monomer rendszer I.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1594g$ iniciátor $m_i = 1,0797g$ monomer $m_m = 0,7198g$ Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = -182 mm$

Δ_π (min)	Δ (mm)	Δ_{korr} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (1/g)
8	-320	-148	-75,5	-0,540
10	-326	-144	-73,5	-0,520
15	-317	-135	-69,0	-0,490
20	-312	-130	-66,0	-0,470
25	-308	-126	-64,5	-0,458
30	-304	-122	-62,5	-0,445
40	-303	-121	-62,0	-0,440
60	-303	-121	-62,0	-0,440

A második mérésnél a mintát 150 percen keresztül figyeltük, hogy biztosan végigkövessük a reakció lefolyását.

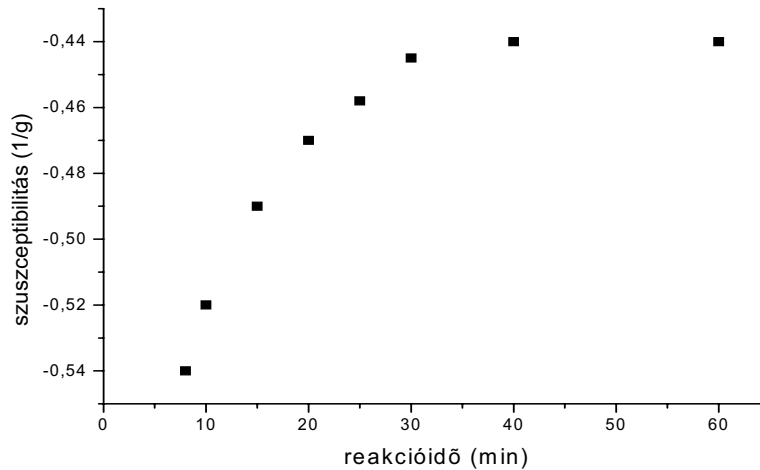
29. táblázat

Cellulóz – iniciátor - monomer rendszer II.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1638g$ iniciátor $m_i = 0,9489 g$ monomer $m_m = 0,6326g$ Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = -182 mm$

Δ_π (min)	Δ (mm)	Δ_{korr} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (1/g)
7	-317	-135	-77,4	-0,550
10	-314	-132	-75,5	-0,540
15	-312	-130	-74,5	-0,530
20	-301	-119	-68,2	-0,480
25	-296	-114	-65,3	-0,460
30	-295	-113	-64,7	-0,460
40	-296	-114	-65,3	-0,460
50	-296	-114,5	-65,5	-0,465
60	-296,5	-115,5	-66,0	-0,470
100	-296	-114	-65,3	-0,460
150	-296	-114	-65,3	-0,460

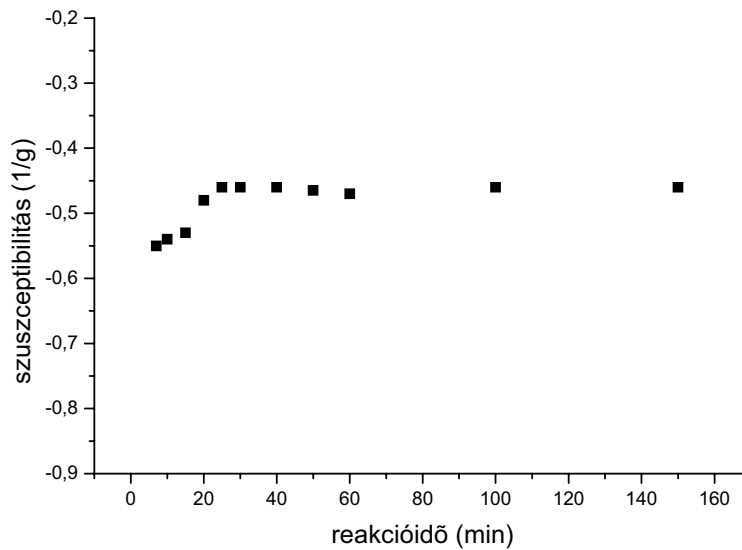
A 28. táblázat adataiból építettem fel a 23. ábrát, mely a cellulóz–iniciátor–monomer rendszer szuszceptibilitásának változását szemlélteti a reakcióidő függvényében.



23. ábra

A szuszeptibilitás változása az időben cellulóz-iniciátor monomer rendszerben

Hasonló összefüggést szemléltet a 24. ábra, de lényegesen megnövelt reakcióidőket is alkalmazva (29. táblázat).



24. ábra

A szuszeptibilitás változása az időben cellulóz-iniciátor-monomer rendszerben

Az ábrákon látható görbék a szuszeptibilitás változás várt eredményét szemléltetik. A gyökkeletkezés bizonyítéka a reakció első szakaszában a rendszer szuszeptibilitásának megfigyelhető csökkenése.

A szuszeptibilitás változásával egyidőben megfigyelhető a rendszer színének megváltozása is. Ez azzal magyarázható, hogy a cellulóz makrogyök kialakulásával egyidőben a sárga színű cérium(IV)-ammónium-szulfátból a Ce^{4+} -ion Ce^{3+} -ionná alakul és a rendszer színe világoszöldbe megy át. A 23. és a 24. ábrán egyaránt látható, hogy 40 perc körüli értéknél kezdődően a leghosszabb a vizsgálati idő (150 min) leteltéig a rendszer szuszeptibilitása tovább lényegesen nem változik.

A következő méréseknél megváltoztattuk a cellulózhoz adagolt iniciátor és monomer mennyiségének arányát. A mérési eredményeket a 30. táblázat tartalmazza.

30. táblázat

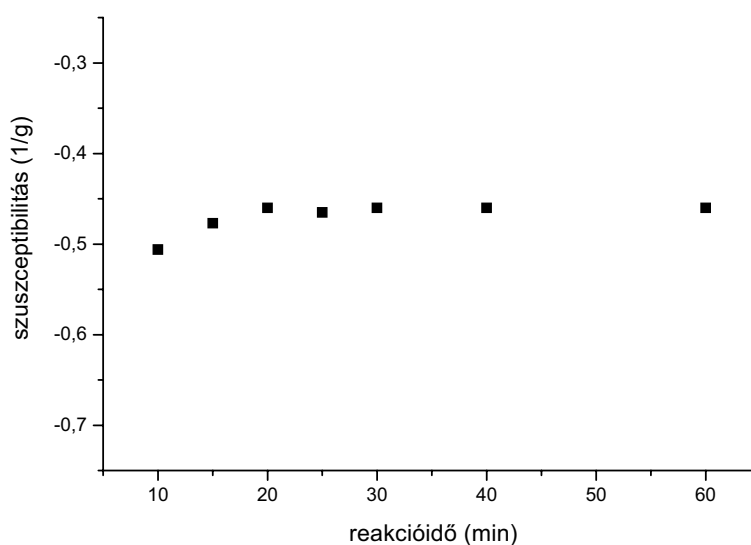
Cellulóz – iniciátor - monomer rendszer III.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{cell} = 0,1682g$ iniciátor $m_i = 1,3478g$ monomer $m_m = 0,4048g$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = -193 mm$

Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{kor} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (1/g)
10	-330	-137	-71,5	-0,506
15	-322	-129	-67,2	-0,477
20	-318	-125	-65,0	-0,460
25	-319	-126	-65,0	-0,465
30	-318	-125	-65,0	-0,460
40	-318	-125	-65,0	-0,460
60	-318	-125	-65,0	-0,460

Az iniciátor és a monomer mennyiségi aránya változtatásának hatását a szuszeptibilitásra cellulóz-iniciátor-monomer rendszerben 25. ábra szemlélteti.



25. ábra

Az iniciátor és a monomer mennyiségi arányának hatása a szuszeptibilitás időbeni változására cellulóz-iniciátor-monomer rendszerben

Az ábra görbéjének kezdeti, 20 percig tartó szakaszát összehasonlítva a 23. és 24. ábrák görbéinek hasonló szakaszával azt állapíthatjuk meg, hogy ha nagyobb az iniciátor mennyiségi aránya, akkor a folyamat kezdeti szakaszában alacsonyabb a rendszer szuszeptibilitásának abszolút értéke.

A reakció további szakaszában a szuszceptibilitás $\chi = (-0,440 \div -0,460) \cdot 10^{-6} \text{ l/g}$ értékre áll be, tehát e szakaszban a monomer – iniciátor mennyiségi aránya már nem befolyásolja a reakciót. Ezután az adagolási sorrenden változtattunk, először a monomert adtuk a cellulózhoz, végül az iniciátort. A három, így módon elvégzett vizsgálat eredményei a 31., 32. és 33. táblázat foglalja össze és a 26. ábra szemlélteti.

31. táblázat

Cellulóz – monomer – iniciátor rendszer I.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{\text{cell}} = 0,1569\text{g}$ iniciátor $m_i = 1,1490\text{g}$ monomer $m_m = 0,6888\text{g}$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{\text{mt}} = -193 \text{ mm}$

Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{kor} (mm)	$\frac{\Delta_{\text{mt}}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (l/g)
10	-333	-140	-70,2	-0,500
15	-329	-136	-68,2	-0,480
20	-331	-138	-69,2	-0,490
25	-328	-135	-67,7	-0,480
30	-329	-136	-68,2	-0,480

32. táblázat

Cellulóz – monomer – iniciátor rendszer II.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{\text{cell}} = 0,1643\text{g}$ iniciátor $m_i = 1,1640\text{g}$ monomer $m_m = 0,6784\text{g}$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{\text{mt}} = -193 \text{ mm}$

Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{kor} (mm)	$\frac{\Delta_{\text{mt}}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (l/g)
8	-333	-140	-69,0	-0,490
11	-323	-130	-64,0	-0,455
14	-316	-123	-60,7	-0,430
23	-316	-123	-60,7	-0,430
26	-315	-122	-60,2	-0,427
35	-317	-124	-60,1	-0,430

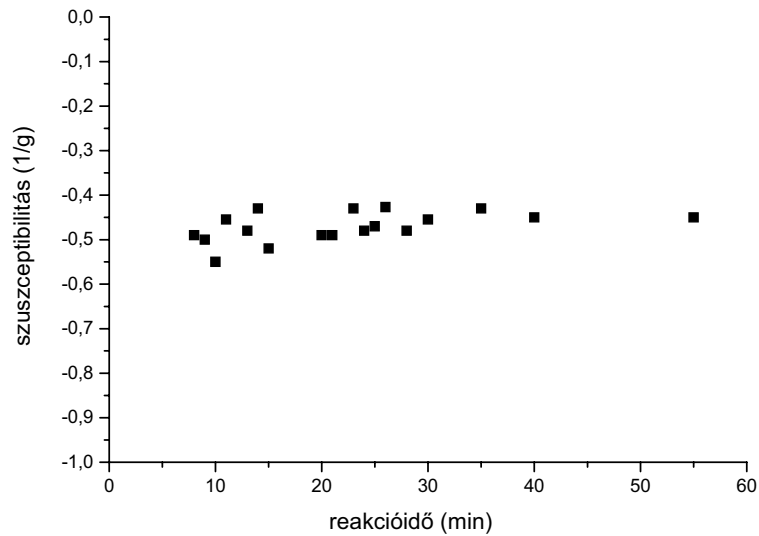
33. táblázat

Cellulóz – monomer – iniciátor rendszer III.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{\text{cell}} = 0,2258\text{g}$ iniciátor $m_i = 1,2470\text{g}$ monomer $m_m = 0,7476\text{g}$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{\text{mt}} = -193 \text{ mm}$

Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{kor} (mm)	$\frac{\Delta_{\text{mt}}}{m}$ (mm/g)	$\chi 10^{-6}$ (l/g)
10	-353	-172	-77,5	-0,550
15	-343	-162	-73,0	-0,520
21	-334	-153	-69,0	-0,490
25	-327	-146	-66,0	-0,470
30	-323	-142	-64,0	-0,455
40	-322	-141	-63,5	-0,450
55	-322	-141	-63,5	-0,450



26. ábra

A szuszeptibilitás változása az időben cellulóz-monomer-iniciátor rendszerben

A 26. ábráról leolvasható, hogy jelentős mértékben megnövekedett a rendszer szuszeptibilitás mérési pontosságának szórása, főleg a reakció első 35-40 percében. Ez azzal magyarázható, hogy a monomer az adagoláskor megkötődik a cellulóz külső felületén és pórusaiban, így csökkenti az iniciátor molekulák cellulózfelületre jutásának valószínűségét. A 40-60 percnél mért szuszeptibilitási értékekre lényegileg már nincs hatással az adagolási sorrend.

