





Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Klébert Szilvia

## **Cellulóz-acetát módosítása reaktív lágyítással – reakciókörülmények, szerkezet és tulajdonságok**

Ph. D. Tézis

*Témavezető:*

Pukánszky Béla

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium  
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék  
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Anyag- és Környezetkémiai Intézet  
Kémiai Kutató Központ  
Magyar Tudományos Akadémia



2007.



## **1. Bevezetés**

Az utóbbi években a természetes alapú polimerek iránti igény egyre nagyobb a fokozatosan bővülő műanyag termékek piacán. A hagyományos hőre lágyuló tömegműanyagok kedvező mechanikai tulajdonságaiknak, alacsony árúknak és biológiai inertségüknek köszönhetően olyan széles körben terjedtek el, hogy el sem képzelhető nélkülük egy mai modern társadalom. Sok esetben azonban biológiai inertségük, funkciójuk betöltése után hátrányt jelent. Ezért egyre nő az érdeklődés a megújuló, nyersanyagforráson alapuló, természetes, olcsó polimerek, illetve az ezekből készíthető biológiailag lebomló műanyagok iránt.

A legnagyobb mennyiségben felhasznált természetes alapú biológiailag lebomló polimer a cellulóz és a keményítő, melyek műanyagipari jelentősége mind töltőanyagként mind pedig kémiaiilag módosított formában egyre nő. Sajnos mindkettő, számos előnye mellett, hátrányos tulajdonságokkal is rendelkezik, amelyek határt szabnak széles körű elterjedésüknek a műanyagiparban. Tulajdonságaik nem függetlenek eredetüktől, jelentős mennyiségű vizet tudnak felvenni, ezzel változtatva méretüket, illetve a hőmérsékletre is érzékenyek. Ezen felül talán legnagyobb hátrányuk a D-glükóz egységekből álló merev főláncok, amelyeket a sok hidroxil-csoport jelenlétének köszönhetően számos H-híd kapcsol össze még tovább merevítve a szerkezetet és így komoly feldolgozhatósági nehézségeket vonva maga után. Kémiai módosítás nélkül önmagukban ezek az anyagok nem dolgozhatók fel hagyományos műanyag-feldolgozó gépeken. A tulajdonságok és a feldolgozhatóság származékképzéssel, illetve lágyítással javítható, de ennek következtében biodegradálhatóságuk romlik. A legnagyobb mennyiségben gyártott cellulózzsármazék a cellulóz-acetát, amelyet akkor fedeztek fel, amikor a celluloid helyettesítése céljából hasonló tulajdonságú, de éghetetlen anyagokat próbáltak kifejleszteni. A cellulóz-acetát feldolgozhatósága sem tökéletes, ami magas üvegesedési hőmérsékletével és nagy ömledék-viszkozitásával magyarázható, ezért minden esetben lágyítani kell. Szokványos lágyítói azonban gyakran kimigrálnak a termékből, veszélyeztetve ezzel a környezetet és az emberi egészséget, illetve rontva a termék tulajdonságait. A migráció belső, más néven reaktív lágyítással, azaz a lágyítószer és a cellulóz-acetát közötti kémiai kötés létesítésével elkerülhető.

A MTA AKI Alkalmazott Polimer Fizikai-Kémiai Osztály és a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában közösen egy ilyen belsőleg lágyított, könnyen feldolgozható, biológiailag lebomló cellulóz-acetát alapú műanyag előállításával foglalko-

zunk. A lágyítók közül az  $\epsilon$ -kaprolaktont választottuk, mert ez biológiailag inert, lebomló alifás észter, és így a termék megtarthatja biodegradálódó jellegét is. Munkánk célja különböző szubsztitúciós fokú, módosított cellulóz-acetát ojtása, és a keletkezett kopolimer jellemzése volt.

A magasabb szubsztitúciós fokú (2.1) cellulóz-acetáton történt vizsgálataink alapján megállapítottuk, hogy az ojtási fok nő a reakcióidő és a reakcióhőmérséklet növelésével. Az ojtás hatékonyságát jól tudtuk jellemezni az extrahált minták IR vizsgálatával, a kaprolakton alifás  $-\text{CH}_2$  csoportjainak és az acetyl csoporton lévő  $-\text{CH}_3$  csoportok relatív intenzitásával. A polikaprolakton homopolimer mennyisége viszonylag alacsony a reakció végén, illetve az ojtási hatékonyság is jó. A magasabb reakcióhőmérséklet és hosszabb reakcióidő kedvez az ojtásnak, azonban ilyen körülmények mellett már a degradáció is jelentős. Szerkezetvizsgálattal meg tudtuk határozni az ojtott lánc átlagos hosszát, ami ebben az esetben 3 egység volt.

