

Szuperabszorbens gélek előállítása cellulózszármazékokból

Fekete Tamás^{1,2}, Borsa Judit^{2,3}, Takács Erzsébet^{1,3}, Wojnárovits László¹

¹MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Sugárkémiai Laboratórium

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

³Óbudai Egyetem, Rejtő Sándor Könyvűipari és Környezetmérnöki Kar

Bevezetés

A szuperabszorbens gélek tömegük sokszorosának megfelelő mennyiségű vizet felvenni képes polimer rendszerek. Napjainkban elsősorban a szintetikus polimer (akrilát, poliészter, poliuretán) alapú szuperabszorbensek terjedtek el a kereskedelmi forgalomban, azonban egyre inkább előtérbe kerül a különböző megújuló nyersanyagok alkalmazása, mint például a cellulóz, a keményítő és a kitozán. A cellulóz, mint a legnagyobb mennyiségben megújuló, olcsón rendelkezésre álló nyersanyag, jelentősége kiemelkedik. Mind a cellulóz, mind különböző származékai esetében fizikai és kémiai térháló egyaránt könnyen kialakítható [1]. A cellulóz oldatba vitele különleges oldószerek alkalmazását igényli, ezért elsősorban különböző vízóldható (alkil, hidroxialkyl és karboximetil szubsztitúciós csoportokat tartalmazó) származékai vannak az érdeklődés központjában.

Kutatásunk során négy különböző cellulózszármazék felhasználásával állítunk elő géleket különböző térhálósítási módszerekkel. Jelen cikkben a nagyenergiájú sugárzással iniciált szabadgyökös térhálósítás terén elért eredményeinket ismertetjük. A módszer különlegessége, hogy a kémiai térháló keresztkötés kialakítására képes térhálósító szer adagolása nélkül is létrehozható [2]. Polimerek esetében a nagyenergiájú sugárzás hatására képződő makrogyökök reakciója hozza létre a térhálót. Vizes oldatokban a makrogyökök többsége nem a sugárzás és a makromolekula kölcsönhatása során jön létre, hanem víz radiolízise során képződő, rövid élettartamú köztitermékek (hidroxilgyök, hidrogén atom és hidratált elektron) reagálnak a polimerláncal, létrehozva a makrogyököket. Az így kialakult gyökök ezt követően rekombinálódva létrehozzák a keresztkötéseket a polimerláncok közt. Fontos emellett kiemelni, hogy a keresztkötések kialakulásával párhuzamosan lánccdegradáció is lejártszódik

a sugárzás hatására, amely korlátozza az elérhető térhálósűrűséget [3]. A munka során összehasonlítottuk a különböző származékok viselkedését, illetve kiemelten foglalkoztunk az előállítási paraméterek géltulajdonságokra gyakorolt hatásával.

Kísérleti anyagok és körülmények

A gélképzés paraméterei

A kutatás során négy, a kereskedelemben (Sigma Aldrich) kapható cellulózszármazékot használtunk, melyek móltömege (Mw) és szubsztitúciós foka (Ds) is eltérő volt. A gélképzéshez a származékok 4 – 40 tömegszázalékos (m/m%) vizes oldatait állítottuk elő. A származékpor adagolása után a viszkózus, pasztaszerű oldatokat 24 órát pihentettük a homogenizálódáshoz, majd gamma-sugárzással (Co₆₀ sugárforrás, 9 kGy/h dózisteljesítmény) térhálósítottuk őket, az elnyelt dózist 1 – 200 kGy között változtatva. A géleket 60 °C-on tömegállandóságig szárítottuk a víztartalom eltávolítására.

1. táblázat A felhasznált cellulózszármazékok tulajdonságai

Származék	CMC	MC	HEC	HPC
Molekulatömeg (g/mol)	700000	88000	720000	1000000
Szubsztitúciós fok	0,9	1,5-1,9	2,5	3,4-4,4

A gélek jellemzése

Az előállított géleket két tulajdonsággal jellemeztük: a gélesedési aránnyal és a duzzadási fokkal. Ezeket a jellemzőket nemcsak desztillált vízben, hanem – a várható felhasználás körülményeinek modellezésére – különböző ionerősségű közegben is mértük. A gélesedési arány (GF) megadja, hogy a polimer oldat mekkora része hozott létre megfelelő térhálót, amely már oldószembe helyezve nem oldódik ki.