Ezt bizonyítja a 22. és a 25. ábra görbéje, ahol a 40-60 perchez tartozó szuszeptibilitási érték: $\chi_{40-60} = (-0,440 \div -0,460) \cdot 10^{-6} \text{ 1/g}$.

Végezetül ennél az adagolási sorrendnél is végeztünk olyan mérést, amelyben a monomer és az iniciátor mennyiségének arányán változtattunk. Az így mért értékek a 34. táblázatban és a 27. ábrán szerepelnek.

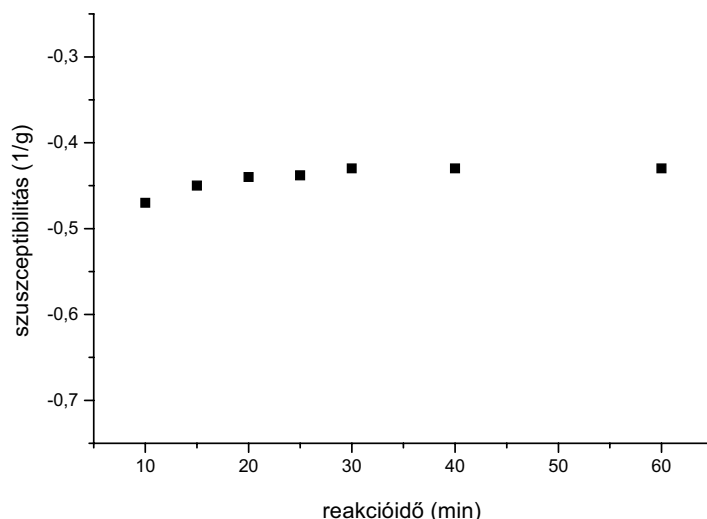
34. táblázat

Cellulóz – monomer– iniciátor rendszer IV.

Bemért tömegek: cellulóz $m_{\text{cell}} = 0,1630\text{g}$ iniciátor $m_i = 0,6425\text{g}$ monomer $m_m = 0,7827\text{g}$

Az üres mintatartó által okozott kitérés: $\Delta_{mt} = -181 \text{ mm}$

Δ_{π} (min)	Δ (mm)	Δ_{kor} (mm)	$\frac{\Delta_{mt}}{m}$ (mm/g)	$\chi \cdot 10^{-6}$ (1/g)
10	-298	-105	-66,0	-0,470
15	-294	-101	-63,6	-0,450
20	-292	-99	-62,3	-0,440
25	-291	-98	-61,7	-0,438
30	-290	-97	-61,0	-0,430
40	-290	-97	-61,0	-0,430
60	-290	-97	-61,0	-0,430



27. ábra

Az iniciátor és a monomer mennyiségi arányának hatása a szuszeptibilitás időbeni változására cellulóz-monomer-iniciátor rendszerben

A 27. ábrán a rendszer szuszeptibilitásának változása látható a relatív iniciátor koncentráció csökkentésekor. Megfigyelhető a mérési szórás jelentős mértékű csökkenése, a görbe egyenletes lefutása.

A táblázatokból gyűjtjük ki a reakcióban résztvevő komponensek bemért tömegeit:

Bemért tömegek (g)	Táblázat száma		
	29.	30..	34.
cellulóz	0,1638	0,1682	0,1630
iniciátor	0,9489	1,3478	0,6425
monomer	0,6326	0,4048	0,7827

Mint látható, a 3 mérésnél a cellulóz bemérése megközelítőleg azonos volt.

Számoljuk ki az iniciátor / monomer (i/m) hányadost:

29. táblázatnál $i/m = 1,50$

33. táblázatnál: $i/m = 3,33$

34. táblázatnál: $i/m = 0,82$

Ez a számítás is alátámasztja a mikrokinetikai vizsgálatoknál megállapítottakat, nevezetesen azt, hogy nagyobb iniciátor koncentráció esetében csökken a kopolimer hozama.

Mivel az ojtott kopolimerek szuszeptibilitási értékeire vonatkozó irodalmi adatot napjainkig nem találtunk, mértük a már ismertetett körülmények között előállított kopolimer szuszeptibilitását a következőknek megfelelően:

Vinil-acetát monomerrel ojtott cellulózminta vizsgálati körülményei:

$m_{kop} = 0,1643$ g (a bemért ojtott kopolimer tömege)

$m = 0,1602$ g (abszolút száraz cellulóz kopolimer tömege)

$$\begin{aligned}\Delta_{mt} &= -147 \text{ mm} \\ \Delta &= -159 \text{ mm} \\ \Delta_{korr} &= -12 \text{ mm} \\ \frac{\Delta_{mt}}{m} (\text{mm/g}) &= -74,91 \text{ mm/g} \\ \chi_{VAC} &= -0,533 \cdot 10^{-6} \text{ l/g}\end{aligned}$$

Ez az érték kb 30 %-kal nagyobb negatív érték, mint a cellulóz szuszceptibilitási értéke.

Mivel esetünkben az alacsony polimerizációs sebesség következtében lényeges kopolimerizáció nem tudott végbemenni, így a kopolimer keletkezéséből adódó negatív irányú szuszceptibilitás változás nem kompenzálja a szabadgyök képződés, ill. a $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ átalakulásból származó pozitív irányú változást, így **a mágneses szuszceptibilitás mérése alkalmas a cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál keletkező szabad gyökök vizsgálatára.**

Az ojtásos kopolimerizáció mágneses szuszceptibilitás változásának mérésével lefolytatott vizsgálatok eredményei teljes mértékben alátámasztják a kémiai mikrokinetikai vizsgálatok eredményeit.

5.11. Az ojtott kopolimer termikus vizsgálatának értékelése

A 2. melléklet ábráin a DTG és DTA görbéit vizsgálva látható, hogy a cellulóz és a poli(vinil-acetát) bomlási csúcshőmérséklete közel azonos érték: $315 \text{ }^\circ\text{C}$ (588 K), ami megegyezik a vinil-acetáttal ojtott cellulóz derivatogramján a kopolimeritást alátámasztó sajátos görbejelleg kimutatását. A 3. ábrán azonban az ojtott cellulóz DTG görbéjén $405 \text{ }^\circ\text{C}$ -on (678 K) megjelenik a 2. ábra poli(vinil-acetát) derivatogramján is látható bomlási csúcs, mely a TG görbén is megtalálható elmosódott lépcső alakjában. Ez a csúcs egyértelműen hiányzik a kezeletlen cellulóz minta megfelelő görbéiről.

A vizsgált minták nedvességtartalmának távozása 100°C (373 K) hőmérsékleten szintén jelentkezik a DTA, DTG és TG görbéken egyaránt.

A TG görbék összehasonlításánál jól látható, hogy a vinil-acetáttal ojtott cellulóz nedvességfelvétele kisebb a cellulóznál, ami megegyezik kísérleti tapasztalatainkkal. A TG görbe segítségével végzett közelítő számítással az ojtott cellulóz nedvességtartalma kb. 3,5 % volt esetünkben, szemben a kezeletlen cellulóz 5,9 %-os nedvességtartalmával.

5.12. Az ojtott rostok infravörös spektroszkópiás vizsgálatának értékelése

Az ojtott kopolimer infravörös spektroszkópiás vizsgálata során felvételek készültek a kezeletlen és a vinil-acetáttal ojtott cellulózzal. A spektrumfelvételeket a 3. melléklet tartalmazza. Az 1. ábrán a kezeletlen cellulóz, a 2. ábrán pedig az azonos cellulózból készült vinil-acetáttal ojtott termék spektrumfelvétele látható. A két felvétel összehasonlításakor szembetűnő eltérés az 1740 cm^{-1} hullámszám értéknél van, ahol az ojtott cellulózmintáról készült felvételen karbonilcsoport jelenlétére utaló csúcs figyelhető meg. A sáv a karbonilcsoport vegyértékrezgéséből ($\nu_{\text{C}} = 0$) származik és – mivel az elvégzett extrakciós vizsgálatok eredménye szerint 40 perces ojtási reakcióidő alkalmazása esetén gyakorlatilag nem képződik homopolimer – az 1740 cm^{-1} hullámszám értéknél megjelenő csúcs csak az ojtott kopolimerben található acetilcsoportoknak tulajdonítható. A cellulóz infravörös

spektroszkópiai vizsgálatát igen megnehezíti a nagymértékű asszociátumképződés, melynek következtében nem jelennek meg éles, jól elkülöníthető sávok és ez a spektrum értékelhetőségét nagymértékben rontja.

5.13. Az ojtott rostok optikai és elektronoptikai vizsgálatainak értékelése

A 4. melléklet két ábrájának polarizációs mikroszkóp segítségével készült felvételei bizonyítják, hogy az ojtott cellulóz felületére kötődött jelentős mennyiségű poli(vinil-acetát) agglomerátumot tartalmaz, melynek szerepe a fibridként való felhasználásban jelentős. Az 1. ábra fotóin a kezeletlen cellulóz rostjait láthatjuk, melyektől jól láthatóan különböznek a 2. ábra felvételein megfigyelhető – a polarizált fényben kettőstörést nem szenvedő – szintetikus nyúlványokkal rendelkező ojtott cellulózrostok.

Az 5. melléklet Scanning elektronmikroszkópos felvételeken szintén megjelennek a cellulózrostokon elhelyezkedő szintetikus részek. Mind a négy, különböző nagyítással készült fényképsorozat 1. felvétele a kezeletlen, a 2. felvétele a vinil-acetáttal ojtott, a 3. felvétele pedig a 493 K-en történő kalanderezéssel kezelt, ojtott cellulózzal készült. Ez utóbbi felvételeken jól látható, hogy az ojtott rost hőkezelése során a rostfelületre kötődött termoplasztikus réteg megolvad, így alkalmassá válik kapcsolat létesítésére a szintetikus papír szerkezetében található cellulóz- és szintetikus rostok között.

5.14. A kísérleti papírok mechanikai vizsgálatainak eredményei

A papíripari szabványok által előírt lapszerkezeti vizsgálatok eredményeit a 35. táblázatban foglaltam össze:

35. táblázat
A kísérleti papírok mechanikai vizsgálatainak eredményei

Papírösszetétel	Cellulózzrost 100 %	50 % kötőrost 50 % cellulóz	50 % kötőrost 50 % poliamid
Papírjellemzők			
Négyzetmétertömeg (g/m ²)	80	80	80
Szakítószilárdság (kN/m)			
kezeletlen	3,50	2,38	0,90
hőkezelt	3,40	3,75	10,60
Szakítási nyúlás (%)			
kezeletlen	3,3	3,3	0,90
hőkezelt	3,1	4,1	10,60
Nedves szakítószilárdság (%)			
kezeletlen	26	31	26
hőkezelt	27	35	88
Merevség (mNm)			
kezeletlen	22,5	21,3	17,4
hőkezelt	26,8	30,5	29,3
Vastagság (mm)			
kezeletlen	0,157	0,158	0,340
hőkezelt	0,157	0,150	0,276
Kettőshajtogatás			
kezeletlen	44	46	38
hőkezelt	40	480	4500

A táblázat adatait tanulmányozva megállapíthatjuk, hogy 100 % cellulózrostból készült 80 g/m² tömegű lapszerkezet szilárdsági mutatói kezeletlen állapotban megfelelnek a tapasztalati értékeknek. A 240°C-on (513 K) történő hőkalanderezés a szakítószilárdságot és a szakítási nyúlást kis mértékben rontja, ez magyarázható a lapszerkezet túlszáritásával. A túlszáritás jeleit mutatja a lapszerkezet merevségének kismértékű növekedése is.

Az 50 % vinilacetáttal ojtott cellulóz kopolimert és 50 % szibériai fehérített szulfát fenyő cellulózrostot tartalmazó lapszerkezet szakítószilárdsága jelentős mértékben lecsökken kezeletlen állapotban. Ez magyarázható azzal, hogy a polimerrel bevont felületű fibriden nem tudnak kialakulni a papír szilárdságát hagyományos módon biztosító hidrogén-hidak. A hidrogén-hidak kisebb mennyiségének eredménye a lazább, puhább lapszerkezete, amelyet a merevség kismértékű csökkenése tükröz. A hidrogén-kötések számának csökkenését nem tudja kompenzálni a 100 °C-on történő szárításnál már kialakuló kötéspontok száma. Ezeket a kötéspontokat megfigyelhettük a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeknél 1000-szeres nagyításnál.