Különböző szubsztitúciós fokú cellulóz-acetát minták vizsgálatával megállapítottuk, hogy az ojtás lassabban játszódik le, mint a homopolimerizáció az általunk vizsgált körülmények között. Várakozásainkkal ellentétben kisebb szubsztitúciós fokú, azaz több hidroxil-csoportot tartalmazó polimer használata nem segíti elő az ojtást, sőt az ellenkezője történt, a homopolimerizáció jelentősebb volt, mint nagyobb szubsztitúciós fok esetén, ojtás csak magas hőmérsékleten és hosszabb reakcióidő mellett történt. Az ojtott oldalláncok hosszát az erélyesebb reakciókörülményekkel növelni tudtuk, azonban nem sikerült azt a láncosszót elérni, ami oldatban történő polimerizáció során megvalósítható. A kiindulási polimer szubsztitúciós foka csak kis mértékben nő a reakció során, ami szintén azt igazolja, hogy a homopolimerizáció a gyorsabb folyamat. Ezt figyelembe véve, a cellulóz-acetátot előpolimerizált kaprolakton oligomerekkel módosítottuk, hogy ezzel is gyorsítsuk az ojtást. Az előpolimerizált oligomereket különböző reakcióidő mellett ön-oktoát katalizátor jelenlétében állítottuk elő. Két különböző átlagos molekulatömegű terméket választottunk ki és ezekkel módosítottuk a cellulóz-acetátot. Az eredményekből arra következtettünk, hogy a polikaprolakton és a cellulóz-acetát összeférhetősége korlátozott.

Kezdetben elsősorban az ojtás hatékonyságát és a kopolimer kémiai szerkezetét jellemeztük. A várakozásnak megfelelően megfigyeltük, hogy az ojtás jelentősen megváltoztatja a tulajdonságokat. A kutatás későbbi szakaszában a szerkezet-tulajdonság összefüggéseket próbáltuk meghatározni. A cellulóz-acetát üvegesedési hőmérséklete elég magas, és a láncok mozgékonyága nagymértékben függ a hidrogénhidak számától, ami a szubsztitúciós fok csökkenésével növekszik. Az irodalmi adatok elég széles

tartományt (150 és 250 °C között) adnak meg a cellulóz-acetát üvegesedési hőmérsékletére. Ez az érték több tényezőtől függ, pl. szubsztitúciós fok, mérési módszer, mérési körülmények, víztartalom, stb. A relaxációs átmenetek száma és csoportokhoz vagy molekularészekhez történő hozzárendelése nagyon ellentmondásos és zavaros az irodalomban. Dinamikus mechanikai spektroszkópiái (DMTA) vizsgálatok alapján 3 de akár 5 átmenetet is megfigyeltek a cellulóz-acetát alapú kopolimereknek spektrumában. Ezek az átmenetek az üvegesedési hőmérséklethez, azaz a szegmensmozgás beindulásához köthetők, illetve a szegmensnél kisebb szerkezeti egységekhez, az ismétlődési egység, azaz a glükóz gyűrű mozgásához, esetleg a víz jelenlétéhez. Néhány átmenetet a főláncra ojtott oldalláncok mozgásával is magyaráznak. Saját eredményeinkben nekünk is sikerült átmeneteket megfigyelni, de azonosításuk során nem jutottunk minden esetben az irodalommal azonos következtetésre. Ezért munkánknak ebben a fázisában részletes vizsgálatnak vetettük alá a cellulóz-acetátot, illetve egyéb természetes alapú polimereket, és segítségükkel csoportokat rendeltünk a megfigyelt átmenetekhez, a külső és belső lágyítást a szerkezet és a mechanikai tulajdonságok alapján elkülönítettük egymástól.