Meghatározásához az ismert tömegű száraz géleket (m_0) desztillált vízbe helyeztük 48 órára (1000:1 folyadékarány), a vizet kétszer cseréltük. Ezt követően a mintákat kiemeltük, majd tömegállandóságig szárítottuk (m_1). A gélesedési arány (%) így a mért tömegekből az alábbi:

$$GF (\%) = m_1 / m_0 \times 100$$

A duzzadási fok (Q) a minta vízfelvevő képességét jellemzi: az egységnyi tömegű gél által felvett víz mennyiségét adja meg. A vízfelvétel vizsgálatához a kioldható rész (szol) eltávolítása után (lásd. fent) a száraz géleket (m_{sz}) újra vízbe merítjük, majd 24 óra után (ekkorra már beáll az egyensúly) a nedves gél tömegéből (m_n) a duzzadási fok kiszámítható:

$$Q (g_{viz} / g_{gél}) = (m_n - m_{sz}) / m_{sz}$$

Az ionerősség hatásának vizsgálatára a gélek vízfelvételét 0 – 0,2 mol/dm³ vizes NaCl oldatokban is meghatároztuk. A gyakorlati felhasználás modellezésére emellett nagy ionerősségű Ringer-oldatban (sókeverékek izotóniás oldata: 8,60 g/l NaCl, 0,30 g/l KCl, 0,33 g/l CaCl₂ x 2H₂O) is elvégeztük a méréseket. Referenciaként három kereskedelmi forgalomban kapható, akrilát alapú szuperabszorbenst használtunk (Stockosorb talajjavító [gyártója az Evonik Industries], Hidrozselé [forgalmazza a Decoration

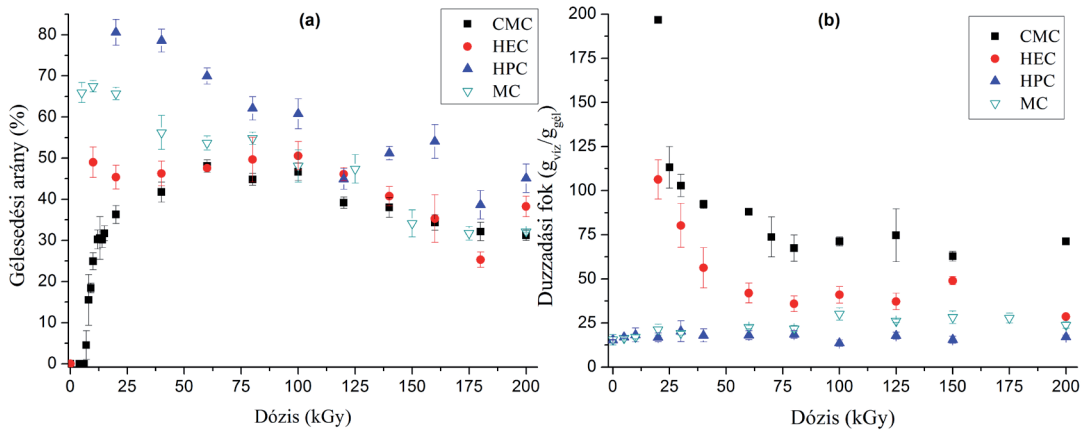
Design Kft.] és Art Deco Hydropearl [forgalmazza a QX-IMPEX Kft.]).

Eredmények és értékelésük

Dózis hatása a géltulajdonosságokra

Az elnyelt sugárdózis jelentősen befolyásolta a gélesedés mértékét (1.a ábra). A megfelelő térháló kialakulása csak egy kritikus dózis felett játszódott le. A dózis növelésével a gélesedési arány javult, míg a vízfelvétel csökkent (1.b ábra) – ez utóbbi a növekvő térhálósűrűséghez köthető, amely gátolja a láncok eltávolodását a duzzadás során. Nagyobb dózisoknál (CMC és HEC esetében 60 kGy, HPC és MC géleknél 20 kGy felett) azonban már a degradációs folyamatok is előtérbe kerültek, amely a gélesedési arány romlásához, illetve a vízfelvétel kismértékű növekedéséhez vezetett. A HEC gélek esetében adott gélesedési arány elérése kisebb dózist igényelt a CMC gélekhez képest. A HPC és MC gélek mutatták a legnagyobb mértékű gélesedést (65 – 80 % gélesedési arány), ez azonban jóval alacsonyabb vízfelvétellel (20 – 25 g_{viz}/g_{gél}) is járt.