Jelentős mértékű szilárdságnövekedés figyelhető meg a 240°C-on (513 K) történő hőkalanderezés eredményeként. A hőkezelés hatására nő a száraz és nedves szakítószilárdság valamint a szakítási nyúlás és jelentősen növekszik a kettőshajtogatások száma.

Az 50 % kötőrost – 50 % 6 mm hosszúságú 550 mtex szálfínomságú poliamid szál keverékéből előállított szintetikus papír esetében - annak ellenére, hogy a poliamid vizes közegben viszonylag könnyen diszpergálható és elég jól hidratálódik a papíripari folyamatok során - a lapszerkezet szilárdságát biztosító hidrogén-hidak kellő számban nem alakulnak ki. Ezzel magyarázható a kezeletlen állapotú szintetikus papír kis szakítószilárdsága. Hőkezelés hatására a fibrid felületén az ojtott polimerrész megömlik, jól kötődik a poliamid rost meglágyult felületi rétegéhez, majd lehűlés után megtörténik a rost-rost kapcsolat rögzítése. Ez a folyamat igen szemléletesen látható a pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken. A szilárd rost-rost kötés kialakulása eredményezi a száraz és nedves szakítószilárdság jelentős mértékű növekedését, de megnövekszik a merevség és a megsokszorozódik a kettőshajtogatások száma is.

A kísérleti papírok mechanikai vizsgálatait azt bizonyítják, hogy a vinil-acetáttal ojtott cellulóz kopolimer fibriddként használva alkalmas szintetikus papírok gyártásához.

6. A KUTATÓMUNKA EREDMÉNYEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA

A kutatómunka fő célja annak megállapítása volt, hogy az ipari facellulózok ojtathatók-e vinil-acetáttal, és az ojtási reakció hogyan függ a cellulóz összetételétől és tulajdonságaitól.

A **gyakorlati felhasználásra legalkalmasabb kötőrost előállításának reakcióparaméterei** közül elsőként a megfelelő **hőmérséklet** kiválasztását végeztem el az ojtási reakció hozamának vizsgálatával a 293-333 K hőmérséklettartományban. Az eredményekből megállapítható, hogy a reakcióban a hozam a hőmérséklet emelésével nő, melynek azonban a vinil-acetát forráspontja határt szab. Mivel a hőmérsékletnek 323 K-ról 333 K-ra történő emelése az előállított ojtott termék mennyiségében csak néhány százalékos növekedést eredményez és a 333 K hőmérsékleten végzett reakciónál már jelentős monomerpárolgás tapasztalható, a reakció megvalósítására a 323 K hőmérsékletet ajánlom.

Hasonló tendencia figyelhető meg **reakcióidő vizsgálatánál**, melyhez 5, 10, 20, 30, 40 és 60 perces reakcióidők alkalmazásával mértem az ojtás hozamát. Méréseim szerint az ojtott termék mennyisége az alkalmazott reakcióidő növelésével nő, de már 30 perc után kezd a növekedési görbe ellaposodni, és a reakcióidőnek 40-ről 60 percre történő növelése már csak kismértékű hozamnövekedést eredményez. Ezért a kötőrost előállítására a gyakorlatban a 40 perces reakcióidő alkalmazását javaslom.

Az alkalmazandó **iniciátorkoncentráció** megállapítása céljából a 10^{-3} - $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ tartományban 9 különböző Ce(IV)-ammónium-szulfát koncentráció alkalmazásával ojtottam a cellulózt. Legnagyobb hozamot a $2 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ iniciátorkoncentráció beállítása esetén tapasztaltam, ennél kisebb, illetve nagyobb koncentráció esetén az ojtott termék mennyisége ennél kisebb. Az optimálisnál alacsonyabb iniciátorkoncentrációnál valószínűleg nem alakul ki megfelelő mennyiségű gyök, a magasabb koncentráció viszont a primer rekombináció sebességét növelheti meg.

A vinil-acetát **monomer koncentrációjának** hatását az ojtásos kopolimerizáció hozamára a már korábbi kísérleteimben legjobbnak talált paraméterek alkalmazása mellett szintén 9 monomerkoncentráció beállítással végeztem a 0,25-2,00 mol/dm³ tartományban. A reakció hozama 1,00 mol/dm³ monomerkoncentráció értékig nő, e felett azonban csökkenés tapasztalható, amit valószínűleg a láncátadási reakciók számának arányos növekedése okoz. Legmegfelelőbbnek ezért az ojtásos kopolimerizáció megvalósítására az 1,00 mol/dm³ vinil-acetát koncentráció alkalmazását találtam.

Az ojtási reakció hozamának a **fürdőarányal** való összefüggését a korábban alkalmazott 50-es fürdőarányhoz 100-ra, 150-re, 200-ra, 250-re és 300-ra való emelésével vizsgáltam. Mivel a 100-nál nagyobb fürdőarány alkalmazásával előállított termékek polimertartalma olyan nagy, hogy rossz újranevedesíthetőségük további kezelésüket nagyon megnehezíti, a 100-as fürdőarány alkalmazását javaslom az ojtásos kopolimerizáció ipari megvalósításánál..

Az ojtásos kopolimerizáció megfelelő paramétereinek megállapítása után az ipari cellulóz lignintartalmának, hemicellulóz tartalmának és őrlésfokának, illetve fajlagos felületének az ojtási reakció hozamára gyakorolt hatását vizsgáltam.

Az ojtási reakciók lefolytatásánál alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

hőmérséklet:	323 K
monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2.10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	100 cm ³ /g cellulóz
reakcióidő:	40 perc

Az ipari cellulóz ojthatóságát befolyásolja a feltárás, illetve fehérités során a rostanyagban maradt lignin mennyisége, amely a reakcióban inhibitorként viselkedik, mivel késlelteti az ojtás megindulásához szükséges makrogyökök kialakulását. Az ojtási reakció függését a cellulóz **lignintartalmától** fehéritetlen szulfít fenyőcellulóz felhasználásával vizsgáltam, melynek lignintartalmát 5 lépcsőben csökkentettem nátrium-hipoklorit oldattal történő kezeléssel. A fehérités időtartama: 5, 15, 30, 60 és 90 perc volt. A mérési eredmények alátámasztják a kutatók által már korábban megállapított tény, hogy ha nagyobb a cellulóz lignintartalma, akkor jelentősen csökken az ojtott termék hozama. Megállapítottam, hogy 2 % lignintartalomnál kevesebb lignint tartalmazó ipari cellulóz esetén vinil-acetát monomerral kielégítő mértékű ojtás érhető el. A lignin inhibeáló hatásának vizsgálatához 12 % lignintartalmú fehéritetlen cellulózt ojtottam a 0-120 perces reakcióidő tartományban. A lignin inhibeáló hatása miatt indukciós periódussal indul az ojtási reakció, melynek időtartama ennél a lignintartalomnál 70-80 perc között van.

A papíriparban felhasznált cellulózrostok szénhidrát (holocellulóz) tartalmának a tiszta alfacellulóz mellett található **hemicellulóz** része is befolyásolja az ojthatóságot. A hemicellulóz tartalomnak az ojtási reakcióra gyakorolt hatását a következő 5 fajta, különböző hemicellulóz tartalmú fehéritett cellulóz ojtásának megvalósításával vizsgáltam. Mivel a különböző cellulózok eltérő fajlagos felülete – különösen a szalmacellulóz esetében – befolyásolja az ojthatóságot, minden esetben elvégeztem az egyes cellulózfajtákból kinyert alfacellulóz rész ojtását is a hemicellulóz hatását jellemző tendencia ellenőrzése céljából. Megállapítottam, hogy a hemicellulóz növekvő mennyisége hozamnövelő hatású, amit az is bizonyít, hogy a hemicellulóz részt az ipari cellulózból eltávolítva, a kapott alfacellulóz ojthatósága alatta marad a hemicellulózt is tartalmazó ipari cellulóz ojthatóságának. Ez a hemicellulóz nagyobb reakciókészségével, jobb hozzáférhetőségével magyarázható. Vizsgáltam ugyanannak a cellulózfajtának az ojthatóságát is, 3 lépésben csökkentve a hemicellulóz tartalmát. A lúgos kezelés 20 perc után 6,2 %-ról 3,8 %-ra, 40 perc után pedig gyakorlatilag 0-ra csökkentette az ipari cellulóz hemicellulóz tartalmát. Azt tapasztaltam, hogy a hemicellulóz tartalom csökkenése az első lépésben 18 %-kal, a második lépésben pedig a kiindulásihoz képest 45 %-kal csökkentette az ojtási reakció hozamát. Ezek az eredmények is azt bizonyítják, hogy a hemicellulóz tartalom – a lignintartalomtól eltérően – növeli az ojtott termék mennyiségét.

A cellulóz **fajlagos felületének** az ojtási reakcióra gyakorolt hatását fehéritett szulfát fenyőcellulóz felhasználásával vizsgáltam. A cellulózt laboratóriumi Valley-hollandiban öröltem és a 10, 20, 30, 40, 50 és 60 percig örölt cellulózmintákat ojtottam vinil-acetáttal. Mivel a maximális tömegnövekedés a 40 percig örölt minták ojtásánál jelentkezett, az eredmény pontosítása céljából 35 és 45 percig örölt cellulózminták ojtását is elvégeztem. A cellulózrostok külső fajlagos felületének meghatározásához munkámban a viszonylag gyors és pontos kolloid-kongó színezék adszorpciós módszert használtam.

Az ojtási reakció hozama a 4,41 m²/g fajlagos felületű cellulóz ojtásánál volt a legnagyobb, melyet a cellulóz 35 perces őrlésével értük el. Kísérleteim eredményei szerint az őrlési idő további növelése hozamcsökkenéssel jár, mert azonos iniciátorkoncentráció alkalmazása esetén a fajlagos felület rohamos növekedésével csökken a felületegységre eső gyökök száma. Ezt alátámasztja az a tény, hogy megnövelve az iniciátorkoncentrációt, az ojtási reakció maximális hozama nagyobb fajlagos felületű (8,512 m²/g) cellulóz ojtásánál jelentkezett. A cérium(IV)só koncentrációjának nagymértékű növelését gazdaságossági szempontból nem tartom célszerűnek. Az ipari hasznosítás szempontjából viszont jelentős az a tény, hogy nagyobb őrlésfokú cellulózon rövidebb idő alatt érhető el kielégítő mértékű ojtás.

Az **ojtási reakció kinetikájának** tanulmányozásához a korábbi kísérletek alapján legmegfelelőbbnek talált paraméterek alkalmazásával a 293-323 K hőmérséklettartományban végeztem cellulóz ojtást 5, 10, 20, 30, 40 és 60 percig. A cellulózminták ojtását 293, 303, 313 és 323 K hőmérsékleten valósítottam meg.

Az alkalmazott reakciókörülmények a következők voltak:

monomerkoncentráció:	1 mol/dm ³
iniciátorkoncentráció:	2 · 10 ⁻³ mol/dm ³
fürdőarány:	100 cm ³ /g cellulóz

Az adatokból az egyes hőmérséklettartományokban átlagos aktiválási energiaértékeket számoltam a közelítő számításokra alkalmas Arrhenius-egyenlet segítségével. A kapott eredmények szerint a várakozásnak megfelelően, növekvő hőmérséklettel csökken a reakció **átlagos aktiválási energiája**. A reakció indukciós periódusa grafikusán meghatározva 12-18 perc között van, vagyis az adott hőmérséklettartományban (293-323 K) csak kismértékben függ a hőmérséklettől. Ez az érték beleillik az irodalomban található más anyagokra és iniciátor rendszerekre vonatkozó adatok sorába. Az indukciós periódust a cellulóz lignintartalma okozza, regenerált cellulózok hasonló vizsgálatánál ugyanis az ojtás indukciós periódus nélkül folyik.