Az ojtott kopolimer termikus tulajdonságainak és szerkezetének jellemzésére leggyakrabban használt módszerek a differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) és a DMTA spektroszkópia. Méréseink során elkészítettük az összes minta DMTA és DSC felvételét. A célunk az volt, hogy a főlánc relaxációs átmeneteinek számát, illetve helyzetét a hőmérséklet függvényében azonosítsuk, majd szerkezeti egységek mozgásához rendeljük ezeket. Az ojtott cellulóz-acetát spektrumát összehasonlítottuk más természetes eredetű módosított polimerekével, és így sikerült általános érvényű megállapításokat tennünk. A DSC mérések alapján néhány kutatónak sikerült a kopolimerek üvegesedési hőmérsékletét és a kikristályosodott ojtott alifás poliészter oldallánc olvadáspontját meghatározni. Saját eredményeinkkel ezeket a feltételezéseket nem tudtuk igazolni. A DSC nem bizonyult alkalmas módszernek az üvegesedés meghatározására, illetve a poliészter oldallánc jelenlétét sem tudtuk igazolni ezzel a módszerrel. Ezt azzal tudtuk magyarázni, hogy csak rövidebb oldalláncot sikerült a főláncra ojtani, ami még nem tud kristályosodni. Az is lehetséges, hogy akik ezzel a módszerrel követték nyomon az ojtást, azok nem tisztították meg a mintát a homopolimertől.

Az eddig elért eredményeinkből sok fontos következtetésre jutottunk, amelyek hasznosak lehetnek és elősegíthetik a cellulóz-acetát módosításával, illetve egy biológiailag lebomló polimer előállításával kapcsolatos további munkát. Néhány megválaszolatlan kérdés még maradt, melyek

megoldása még további kísérleteket igényel. A kutatómunkát tovább folytatjuk, és reméljük, hogy sikerül feloldani a még létező ellentmondásokat is.

## **2. Felhasznált anyagok és kísérleti módszerek**

Kísérleteimben a Daicel Chemical Industries Ltd. által gyártott 1.7-es és 2.1-es szubsztitúciós fokú cellulóz-acetátot lágyítottam  $\epsilon$ -kaprolaktonnal, katalizátor jelenlétében. A reakciókat Brabender W 50 EH típusú belső keverőben végeztem 5 különböző hőmérsékleten (120, 160, 180, 200, 220 °C), és több reakcióidővel (5, 10, 20, 30, 45 perc), 45 tömeg % lágyító-tartalommal.

A mechanikai jellemzőket Instron 5566 univerzális mechanikai mérőberendezésen, 60 mm befogási hosszal 0,5 mm/perc, illetve 5 mm/perc keresztfej-sebességgel határoztuk meg. Az üvegesedési hőmérsékletet és egyéb relaxációs átmeneteket dinamikus mechanikus spektroszkópiával határoztam meg 1 Hz-en, 2 °C/perc fűtési sebességgel, -100 és 200 °C hőmérséklettartományban. Az IR méréseket, melyekkel az ojtás hatékonyságát tudtam jellemezni, 10-20  $\mu\text{m}$  vastag filmekben végeztem. A spektrumokat a Mattson Instruments Inc. Galaxy 3020 FTIR spektrométerén készítettem 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban, 4  $\text{cm}^{-1}$  felbontással. A reakció során, melléktermékként keletkező polikaprolakton homopolimer jelenlétét differenciális pásztázó kalorimetriával Perkin Elmer Diamond készülékkel - 80 és 150°C között 10°C/perc fűtési sebességgel, illetve széles szögű röntgenszórással (WAXS) Phillips PW 1830/PW 1050 típusú difraktométerrel, 4-35 2 $\theta$  mérési tartományban sikerült igazolni. A kopolimer molekulatömegének változását Waters 201 gélpermeációs kromatográffal (GPC), 5 UltraStyragel oszlopon követtem nyomon tetrahidofuránban, polisztirol kalibráció segítségével, míg a homopolimer molekulatömegét MALDI-TOF méréssel egy Bruker BIFLEX III típusú tömegspektrométer segítségével határoztam meg. Az ojtott lánc hosszát illetve helyzetét mágneses magrezonanciával ( $^1\text{H}$  NMR) határoztam meg 40 °C-on deuterált dimetil-szulfoxid oldószerben. A méréseket Varian Unity INOVA 400 MHz-es készüléken végeztük. A termékek degradációjára a sárgasági index meghatározásából következtettem, amit Hunterlab Colorquest 45/0 készüléken mértem préselt lapon.