A származékok közti különbségek elsősorban az eltérő funkciós csoportokhoz, szubsztitúciós fokhoz és molekulatömeghez köthetők. Jól megmutatkozik ez a MC gélek esetében, amelyknél nagyon nagymértékű gélesedés figyelhető meg annak ellenére, hogy a felhasznált polimer molekulatömege közel egy nagyságrenddel alacsonyabb, mint a töb-



1. ábra A sugárdózis hatása a gélesedési arányra (a) és a duzzadási fokra (b) különböző cellulózszármazékok esetében (20 m/m% oldat)

bi származéké. A jelentős eltérés ahhoz köthető, hogy a cellulóz szubsztituense csak ebben az esetben nem tartalmaz hidroxil- vagy karboxilcsoportot, ami a vízdoldhatóságot is jelentősen rontja. Összehasonlításképpen egy közel azonos molekulatömegű és szubsztitúciós fokú CMC ($M_w = 100\,000$ g/mol, $D_s = 1,0$) nem mutatott megfelelő gélesedési hajlamot a teljes oldatkonzentráció- és dózistartományban.

Származékkonzentráció hatása a géltulajdonságokra

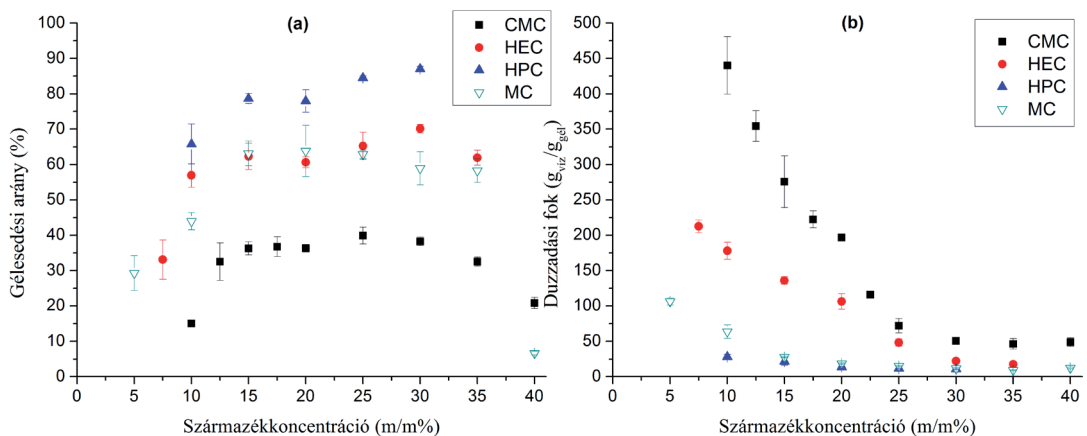
A gélképző származék koncentrációja szintén jelentős tényezőnek bizonyult (2. ábra). Mivel a keresztkötések a makrogökök rekombinációjával jönnek létre, ezért lényeges szempont a láncok megfelelő mozgékonyasága és távolsága. Ezen követelmények fontossága jól megfigyelhető a gélesedési arány változásán (2.a ábra). Kis oldatkonzentrációk esetében (4-15 m/m%) a nagy lánc-távolság kismértékű térhálóodáshoz vezetett, amely a víztartalom csökkenésével egyre javult. Nagy oldatkonzentrációk esetében (30 m/m% felett) viszont újra romlott a gélesedési arány, mivel a kis víztartalom a láncmozgékonyaság jelentős romlását eredményezte.