A folyamat kinetikájának vizsgálatát megnehezíti az a tény, hogy a reakció bonyolult heterogén rendszerben folyik, így a kémiai reakció kinetikáján kívül bizonyos makrokinetikai, a fázisok közötti anyagátadás sebességét érintő tényezők is hatással lehetnek a reakció bruttó sebességére.

A paraméterek optimalizálásához végzett kísérletek eredményeiből kiszámoltam a **reakció bruttó sebességét** az indukciós periódus eltelte után a 20-60 reakcióidő tartományban és a kapott görbék elemzésével megállapítottam a sebesség időbeli változásának egyenleteit, melyek a következők:

293 K hőmérsékleten:	$v = 2,32114 \cdot 10^{-5} t^2 - 0,00269 t + 0,09354$
303 K hőmérsékleten	$v = 2,45545 \cdot 10^{-5} t^2 - 0,00283 t + 0,09528$
313 K hőmérsékleten	$v = 2,66932 \cdot 10^{-5} t^2 - 0,00298 t + 0,09543$
323 K hőmérsékleten	$v = 3,04886 \cdot 10^{-5} t^2 - 0,00336 t + 0,10166$

Ábrázolva a rendszer pillanatnyi monomerkoncentrációjának reciprokát a reakcióidő függvényében, látható, hogy a mind a négy vizsgált hőmérsékleten lineáris a függvény, mely annak bizonyítéka, hogy a bruttó reakció másodrendű.

A kapott egyenes egyenletei és korrelációs koefficiensei a következők:

$$293 \text{ K hőmérsékleten: } Y = 0,00167 (\pm 1,3412 \cdot 10^{-5}) X + 0,97714 (\pm 5,40641 \cdot 10^{-4})$$

$$R = 0,99994$$

$$303 \text{ K hőmérsékleten: } Y = 0,00524 (\pm 1,2541 \cdot 10^{-4}) X + 0,91640 (\pm 5,06 \cdot 10^{-3})$$

$$R = 0,99943$$

$$313 \text{ K hőmérsékleten: } Y = 0,00935 (\pm 7,34973 \cdot 10^{-4}) X + 0,86759 (\pm 2,963 \cdot 10^{-2})$$

$$R = 0,99388$$

$$323 \text{ K hőmérsékleten: } Y = 0,01709 (\pm 1,360 \cdot 10^{-3}) X + 0,73603 (\pm 5,478 \cdot 10^{-2})$$

$$R = 0,99374$$

Az ojtásos kopolimerizációban résztvevő **szabad gyököket a mágneses szuszeptibilitás változásának mérésével** vizsgáltuk az MTA Központi Fizikai Kutatóintézetének mágneses laboratóriumában lévő szuszeptibilitás-mérő berendezéssel, amely a Faraday-módszer és a módosított Faraday-módszer szerint is használható. A reakcióban részt vevő anyagok mágneses szuszeptibilitásának meghatározása után a módszerrel kinetikai vizsgálatokat végeztünk.

Először a **cellulóz és iniciátor rendszerben** keletkező gyököket vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a vizsgálat hőmérsékletén (298 K) nem történt szuszeptibilitás változás a cellulóz és az iniciátor kölcsönhatásának teljes időtartama alatt. Ez arra enged következtetni, hogy ilyen körülmények között vagy nem keletkezik szabad gyök, vagy a cellulóz makromolekulában, vagy a keletkező gyök olyan kicsi paramágneses járulékot ad, amely alatta marad a mérés érzékenységének. Ez utóbbit tartom inkább a lehetséges magyarázatnak, mivel az irodalmi adatok és saját kísérleteim is bizonyították az aktív centrumok kialakulását a cellulóz makromolekulán.

Ezután a **cellulóz, az iniciátor és a vinil-acetát monomer** együttes vizsgálatát végeztük el és a mért szuszeptibilitás változás a várt eredménynek megfelelő eredményt adott. A reakció ez esetben megindul, a gyökkeletkezés bizonyítéka a reakció első szakaszában a rendszer szuszeptibilitásának megfigyelhető csökkenése. A szuszeptibilitás változásával egyidőben megfigyelhető a rendszer színének megváltozása is. Ez azzal magyarázható, hogy a cellulóz makrogyök kialakulásával egyidőben a sárga színű cérium(IV)-ammónium-szulfátból a Ce^{4+} -ion Ce^{3+} -ionná alakul és a rendszer színe világoszöldbe megy át

Mivel az ojtott kopolimerek szuszeptibilitási értékeire vonatkozó irodalmi adatot nem találtunk, mértük a már ismertetett körülmények között előállított **kopolimer mágneses szuszeptibilitását** is.

Mivel esetünkben az alacsony polimerizációs sebesség következtében lényeges kopolimerizáció nem tudott végbemenni, így a kopolimer keletkezéséből adódó negatív irányú szuszeptibilitás változás nem kompenzálja a szabadgyök képződés, ill. a $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ átalakulásból származó pozitív irányú változást, így a mágneses szuszeptibilitás mérése alkalmas a cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál keletkező szabad gyökök vizsgálatára. Az ojtásos kopolimerizáció mágneses szuszeptibilitás változásának mérésével lefolytatott vizsgálatok eredményei teljes mértékben alátámasztják a kémiai mikrokinetikai vizsgálatok eredményeit.

Az **ojtott termék termikus és infravörös spektroszkópiás vizsgálata** igazolta a reakcióban a cellulóz-poli(vinil-acetát) kopolimer keletkezését.

A **polarizációs mikroszkóp segítségével készült felvételeken** jól látható, hogy az ojtott cellulóz a felületére kötődött jelentős mennyiségű poli(vinil-acetát) agglomerátumot tartalmaz, melynek szerepe a fibriddként való felhasználásban jelentős. A **Scanning elektronmikroszkópos felvételeken** szintén megjelennek a cellulózzrostokon elhelyezkedő szintetikus részek. A felvételeken az is jól látható, hogy az ojtott rost hőkezelése során a rostfelületre kötődött termoplasztikus réteg megolvad, így alkalmas kapcsolat létesítésére a szintetikus papír szerkezetében található cellulóz- és szintetikus rostok között.

A **kísérleti papírok mechanikai vizsgálatait** a papíripari szabványok által előírt módszerekkel végeztük el. Megállapítottuk, hogy az 50 % vinilacetáttal ojtott cellulóz kopolimert és 50 % cellulózzrostot tartalmazó lapszerkezet szakítószilárdsága jelentős mértékben lecsökken kezeletlen állapotban. Ez magyarázható azzal, hogy a polimerrel bevont felületű fibriden nem tudnak kialakulni a papír szilárdságát hagyományos módon biztosító hidrogén-hidak. A hidrogén-kötések kisebb mennyiségének eredménye a lazább, puhább lapszerkezet, amelyet a merevség kismértékű csökkenése tükröz. A hidrogén-kötések számának csökkenését nem tudja kompenzálni a 100 °C-on történő szárításnál már kialakuló kötéspontok száma. Viszont jelentős mértékű szilárdságnövekedés figyelhető meg a 240°C-on (513 K) történő hőkalanderezés eredményeként.

Az 50 % kötőrost – 50 % 6 mm hosszúságú 550 mtex szálfínomságú poliamid szál keverékéből előállított szintetikus papír szilárdsági tulajdonságai gyengék, de hőkezelés hatására a fibrid felületén az ojtott polimerrész megömlik, jól kötődik a poliamid rost meglágyult felületi rétegéhez, majd lehűlés után megtörténik a rost-rost kapcsolat rögzítése. Ez a folyamat a száraz és nedves szakítószilárdság jelentős mértékű növekedését eredményezi, de megnövekszik a merevség és a kettőshajtogatások száma is.

A kísérleti papírok mechanikai vizsgálatait azt bizonyítják, hogy a vinil-acetáttal ojtott cellulóz kopolimer **fibriddként használva alkalmas szintetikus papírok gyártásához.**

7. A KUTATÓMUNKA TÉZISEI

1. Vizsgálataim alapján megállapítottam, hogy az ipari cellulóz ojtása vinil-acetát onomerrel cérium(IV)-ammónium-szulfát iniciátorral megvalósítható.

Az általam vizsgált szulfátcellulóz esetén a gyakorlati felhasználásra legalkalmasabb kötőrost előállításának reakcióparaméterei a következők:

- hőmérséklet: 323 K
 - reakcióidő: 40 perc
 - monomerkoncentráció: 1 mol/dm³
 - iniciátorkoncentráció: 2·10⁻³ mol/dm³
 - fürdőarány: 100 cm³/g cellulóz
2. Az ojtásos kopolimerizáció hozama függ az ipari cellulóz lignintartalmától, a lignin a reakcióban inhibitoroként viselkedik. Megállapítottam, hogy az ipari cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál megfelelő hozam csak 2 %-nál kisebb lignintartalmú cellulózrost alkalmazása esetén érhető el. Az ipari cellulóz lignintartalma következtében az ojtásos kopolimerizáció indukciós periódussal indul, melynek időtartama 12 % lignintartalom esetén 70-80 perc között van.
 3. Megállapítottam, hogy az ipari cellulóz hemicellulóz tartalma növeli az ojtásos kopolimerizáció hozamát, mely utóbbi nagyobb reakciókészségével és hozzáférhetőségével magyarázható. A hemicellulóz részt az ipari cellulózból eltávolítva a kapott alfcellulóz ojthatósága alatta marad a hemicellulózt is tartalmazó ipari cellulóz ojthatóságának.
 4. Méréseim szerint a fajlagos felület növekedése egy adott határig szintén növeli a reakció hozamát, a vizsgált cellulóznál maximális tömegnövekedést 4,41 m²/g külső fajlagos felület esetén értem el. Kísérleteim eredményei szerint az őrlési idő további növelése hozamcsökkenéssel jár, mert azonos iniciátorkoncentráció alkalmazása esetén a fajlagos felület rohamos növekedésével csökken a felületegységre eső gyökök száma. Ezt alátámasztja az a tény, hogy megnövelve az iniciátorkoncentrációt, az ojtási reakció maximális hozama nagyobb fajlagos felületű (8,51 m²/g) cellulóz ojtásánál jelentkezett.
 5. A folyamat kinetikájának vizsgálata során megállapítottam, hogy az ipari cellulóz vinil-acetát monomerrel történő ojtásának bruttó reakciója másodrendű, amit az bizonyít, hogy a rendszer pillanatnyi monomerkoncentrációjának reciproka az idő függvényében ábrázolva lineáris függvény. Az egyenesek meredeksége, tehát a reakciósebesség a 293-323 K hőmérséklet-tartományban növekvő hőmérséklettel nő, a reakció átlagos aktiválási energiája pedig csökken.
 6. A mágneses szuszceptibilitás mérése kis reakciósebesség esetén alkalmazható a cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál keletkező szabad gyökök vizsgálatára.
 7. Megállapítottam, hogy a vinil-acetáttal ojtott cellulózrost kötőrostként (fibriddként) felhasználható szintetikus papírok gyártásához. Hőkezelés hatására a fibrid felületén az ojtott polimerrész megömlik, jól kötődik a poliamid rost meglágyult felületi rétegéhez, majd lehűlés után megtörténik a rost-rost kapcsolat rögzítése. A szilárd rost-rost kötés kialakulása eredményezi a száraz és nedves szakítószilárdság jelentős mértékű növekedését, de nő a merevség és a kettőshajtogatások száma is.