### 3. Új tudományos eredmények

1. Megállapítottuk, hogy reaktív feldolgozással sikerült a cellulóz-acetátra polikaprolaktont ojtani, ami a polimer belső lágyítását eredményezte. Alacsony reakcióhőmérsékleten és rövid reakcióidő esetén a homopolimerizáció gyorsabb, mint az ojtás. Az utóbbi reakció magasabb hőmérsékleten és hosszabb idő alatt játszódik le, azonban ilyen körülmények mellett már a degradáció is jelentős.
2. Elsőként állapítottuk meg, hogy a várakozásokkal ellentétben a nagyobb szubsztitúciós fokú cellulóz-acetátra történő ojtás gyorsabb, mint az alacsonyabb szubsztitúciós fokú, több szabad -OH csoportot tartalmazóra. Ennek lehetséges oka a hidroxilcsoportok között kialakuló nagyszámú hidrogénhid, ami hátráltatja az ojtási reakciót.
3. Kaprolakton oligomereket állítottunk elő és ojtottuk 1.7-es szubsztitúciós fokú cellulóz-acetátra. Azt tapasztaltuk, hogy a viszonylag kevés számú, de hosszabb ojtott lánc jelentősen befolyásolja a tulajdonságokat, de a homopolimerizáció és az ojtás arányát és kinetikáját nem.
4. NMR spektroszkópiával megállapítottuk, hogy az ojtott kopolimer szubsztitúciós foka nem nő jelentősen az ojtás alatt. Viszonylag kis számú kaprolakton kapcsolódik a CA lánchoz, és a reakcióhőmérséklettel és idővel a láncok hossza növekszik, de nem érik el azt a lánchosszt, amit oldatban végzett reakciónál megfigyeltek. Az ojtás elsősorban a 2. és a 6. C atomon lévő szabad hidroxil-csoportra történik.
5. Új módszert fejlesztettünk ki az ojtás hatékonyságának jellemzésére. Öntött filmekben infravörös spektroszkópiával a CH<sub>2</sub> és CH<sub>3</sub> csoportok relatív intenzitását határoztuk meg, ami jól jellemezte az ojtott láncok mennyiségét, illetve jó egyezést mutatott más módszerekkel (NMR, extrakció) meghatározott mennyiségekkel.
6. A cellulóz-acetát és más hasonló szerkezetű természetes alapú polimer DMTA spektrumán jelentkező  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -átmeneteket csoportokhoz illetve molekularészekhez rendeltük. Az  $\alpha$ -átmenet az üvegesedési hőmérsékletnek, azaz a szegmensmozgás beindulásának tulajdonítható, a  $\beta$ -átmenet a kisebb szerkezeti egységek esetleg az ismétlődési egység mozgásához köthető, míg a  $\gamma$ -átmenet a hidroxil-csoportok je-

lenlétével magyarázható. DMTA és DSC vizsgálatokkal nem sikerült megfigyelni és azonosítani az ojtott láncokhoz rendelhető átmenetet.

7. A lágyítás jelentősen csökkenti a merevséget és a szilárdságot. A külső és belső lágyítás hatását el tudtuk különíteni, és megállapítottuk, hogy a belső lágyítás hatékonyabb.
8. Megállapítottuk, hogy a polikaprolakton homopolimer nem elegyedik a cellulóz-acetáttal, homogenizálás után a termék felszínére vándorol és ott kikristályosodik. Ez a polikaprolakton könnyen eltávolítható a felszínről, ami nem előnyös a további alkalmazás szempontjából.

#### **4. Irodalomjegyzék**

##### 4.1. A tézis alapjául szolgáló közlemények

1. Klébert Sz., Pukánszky B.: Műanyag hulladékok újrahaznosítási lehetőségei és a biológiailag lebomló műanyagok, *Műanyag- és gumipari Évkönyv* **2**, 35-39, (2004)
2. Vidéki, B., Klébert, Sz., Pukánszky, B., Grafting of caprolacton to cellulose acetate by reactive processing, *Eur. Polym. J.* **41**, 1699-1707 (2005)
3. Vidéki, B., Klébert, Sz., Pukánszky, B., External and Internal Plasticization of Cellulose Acetate with Caprolactone: Structure and Properties, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. B.* **45**, 873-883 (2007)
4. Klébert Sz., Pukánszky B.: Cellulóz-acetát külső és belső lágyítása  $\epsilon$ -kaprolaktonnal – szerkezet és tulajdonság összefüggések, *Műanyag és Gumi*, **44**, 52-56, (2007)
5. Számel, Gy., Klébert, Sz., Sajó, I., Pukánszky B., Thermal Analysis of Cellulose Acetate Modified with Caprolactone, accepted in *J. Therm. Anal. Calorim.*
6. Számel, Gy., Klébert, Sz., Domján, A., Pukánszky, B., Molecular Structure and Properties of Cellulose Acetate Chemically Modified with Caprolactone, accepted in *Eur. Polym. J.*



7. Klébert, Sz., Nagy L., Domján, A., Pukánszky, B., Modification of Cellulose Acetate with Oligomeric Polycaprolactone by Reactive Processing: Efficiency, Compatibility, Properties, before submission
  