A gélek vízfelvétele ezzel szemben a teljes tartományban csökkent az oldatkonzentrációval, ami a csökkenő lánc-távolsággal magyarázható (2.b ábra). Ez különösen fontos, mivel nagy származékkoncent-

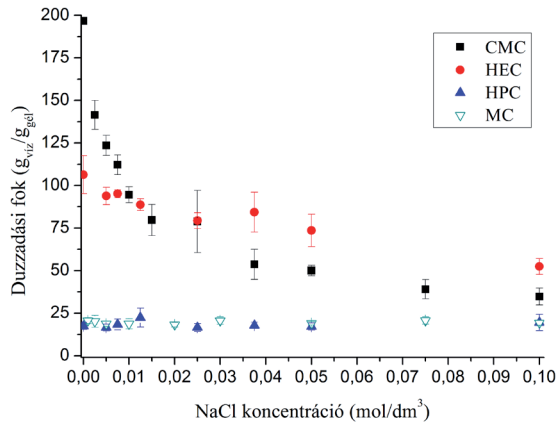
ráció esetén mindkét tulajdonság romlik, ezért e tartományt célszerű elkerülni a gélképzés során. Gyakorlati oldalról további jelentős szempont, hogy az oldatkonzentráció csökkenésével a minták formázása könnyebb a kisebb viszkozitás miatt, illetve a homogénizálódás is gyorsabban végbemegy.

Ionerősség hatása a vízfelvétele

A fentiekben a gélek duzzadási fokát desztillált vízben határoztuk meg, azonban az oldat különböző jellemzői (pH, hőmérséklet, ionerősség, sótípus) is jelentős hatással vannak a vízfelvétele. Az alábbiakban az ionerősség (NaCl és Ringer oldat) hatását mutatjuk be a különböző származékoknál. Mivel a szuperabszorbensek a legtöbb felhasználási területen (talajjavító adalékok, sebfedő tapaszok, pelenkák stb.) nagy ionerősségű oldatokkal lépnek kapcsolatba, ezért ez a tényező kiemelt fontosságú. A CMC, mint polielektrolit nagyon érzékenynek bizonyult a NaCl oldat ionerősségére, ami a duzzadási fok drasztikus csökkenését idézte elő (3. ábra). Ennek oka, hogy a gél duzzadását két tényező határozza meg: a polimerláncon elhelyezkedő töltések taszítása és a Na^+ ellenionok által előidézett ozmózisnyomás a gél és az oldat között. Az oldat ionerősségének növelésével az ozmózisnyomás csökken. A CMC gélekkel szemben a HEC gélek jóval kisebb érzékenységet mutattak az ionerősségre, míg a HPC és MC gélek esetében nem volt mérhető változás a vízfelvételeben.



2. ábra A származékkonzentráció hatása a gélesedési arányra (a) és a duzzadási fokra (b) különböző cellulózsármazékok esetében (20 kGy dózis)

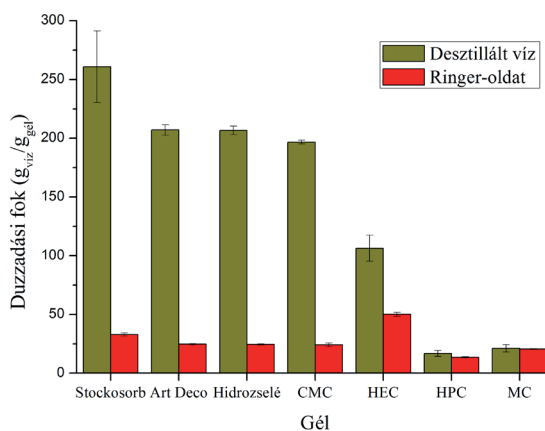


3. ábra A NaCl koncentráció hatása a duzzadási fokra különböző cellulózszármazékok esetén (20 w/w% oldat, 20 kGy)

Az ionerősséggel szemben mutatott érzékenység jelentőségét mutatja be a Ringer-oldattal végzett vizsgálat a 4. ábrán. Azonos előállítási körülmények között a CMC gélek kiemelkedő, a kereskedelmi forgalomban levő gélekhez hasonló vízfelvétele produkáltak desztillált vízben.

A Ringer-oldatban azonban a nagy sótartalom miatt a kevésbé érzékeny HEC gélek mutatták a legjobb jellemzőket. Sőt, a korábban lényegesen rosszabb tulajdonságokat mutató HPC és MC gélek vízfelvétele is összemérhetővé vált a CMC gé-

lekével (20 – 25 g_{viz}/g_{gel} duzzadási fok). A különböző gyártóktól származó, akrilát alapú gélek vízfelvétele nem mutatott nagy eltérést (desztillált vízben 200 – 250 g_{viz}/g_{gel}), emellett a CMC gélekhez hasonlóan érzékenyen reagáltak az ionerősség változására. Ennek köszönhetően nagy ionerősség esetén a sótartalomra nem, vagy kevésbé érzékeny származékokból készült gélek hasonló (HPC, MC), sőt, akár kedvezőbb (HEC) tulajdonságokat mutatnak, mint a kereskedelmi forgalomban levő szintetikus polimer (akrilát) alapú gélek.