8. A KUTATÁSI TÉMÁVAL KAPCSOLATOS PUBLIKÁCIÓIM

1. Erdélyi J.- **Székely É.**- Haman Á.: Termoplasztikus felületi réteggel rendelkező ojtott cellulóz - kopolimer előállításának optimalizálása, Papíripar, 1979. 6. p. 212-215.
2. Erdélyi J.- **Székely É.**: Ipari cellulóz ojtás néhány mikro- és makrokinetikai tényezőjének vizsgálata, Papíripar, 1980. 4. p. 129-132
3. Erdélyi J.- Sinkáné Király A. - **Borbélyné Székely É.**: Túlevelű és lombosfák cellulózainak ojthatósága vinil-acetáttal és akrilnitrillel, Erdészeti és Faipari Tudományos Közlemények, 1984. 12. p.147-153.
4. Erdélyi J.- Zara L.- Hell Z.- **Borbély E.**: Ipari cellulóz ojtása Fe^{2+}/H_2O_2 redox rendszer segítségével(I), Papíripar, 1994. 3. p.91-92.
5. Erdélyi J.- Zara L.- Hell Z.- **Borbély E.**: Ipari cellulóz ojtása Fe^{2+}/H_2O_2 redox rendszer segítségével(II), Papíripar, 1994. 5. p.177-178.
6. Borsa J.- **Borbély E.**- Cserjési A.: Facellulóz részleges karboxi-metilezése szabályozott hatóanyagleadású cellulóz-pesticid rendszer előállítására.(I) Papíripar, 1995. 1-2. p.6-10.
7. **Borbély E.**- Borsa J. - Cserjési A.- Ozvaldik G.: Facellulóz részleges karboxi-metilezése szabályozott hatóanyagleadású cellulóz-pesticid rendszer előállítására.(II), A módosított rost örölhetősége, lapjellemzők, Papíripar, 1995. 3. p.63-66.
8. Zara, L. – Erdélyi, J.- Hell, Z. - **Borbély E.**- Rusznák I.: Grafting of industrial cellulose pulp using the $Fe(II) - H_2O_2$ redox system as initiator, Tappi Journal, 1995. 11. p.131-134.
9. Cserjési A.- Klinga R.- **Borbély E.**- Borsa J.: Facellulóz részleges karboxi-metilezése szabályozott hatóanyagleadású rendszer előállítására (III), A módosított rost hatóanyagmegkötő és leadó képessége, Papíripar. 1996. 1. p.14-16.
10. **Borbély E.**- Borsa J - Cserjési A.: Facellulóz részleges karboxi- metilezése szabályozott hatóanyagleadású cellulóz-pesticid rendszer rendszer előállítására, A reakcióparaméterek hatása a módosított rost hozzáférhetőségére, KMF Tudományos Közlemények, p 29-34.
11. **Borbélyné Székely Éva** - Erdélyi József – Isépy Zsuzsa (2003): Cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál keletkező szabad gyökök vizsgálata, Papíripar, 2003. 2. p 46-53.
12. **Borbély, E.**- Erdélyi, J.: Grafting of Industrial Cellulose Pulp with Vinyl-acetate Monomer by Ceric Ion Redox System as Initiator, Acta Politechnica, 2003. 1. p. 25-36.

13. **Borbély, E.**- Erdélyi, J.: Graft Copolymerization of Cellulose Pulp with Vinyl-acetate Monomer (megjelenés alatt)

A KUTATÁSI TÉMÁVAL KAPCSOLATOS ELŐADÁSAIM

1. Székely É.: A reakcióparaméterek hatása a cellulóz vinil-acetáttal történő ojtására, KMF Tudományos Ülésszak 1980.
2. Borbélyné Székely É.: A cellulóz ojtásos kopolimerizációja vinil-acetáttal szintetikus papír előállítása céljából, MTA Természetes Polimerek Munkabizottsága előadás, 1984.
3. Borbélyné Székely É.: A cellulóz kémiai módosítása ojtásos kopolimerizációval, KMF Tudományos Ülésszak 1985.
4. Borbélyné Székely É. Ipari cellulóz ojtás néhány mikro- és makrokinetikai tényezőjének vizsgálata, KMF Tudományos Ülésszak 1988.
5. Borbélyné Székely Éva. : Ipari rostcellulóz ojtása Fe(II) - H₂O₂ redox rendszer segítségével. MTA Természetes Polimerek Munkabizottsága előadás, 1995.
6. Borbélyné Székely É.: Szabad gyökök vizsgálata cellulóz vinil-acetáttal történő ojtásánál, BMF Tudományos Ülésszak 2002.

9. A KUTATÁSI TÉMÁHOZ NEM KAPCSOLÓDÓ FONTOSABB PUBLIKÁCIÓIM ÉS ELŐADÁSAIM

1. **Borbély E.**-Erdélyi J.-Sinkáné Király A: Diszperziós ragasztóanyagok vizsgálata és hazai előállítása, Magyar Grafika, 1986. 5-6. p. 99-103.
2. **Borbély E.** - Erdélyi J. - Kerekes T.: Csomagolástechnológus üzemmérnökök képzése a Könnyűipari Műszaki Főiskolán, .Anyagmozgás-és Csomagolás 1989.4.p. 108-110.
3. **Borbély E.**: 20 éves a Könnyűipari Műszaki Főiskola, Papíripar, 1992. 6. p. 250-252.
4. **Borbély E.**: Változások a felsőfokú papíripar szakemberek képzésében, Papíripar, 1994. 3. p. 99-104.
5. **Borbély E.**: A papíripari és a csomagolástechnológus mérnökképzés jelenlegi helyzete Magyarországon, Csomagolástechnológus Szakmai Nap, Könnyűipari Műszaki Főiskola. Budapest. 1997. okt. 17.
6. **Borbély E.**-Tiefbrunner A.: A csomagolás információhordozó szerepének oktatási kérdései. Logisztikai Oktatói Konferencia. Széchenyi István Főiskola, Győr. 1997. okt.31.

7. **Borbély E.-Erdélyi J.:** A papír-és nyomdaipari felsőfokú képzés korszerűsítése az Európai Unióhoz való csatlakozás kapcsán. MTESZ Papír-és Nyomdaipari Műszaki Egyesület Jubileumi Nemzetközi Szimpózium. Budapest. 1998. márc. 20.
8. **Borbély E.-Tiefbrunner A:** Élelmiszeripari csomagolóanyagok transzfer tulajdonságainak vizsgálata, Gyöngyöspack Csomagolótechnikai és Élelmiszeripari Konferencia 1999. aug.19.
9. **Borbély E.-Tiefbrunner A.- Varga József.:** Az optimális csomagolás műszaki - gazdasági feltételei és számítástechnikai alkalmazási lehetőségei a tervezési folyamatban. Logisztikai Évkönyv '99. Magyar Logisztikai Egyesület. p.11-20.
10. Hufnagl, Sz.- Hufnagl, L.- Fehér, J. - **Borbély E.:** UV - besugárzás hatása talkummal töltött polipropilén fóliák szakítószilárdságá, Műanyag és Gumi, 1999.12. p. 394-401.
11. **Borbély E.- Tiefbrunner A:** Élelmiszeripari csomagolóanyagok transzfer tulajdonságainak vizsgálata. VII. Nemzetközi Agrárökonómiai Tudományos Napok. Szent István Egyetem Gazdálkodási és Mezőgazdasági Főiskolai Kar Kiadványa, p. 149-154.
12. **Borbély, E:** Elaborating a Modular Curriculum Applying Mathematical Methods with Respect to the Requirement of Labour Force. MicroCAD 2000. International Computer Science Conference. February 23-24, 2000. University of Miskolc. Section R: Humanities, p. 7-12.
13. **Borbély E.:** Papíriparral kapcsolatos kutatások a BMF Csomagolás-és Papírtechnológiai tanszékén, Papíripar, 2000. 5. p. 12-21.
14. **Borbély E.:** Csomagolótechnológus mérnökök képzése a BMF-en. Nyomtatott csomagolás szimpózium, MTESZ Papír-és Nyomdaipari Műszaki Egyesület. Békéscsaba, 2001. március 22-23.
15. **Borbély, E.:** Motivation of Students in Choosing Curricular Modules, MicroCAD 2001. International Computer Science Conference. March 1-2., 2001. University of Miskolc. Section R: Humanities, p.7-12.
16. **Borbély, E. - Tiefbrunner A:** Műanyag csomagolóanyagok transzfer tulajdonságainak törvényszerűségei, Műanyag és Gumi, 2004. 2. p. 394-401.

10. IRODALOMJEGYZÉK

1. Abou-Zeid, N. J., Anwar, W., Hebeish, A.: National Research Centre, Textile Research Division, Cairo, 1980
2. Arthur, J. C.: Reactions induced by high-energy radiation, Cellulose and Cellulose Derivatives part V., Wiley Interscience, New York, 1971
3. Bagdaszarian, H. Sz.: A gyökös polimerizáció elmélete, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1961
4. Bergem, N.-Ellefsen, O.-Kringstad, I.-Kroken, P.: Graft Copolymerization of Cellulose Pulp with Vinyl Monomers, Nork Skogindustri, 1963, 9, p.347-355
5. Berlin, A.A., Kislenco.: Graft copolymerization, V.N., Prog. Polym. Sci. 1992, 17, p.765-825
6. Biermann, C.J., Chung, J.B., Narayan R.: Grafting of polystyrene onto cellulose acetate by nucleophilic displacement of mesylate groups using the polystyrol-carboxilate anion, Macromolecules, 1987, 20, p. 954-967
7. Borbélyné Székely Éva, Erdélyi József, Hell Zoltán, Zara László: Ipari rostcellulóz ojtása $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ redox rendszer segítségével, Papíripar, 1994, 3, p.91-93
8. Borunsky, J.: Canadian Patent 54911 C, 1957
9. Cremonesi, P.: Graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium Cell. Chem. Techn. 1968, 2, p.459-472
10. Cremonesi, P.-D'Angiuro, L.: Graft polymerization of cellulose with acrylnitrile initiated by catalytic decomposition of cellulose peroxide. Influence of peroxide groups, Cell. Chem. Techn, 1970, 4, p.373-381
11. Cremonesi, P.-Focher, B.-D'Angiuro, L.: The photoinitiated graft copolyreization of vinyl monomersto to cellulose Cell. Chem. High Polymers 1965, 22, p.107-123
12. Dankovics, A.-Erdélyi, J.-Koltai, M.: Grafting of polypropilene onto cellulose, J. Appl. Polymer Sci., 1969, 13, p.1809-1817
13. Dietz, B.: Choosing the Proper Short Cut Fiber, TAPPI Paper Synthetics Conference, Cinciatti, USA, 1980, 376, p.103-107
14. Epstein, L.A.-Bar-Nun, A.: Grafting of methyl methacrylate on regenerated cellulose, J. Polymer Sci., 1964, 2B, p.27-35
15. Earnshaw, A.. Introduction to magnetochemistry, London, New York, Academic Press, 1968, p.416
16. Erdélyi, J.: A comparative study of grafting on sulphate pine and poplar wood pulps, Cell. Chem. Techn. 1977, 11., p.569-582

17. Erdélyi J.- Zara L.- Hell Z.- Borbély E.: Ipari cellulóz ojtása $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ redox rendszer segítségével(I), Papíripar, 1994. 3. p.91-92.
18. Faessinger, R. W., Conte, J. S.: US Patent No. 3 330 787, British Patent No. 1 059 641, German Offen 1 168 965, 1963.
19. Geacintov, N.-Stannet, V.-Abrahamson, E.W.: The photoinitiated grafting of vinyl monomers to cellulose and other polymers using antraquinone vat dyes, Macromol. Chem 1959, 36, p.52-58
20. Glukman, M.C.-Kampt, M.J.: Graft copolymers from polymers having pendant mercaptan groups, J. Polymer Sci., 1959, 37. p. 411-423
21. Chauhan, S., Lal, H., Sharma, R., Guleria, I., Sarwade, B. D.: Grafting of a styrene-acrylonitrile binary monomer mixture onto cellulose extracted from pine needles, J.Appl. Polymer Sci., 2002, 83., p. 2000-2007
22. Gupta, K. C., Sahoo, S.: Grafting of acrylonitrile and methyl methacrylate from their binary mixtures on cellulose using ceric ions, J. Appl. Polym. Sci., 2001, Vo 79, p.767-778
23. Haasanpour, S.: Radiation grafting of styrene and acrylonitrile to cellulose and polyethylene, Radiat. Phys. Chem. 1999, Vo 55, p. 41-49
24. Hagemeyer, H.J.-Oglesby, E.H.: U.S. Patent 2865872 , 1958
25. Hamar, K.-Erdélyi, J.-Gyebnár, J.: Ojtásos kopolimerizáció papíripari vonatkozásai, Papíripar, 1968,12, p.18-24
26. Hebeish, A. Gutrie, J. T.: The Chemistry and technology of Cellulosic Copolymers, Springer Verlag, Berlin, 1981
27. Heger, A.: Technologie der Strahlenchemie von Polymeren, Berlin, Akademie Verlag, 1990
28. Hongfei, H., Liju, W., Zhengguo, Z.: Study on radiation grafting of styrene on cotton cellulose, Radiat. Phys. Chem. 1995, Vo 46, p.823-831
29. Horváth, A., Wojnárovits, L.: Bevezetés az impulzus radiolízisbe és a lézer kinetikai spektroszkópiába, 1991
30. Inagaki, H., Phillips, G.O: Cellulosic Utilization, Esvier Applied Science, London, 1989
31. Ivanov, W. S.: Radiation Chemistry of Polymers, VPS, Utrecht, 1992
32. Jiangin, L., Meolin, Z., Hongfei, H.: Pre-irradiation grafting onf temperature sensitive hydrogel on cotton cellulosic fabric, Radiat. Phys. Chem. 1999, Vo 55, p.349-355
33. John, G., Pillai, C.K.S.: Cationic graft copolymerization of cardanol using boron-trifluoridediethyletherate onto cellulose, Polym. Bull. 1989, 22. p.89-94.