- 4.2. Egyéb közlemények
  1. Urbánszki, K., Csiszár, E., Szakács, Gy., Klébert, Sz., Enzimes pamutelőkészítés: Celluláz, pektináz és xilanáz enzimek hatása irtelenített pamutszövet tulajdonságaira, *Magyar Textiltechnika*, **LIII**, 43-46, (2001)
  2. Klébert Sz., Juhász P., Szulmanné Binet M., Belina K., PET hulladék módosítási lehetőségeinek tanulmányozása, *Műanyag és Gumi*, **38**, 182-185, (2001)
  
- 4.3. Előadások, poszterek
  1. Klébert, Sz., Belina, K.: PET hulladék módosítási lehetőségeinek tanulmányozása, *Műanyag kollokvium*'99, Lillafüred, 1999 október 7-8.
  2. Klébert, Sz., Csiszár, E.: A cellulóz, mint lehetséges nyersanyagforrás a biológiailag lebontható polimerek előállításában, *MTA Műanyag Munkabizottság és a Debreceni Akadémiai Bizottság Polimer Munka-bizottsága együttes ülése*, Debrecen, 2000. november 9.
  3. Klébert, Sz., Vidéki, B., Pukánszky, B.: Internal plastification of cellulose acetate for improved processability, *11<sup>th</sup> Rolduc Polymer Meeting*, May 5-8 2002, Kerkrade, The Netherlands (poszter)
  4. Klébert, Sz., Vidéki, B., Pukánszky, B.: Internal plastification of cellulose acetate to produce biodegradable polymer, *MODEST 2002 Conference*, 30 June – 4 July 2002 Budapest, Hungary (poszter)
  5. Klébert, Sz., Vidéki, B., Pukánszky, B.: Módosított cellulóz-acetát, mint potenciális biológiailag lebomló műanyag, *Kutatóközponti Tudományos Napok*, 2003. május 28-29.
  6. Klébert, Sz., Vidéki, B., Pukánszky, B.: Módosított cellulóz-acetát, mint potenciális biológiailag lebomló műanyag, *BME Vegyészmérnöki kar Doktoráns konferencia*, 2003. november 26.

7. Bagdi, K., Müller, P., Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Lágyított keményítő és kompozitjainak szerkezete és tulajdonságai, *MTA Anyagtudományi és Technológiai Komplex Bizottsága, MTA Műanyag, valamint Természetes Polimerek Munkabizottságai, DAB Polimer Munkabizottsága, együttes tudományos ülése*, Debrecen, 2004. április 6.
8. Bagdi, K., Müller, P., Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Termoplasztikus keményítő és kompozitjainak tulajdonságai és szerkezetük vizsgálata, *MTA KK AKI, Kutatóközponti Tudományos Napok*, 2004. június 2-3.
9. Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Plasticization of cellulose and its derivatives to produce biodegradable plastic, *5th International Symposium on "Materials made from Renewable Resources"*, *naro.tech 2005*, Messe Erfurt, Germany, 1st – 2nd September 2005. (poszter)
10. Müller, P., Bagdi, K., Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Properties and structure of thermoplastic starch and its composites, *5th International Symposium on "Materials made from Renewable Resources"*, *naro.tech 2005*, Messe Erfurt, Germany, 1st – 2nd September 2005. (poszter)
11. Klébert, Sz., Dányádi, L., Szabó, Z., Nagy, G., Pukánszky, B.: Interfacial interactions in polypropylene/wood flour composites, *5th International Symposium on "Materials made from Renewable Resources"*, *naro.tech 2005*, Messe Erfurt, Germany, 1st – 2nd September 2005.
12. Pukánszky, B., Klébert, Sz.: Természetes alapú és/vagy biológiailag lebomló polimerek – jelenlegi helyzet és lehetséges alkalmazások, *Műszaki Kémiai Napok 2006*, Veszprém, 2006. április 25-27.
13. Klébert, Sz., Dányádi, L., Renner, K., Móczó, J., Pukánszky, B.: *Wood flour reinforced PP composites*, *International Scientific Advisory Board, MTA KK AKI*, Budapest, 2006. június 7-8.
14. Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Structure and properties of internally plasticized cellulose acetate, *1<sup>st</sup> European Chemistry Congress*, 27-31 August 2006. Budapest, Hungary
15. Klébert, Sz., Pukánszky, B.: Reakciókörülmények hatása a lágyított cellulóz-acetát tulajdonságaira, *MTA Műanyag és Természetes Polimerek Munkabizottság együttes ülése*, Budapest, 2007. április 12.