4. ábra Különböző cellulózszármazék (20 m/m% oldat, 20 kGy) és akrilát gélek vízfelvétele desztillált vízben és Ringer-oldatban

Összefoglalás

Cellulózszármazékok vizes oldatából sikeresen állítottunk elő nagy vízfelvétellel bíró hidrogéleket. Az előállítási paraméterek jelentősen befolyásolták a géltulajdonságokat. Mivel a gélesedési arány jellemzően a vízfelvétel rovására nőtt, ezért fontos a két tulajdonság közötti megfelelő egyensúly megtalálása a dózis és oldatkoncentráció helyes megválasztásával.

A különböző cellulózszármazékok alkotta gélek tulajdonságai jelentősen eltértek. A CMC és HEC gélek vízfelvétele volt a legnagyobb, míg a HPC és MC gélek esetén kiemelkedő gélesedési arány volt elérhető. Fontos emellett kiemelni, hogy a polimer egyéb tulajdonságai (pl. molekulatömeg, szubsztitúciós fok) szintén befolyásolják a tulajdonságokat. A duzzasztó oldat minősége jelentősen befolyásolta a CMC gélek vízfelvételt, míg a HPC és MC gélek nem mutattak érzékenységet az ionerősségre. Desztillált vízben a CMC gélek vízfelvétele megközelítette a kereskedelemben levő szuperab-

szorbensekét, míg a tesztdatokban a HEC gélek bizonyultak a legjobbnak. Ebből látható, hogy a származéktípus és a géljellemzők megválasztásánál kiemelt szerepe van a választott felhasználási terület követelményeinek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönik az OTKA (NK 105802) támogatását.

Irodalomjegyzék

1. Chang, C., Zhang, L. (2011) Cellulose-based Hydrogels: Present status and application prospects. Carbohydrate Polymer 84, 40-53.
2. Fei B., Wach R.A., Mitomo H., Yoshii F., Kume T. (2000) Hydrogel of biodegradable cellulose derivatives. I. Radiation-induced crosslinking of CMC. Journal of Applied Polymer Science 78, 278-283.
3. Charlesby A. (1955), The degradation of cellulose by ionizing radiation. Journal of Polymer Science 15, 263-270.

Iránytű a grafikus kommunikációhoz!

Óbudai Egyetem

Rejtő Sándor Könnyűipari és Környezetmérnöki Kar
Médiatechnológiai és Könnyűipari Intézet

Képzéseink:

Könnyűipari mérnök (alapképzés, BSc.)

- Nyomtatott média-, csomagolástervezés és technológia szakirány

Könnyűipari mérnök (mesterképzés, MSc.)

- Nyomdaipari és médiatechnológus szakirány
- Csomagolástechnológus szakirány
- Papírfeldolgozó szakirány

Anyagtudományok és Technológiák doktori képzés (Ph.D.)

Mérnök továbbképzés

- Nyomtatott kommunikációs szakmérnök
- Csomagolástechnológus szakmérnök

Hogyan és mikor lehet jelentkezni?

- Az alapképzés minden tanévkezdéssel szeptemberben indul nappali és levelező szakon egyaránt.
A jelentkezési határidő: február 15. www.felvi.hu

- A mesterképzés keresztféléves és februárban indul.
A jelentkezési határidő: november 15. www.felvi.hu

- A doktori képzés félévenként indul, szeptemberben és februárban. www.atdi.uni-obuda.hu

- A szakmérnök képzések szeptemberben indulnak.
A képzési idő 3 szemeszter.

Jelentkezési határidő: június 30.
www.mti.rkk.uni-obuda.hu

Információ:

Dr. Horváth Csaba

e-mail: horvath.csaba@rkk.uni-obuda.hu

tel.: 06-1-666-5961

Mérnöki tudományok és kreativitás egy helyen!