34. Kantouch, A., Abdel-Fattah, S., Hebeish, A.: Graft copolymerization of textile fibers, *Pol. J.*, 1972, 3, p.675-687
35. Kantuck, A.-Bandak, A.-Hebeish, A.: *Kolar Ert*, 1971, 13., p.106
36. Kargin, V.A.-Uszmanov, H.U.-Aihodzajev, B.I.: *Vüszokomolekularnüje Szoedinenija* 1959,1, p.149-157
37. Klemm, D., Phillipp, B., Heinze, T., Heinze, U., Wagenknecht, W.: Grafting onto cellulose chain, in *Comprehensive cellulose chemistry*, Vo 2, p 17-31, Wiley-Verlag, Weinheim, 1998
38. Krässig, H.A.: *Cellulose Structure, Activation by intracrystalline swelling*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1996
39. Krjazsev, H.G.-Rogovin, Z.A.: *Vüszokomolekularnüje Szoedinenija* 1961, 3, p.1847-1848
40. Livsic, R.M., Rogovin, Z.A.: Szintez privitüh szopolimerov celljulozü i karbocepnüh polimerov siz polzovaniem pirofoszfata trehvalentnovo marganca, in: *Himiceszkije Volokna*, 1963, 6, p.638-40
41. Lun, L., Min, Y., Hongfei, H.: Solvent effect on grafting polymerization onto cellulose via γ -irradiation method, *Radiat. Phys. Chem.* 2001, Vo 60, p. 625-636
42. Maha, M., I., Eman M. F., Waleed k. El-Zawawy: Cellulose membranes grafted with vinyl monomer in homogeneous system, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, Vo 84, p 2629-2638
43. Mansour, O.Y.-Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium I., *Svenk Papperstidning* 1973, 7, p.258-268
44. Mansour, O.Y.-Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium II, *Svenk Papperstidning* 1973, 8, p.288-296
45. Mansour, O.Y.-Schurz, J.: Some aspects of graft polymerization of vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium III., *Svenk Papperstidning* 1973, 11, p.415 -428
46. Mino, G.-Kaizerman, S.: A new method for the preparation of graft copolymers polymerization initiated by ceric ion redox system, *J. Polymer Sci.*, 1958, 31, p.242-249
47. Misra, B.N.-Dogra, R.-Mehta, I.K.: Grafzing vinyl monomers, *J. Poly. Sci*, 1980, 18, p.749-758
48. Mohr, R.A.-Vanderkoi, W.M.: Kinetics of mutual radiation grafting of styrene in ethyl cellulose film, *J. Poly. Sci.*, 1962, 56, p.69-81
49. Mukherjee, A. K., Sayal, S., Siddhartha, S.: A novel approach towards increasing liquid inhibition properties of cellulose via graft copolymerization of vinyl monomers onto cellulose, *Cellul. Chem. Techol*, 1983, 17, p.141-153

50. Narita, H.-Uchino, N.-Machida, S.: Reactions Ce^{4+} with Cellulose Chains, J. Soc. Textile Cellulose Inds. Japan 1964, 20, p.187-199
51. Naito, M.-Sakyama, S.-Kubota, M.: Japan Patent 7900, 1962
52. Neimo, L.-Sihtola, H.: Graft copolymers of cellulose. Polymerization initiated by decomposition of cellulose peroxides, Paperi ja Puu, 1967, 49. p.509-520
53. Okiemen, F. E.: Studies in the graft copolymerization of methyl metacrylate on cellulosic materials, Eur. Polym. J, 1987, 23, p.319-322
54. Okiemen, F. E., Idehen, K. I. Studies in the graft copolymerization of vinyl monomers on cellulosic materials, J. Appl. Polym. Sci., 1989, Vo 37, p 1253-1258
55. Okiemen, F. E., Ogbiefun, D. E.: Graft copolymerization of modified cellulose, J. Appl. Polym. Sci, 1996, Vo 59, p 981-986
56. Ray-Chaudhuri, D.K. – Hermans, J.J.: Grafting onto cellulose macromolecules through chain transfer to mercapto ethyl side chains, J. Polymer Sci, 1960, 48, p.159-166
57. Rogovin, Z.A.: Osznovi himii tehnologii himicseszkih volokna, Tom. I. Izd. Himija Moszkva, 1964, p.644-657
58. Rogovin, Z.A.-Livsic, R.M.-Gulina, A.A.: Vüszokomolekuljarnüe Szoedinenija, 1965, 7, p.1463-1470
59. Rogowin, Z. A.: Tappi, 1974, 57, p. 65-68
60. Samal, R. K., Samantaray, H. S.: Grafting of Methyl Methacrylate onto Jute Fiber Using Potassium Monopersulfate Catalyzed by Fe^{2+} ions, J. Appl. Polym. Sci., 1989, Vo 37, p.3085-3096
61. Schwab, E.-Stannet, V.: Graft copolymerization of vinyl monomers on cellulosic materials, Tappi, 1962, 45, p. 390 -399
62. Schwenker, R.F.-Pacsu, R.E.: Grafting vinyl monomers onto cellulose using tetravalent cerium, Tappi, 1963, 46, p. 665-679
63. Simionescu, C.-Oprea, S.: Rayon grafting with acrylic and methacrylic derivatives, Cell. Chem. Techn., 1969, 3, p. 613-624
64. Spinks, J. W. T., Woods R. J.: An introduction to radiation chemistry, John Wiley Sons, New York , 1995
65. Stannett, V. T., Hopfenberg, H. B.: Cellulose and cellulose derivatives, Wiley Interscience, part V., New York, 1971
66. Takács Erzsébet: Sugárzásos térhálósítás monomerrel érzékenyített rendszerben, Kandidátusi értekezés, 1991

67. Takahashi, A.-Takahashi, S.: Collected Papers on High Polymers 1980, 37, p.151-179
68. Takahashi, A.-Takahashi, S.-Moguchi, E. J. Soc. Fíber Sci. Technol., Japan 1976, 32., p.307-316
69. Teichmann, R., Uhlig, E.: East German Patent 61, 451, 1968
70. Tutajeva, N.L.-Lipatova, T.E.-Lipatov, U.S.: Vűszokomolekularnűje Szoedinenija 1969,6.
71. Ushakov, S.N.: Fiz. Mat. Nauk, USSR, 1943, 1, 35
72. Viengkhou, V., Teck, L., Garnett, J. L.: The effect of additives ont he enhancement of methyl methacrylate grafting to cellulose, Radiat. Phys. Chem. 1997, Vo 49, p. 49-61
73. Wang, U, P.-Hwang, C.T.-Lin, C.W.: J. Chin. Ist. Engr, 1978, 1.
74. Zahran,.K.,Mahmoud, R. I.: Peroxidipfoshate-Metal Ion–Cellulose Thiocarbonate induced by graft copolymerization of vinyl monomers onto cotton fabric, J. Appl. Polym. Sci., 2003, Vo 87, p.1789-1899

11. MELLÉKLETEK

1. MELLÉKLET

Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error		
A	0,97714	5,40641E-4		
B	0,00167	1,34117E-5		
R	SD	N	P	
0,99994	3,96722E-4	4	<0.0001	

Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error		
A	0,9164	0,00506		
B	0,00524	1,25415E-4		
R	SD	N	P	
0,99943	0,00371	4	5,72016E-4	

Linear Regression for Data1_B:

$$Y = A + B * X$$

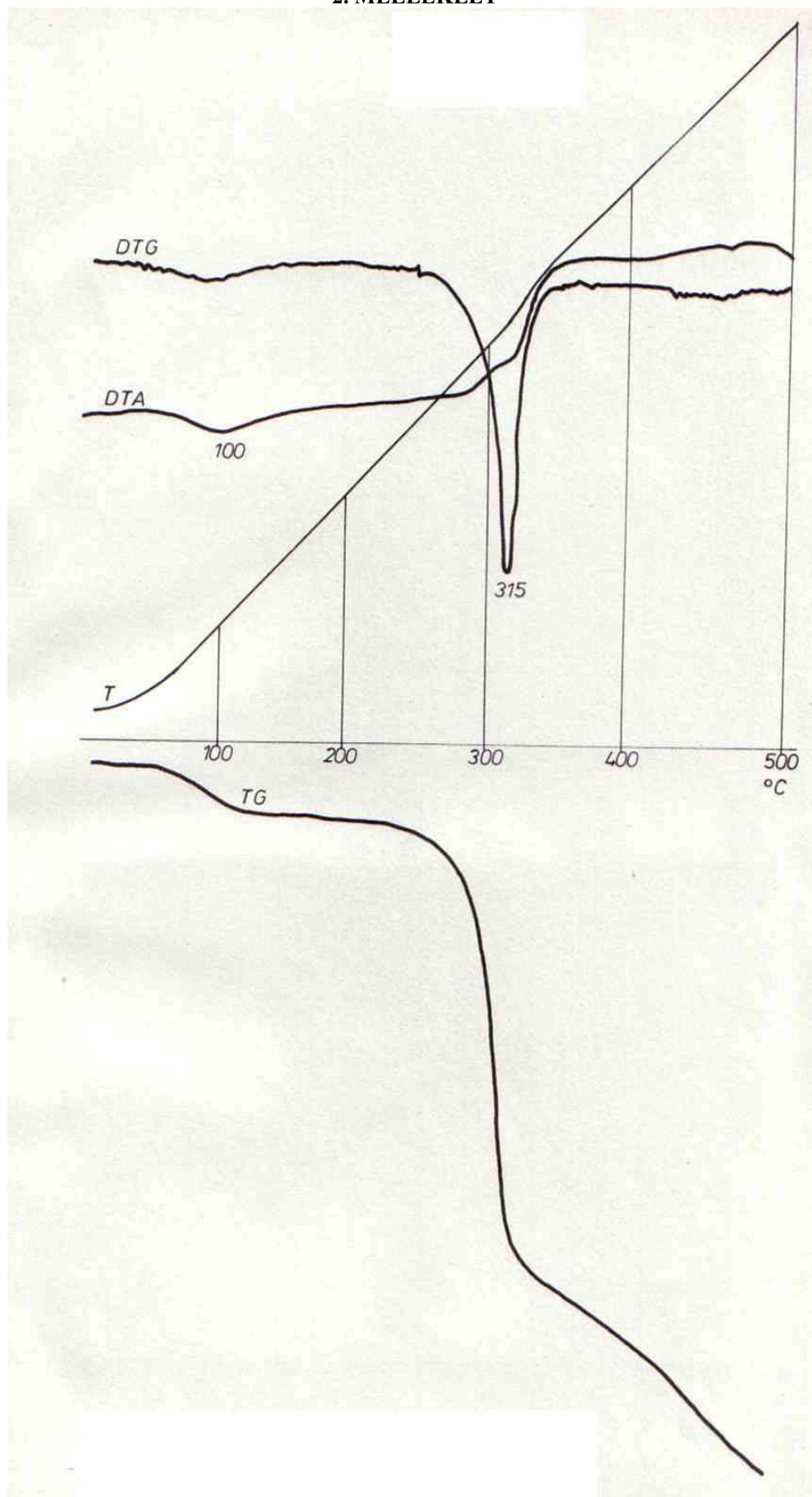
Parameter	Value	Error		
A	0,86759	0,02963		
B	0,00935	7,34973E-4		
R	SD	N	P	
0,99388	0,02174	4	0,00612	

Linear Regression for Data1_B:

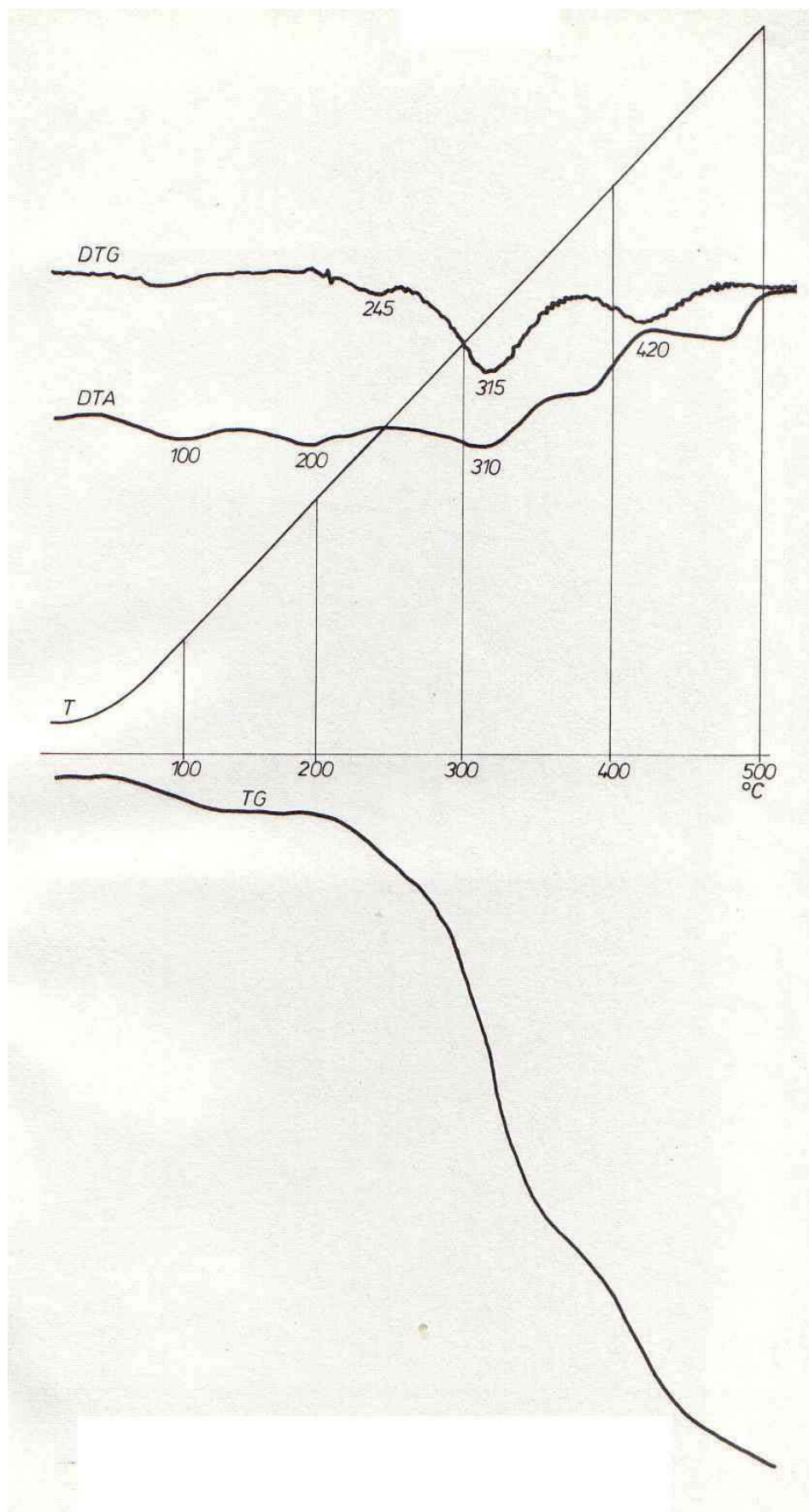
$$Y = A + B * X$$

Parameter	Value	Error		
A	0,73603	0,05478		
B	0,01709	0,00136		
R	SD	N	P	
0,99374	0,04019	4	0,00626	

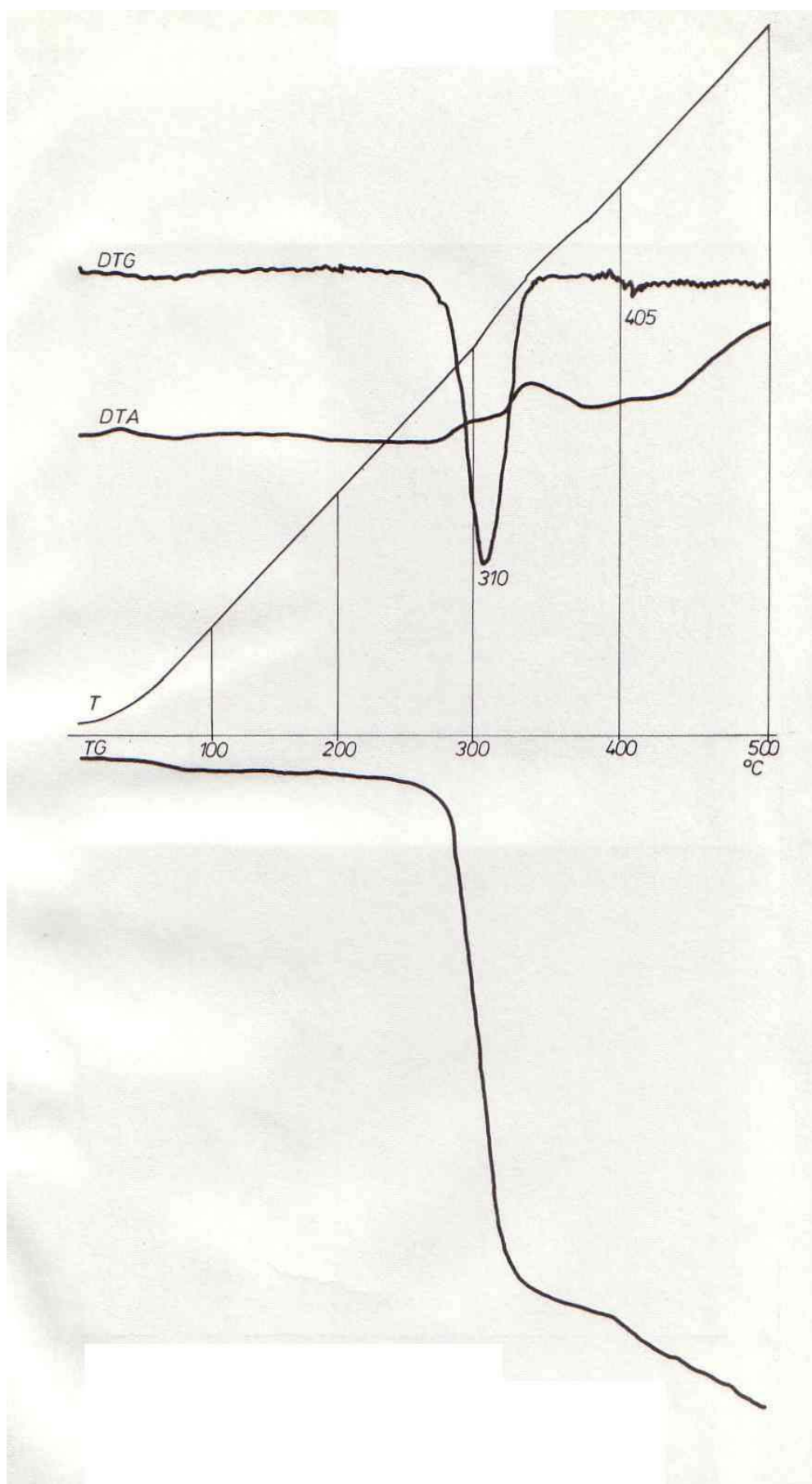
2. MELLÉKLET



1. ábra A cellulóz termikus analízise

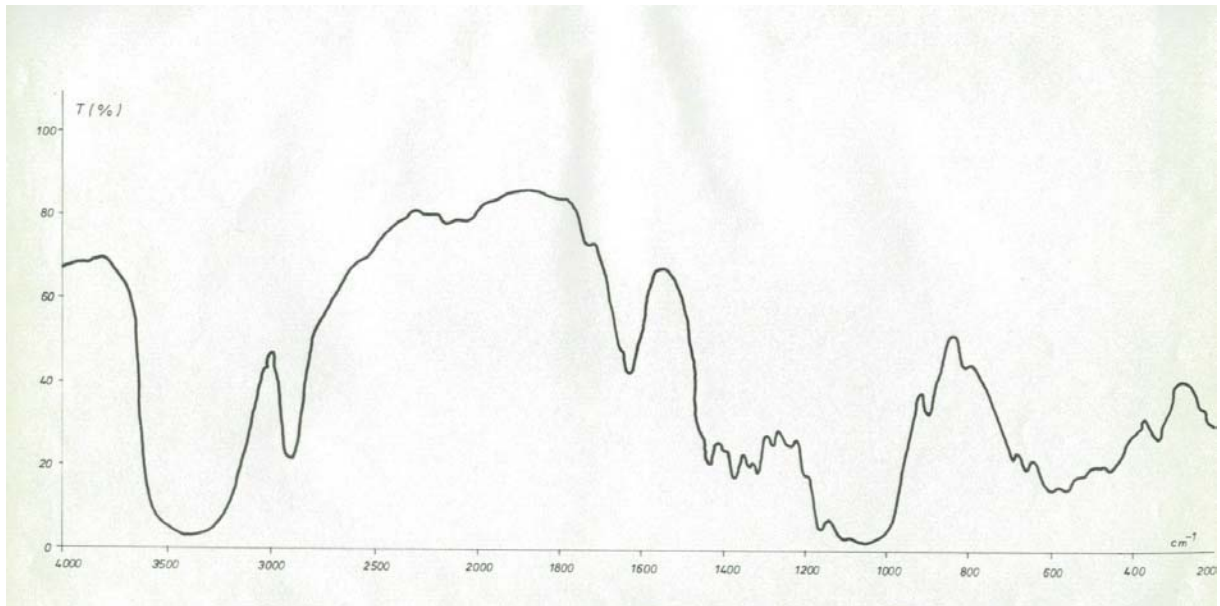


2. ábra A poli(vinil-acetát) termikus analízise

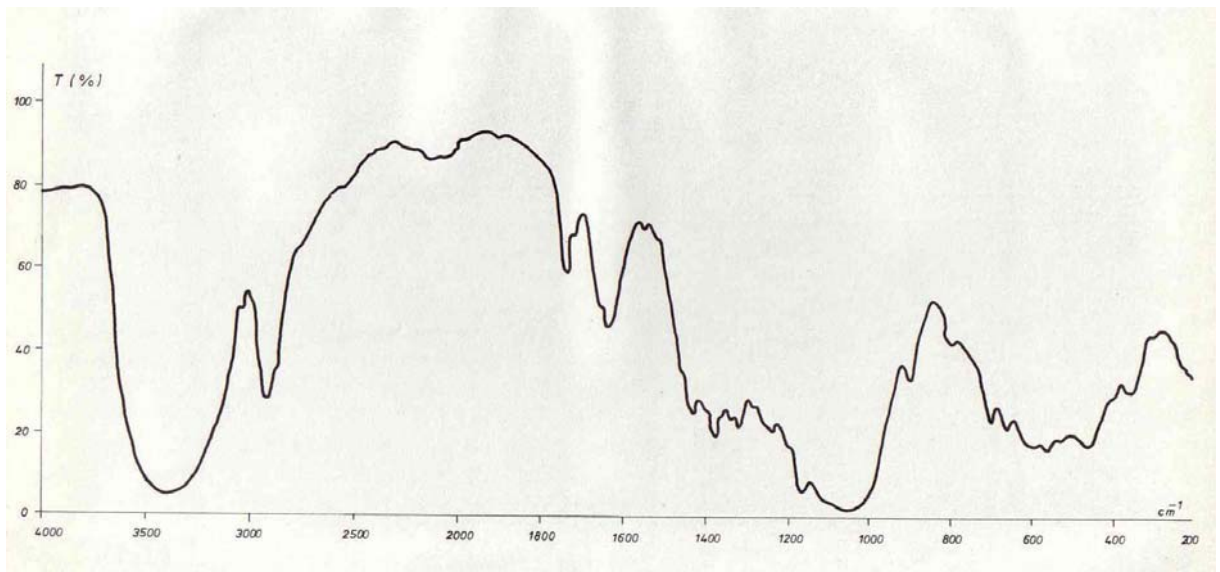


3. ábra Az ojtott cellulóz termikus analízise

3. MELLÉKLET

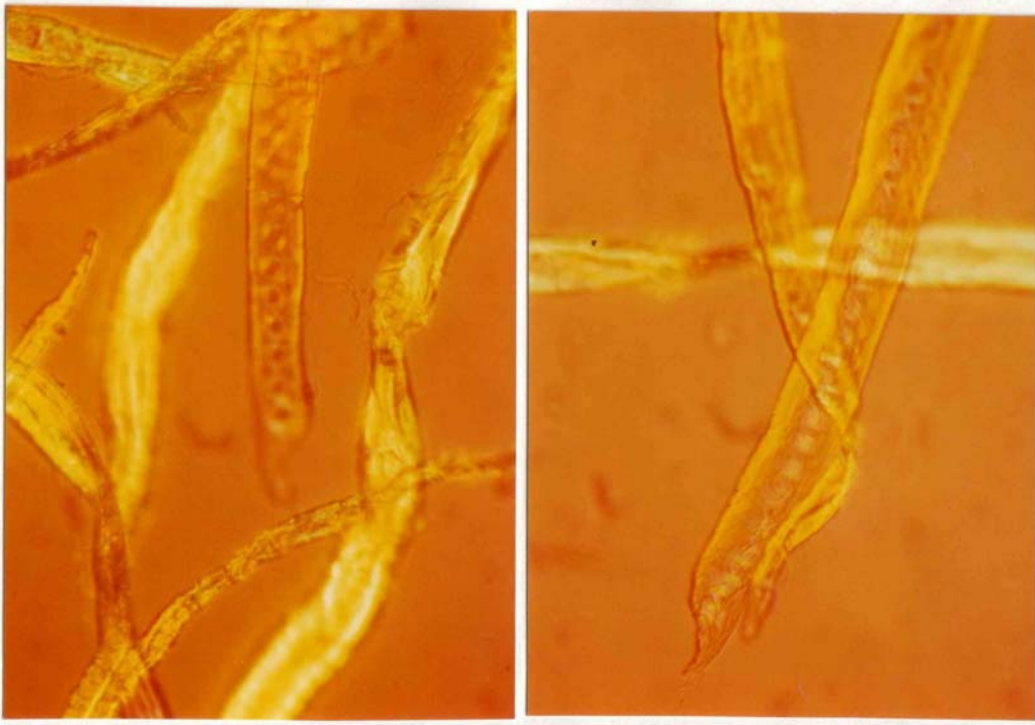


1. ábra A kezeletlen cellulóz infravörös spektruma

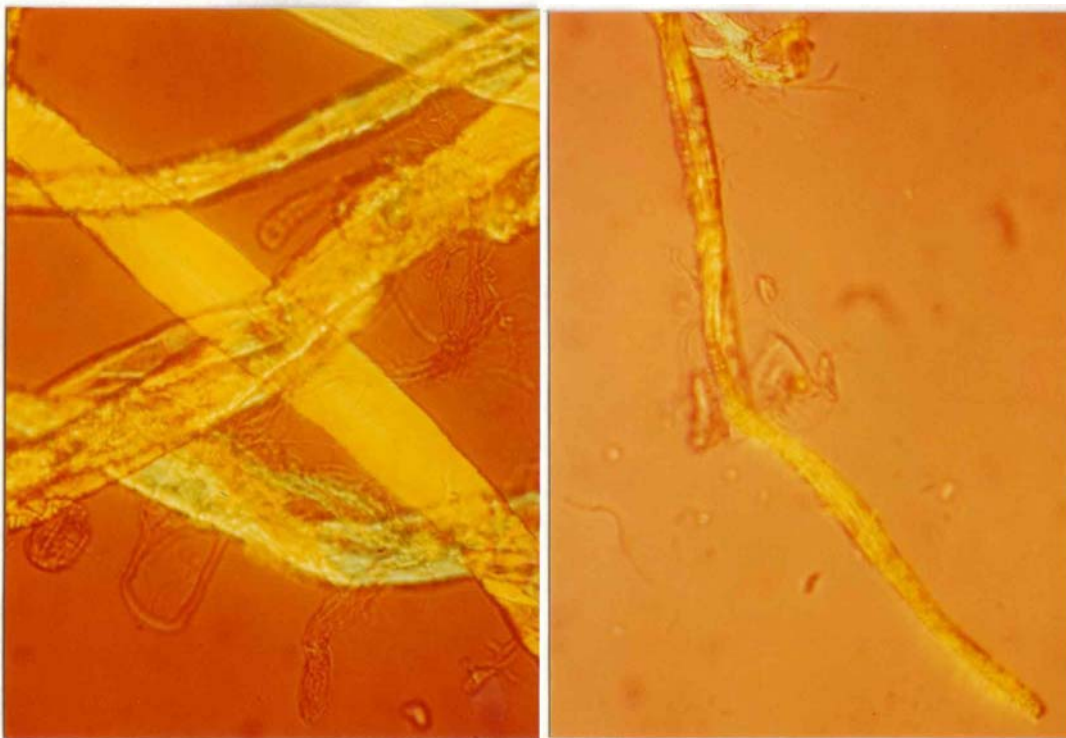


2. ábra Az ojtott cellulóz infravörös spektruma

4. MELLÉKLET

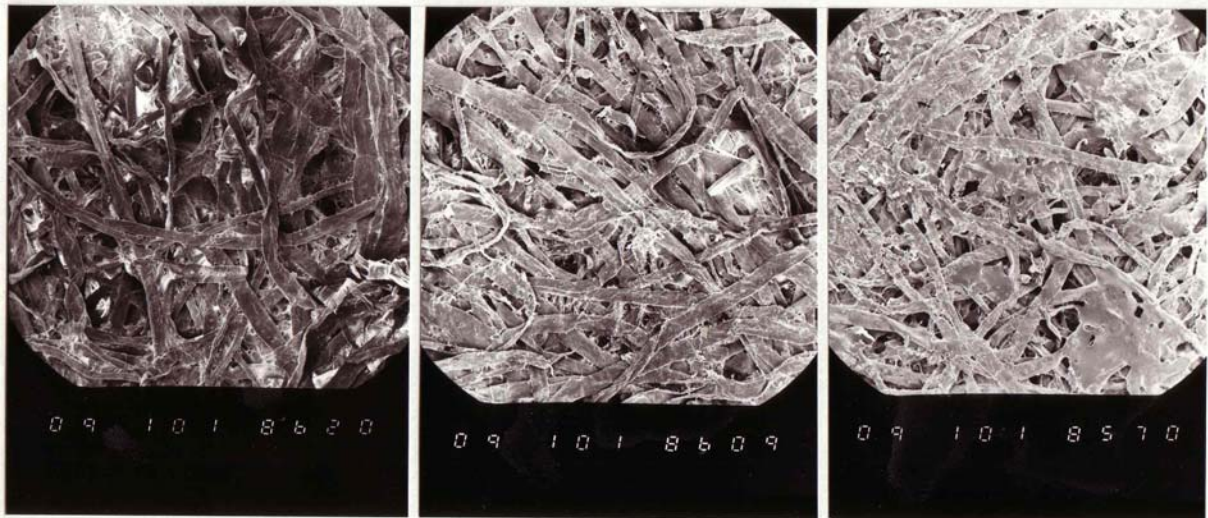


1.ábra A kezeletlen cellulóz rostjainak polarizációs mikroszkopós felvételei



2.ábra Az ojtott cellulóz rostjainak polarizációs mikroszkopós felvételei

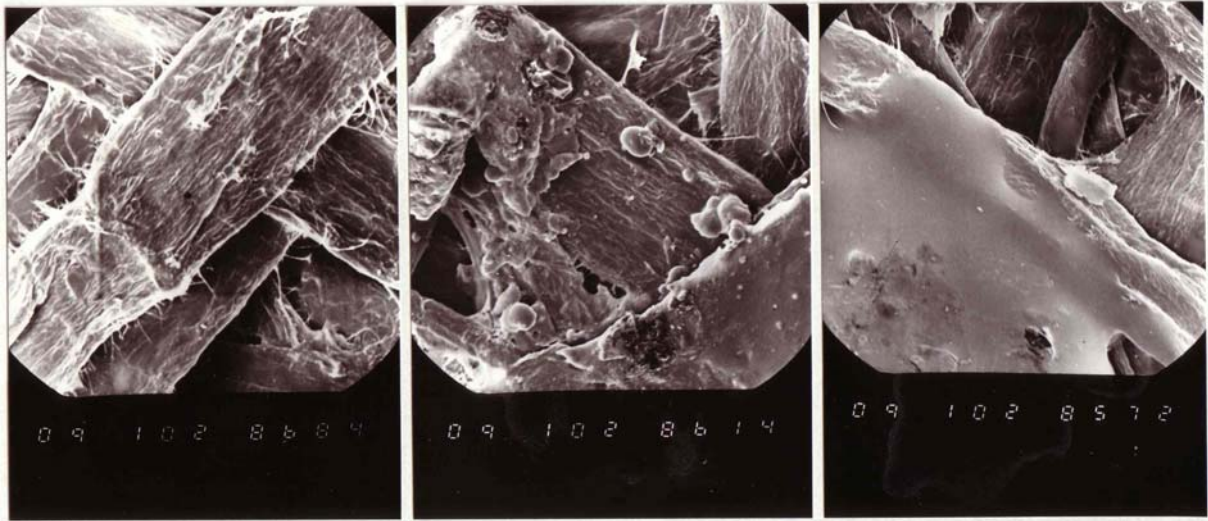
5. MELLÉKLET



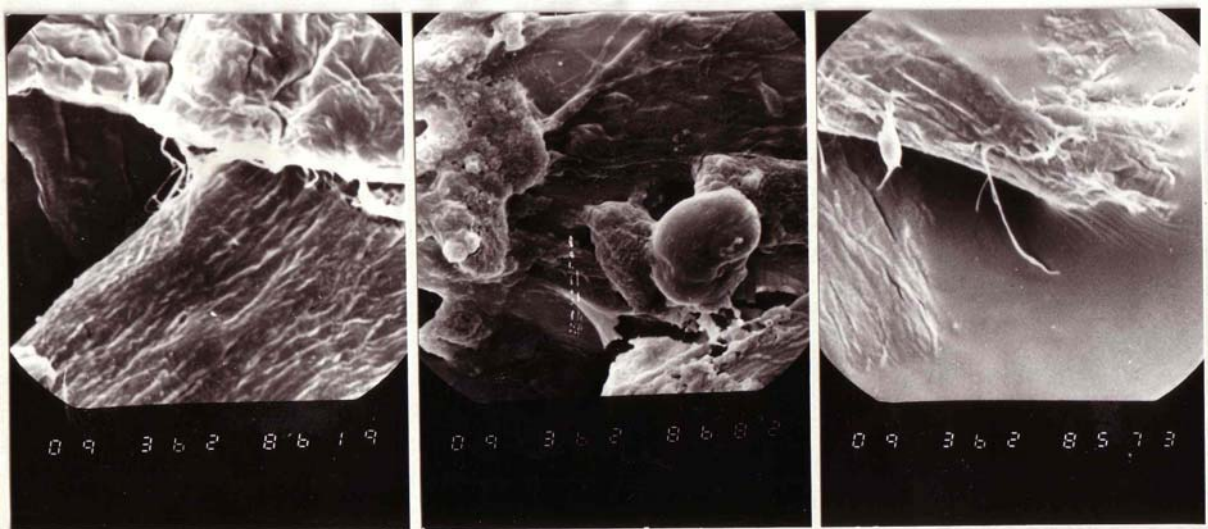
1. ábra A kezeletlen, az ojtott és a kalanderezett ojtott cellulóz elektronmikroszkópos felvételei 100 – szoros nagyításban



2. ábra A kezeletlen, az ojtott és a kalanderezett ojtott cellulóz elektronmikroszkópos felvételei 400 – szoros nagyításban



3. ábra A kezeletlen, az ojtott és a kalanderezett ojtott cellulóz elektronmikroszkópos felvételei 1000 – szoros nagyításban



4. ábra A kezeletlen, az ojtott és a kalanderezett ojtott cellulóz elektronmikroszkópos felvételei 3600 – szoros nagyításban

