



Kutasi Csaba

125 éves a viszkóz

A mesterséges selyemgyártás gondolata régóta foglalkoztatta az emberiséget. Főként a fizikusok és a vegyészek próbálkoztak szálanyagok létrehozásával. Döntően a selyemhernyó titkát próbálták megfejteni, a kínaiak az ókorban enyvszerű anyaggal kísérleteztek. Robert Hooke (1635–1703) angol polihisztor – a rugalmasságtanban alapvető fontosságú törvényt megalkotója – már 1666-ban megjövendölte a mesterséges szálelőállítás lehetőségét.

Joseph Wilson Swan (1828–1914) angol fizikus-kémikus az 1880-as évek elején próbált szálát előállítani, a fakéregben lévő rostok kémiai módosításával előállított anyagból. Swan ezzel az általa kifejlesztett izzólámpához kívánt a szénszállhoz hasonlót létrehozni, de hamar rájött a textilipari hasznosításra. 1885-ben a londoni International Inventions Exhibitionben ilyen termékeket be is mutatott, mégsem terjedt el.

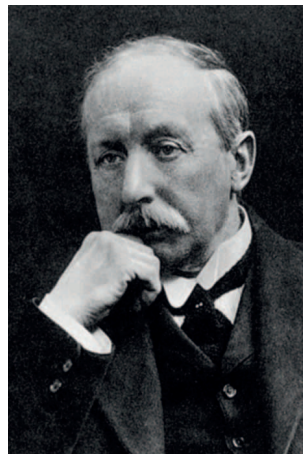
1884-ben – több kapcsolatos részeredmény összegzésével – Louis-Marie Hillaire Bernigaud de Chardonnet (1839–1924) francia mérnök dolgozta ki az ipari méretekre alkalmas mesterséges szálanyag előállítását. Az eljárás során pamut-linterből (az egrenálás után a gyapotmagon maradt kisméretű száldarabokból) salétromsav és kénsav elegyével észtereszített cellulóz-nitrátot éter-alkohol keverékével feloldották, az így nyert folyékony halmazállapotú anyag képezte a szálgyártás anyagát. A szálképző „rózsán” keresztül kisajtolt oldatból az oldószerkelet elpárologtatásával (száraz eljárás), vagy hideg vizes kicsapással (nedves eljárás) készítettek szálát. A rendkívül tűz- és robbanásveszélyes cellulóz-nitrát műselymet denitrálták (ammónium-szulfiddal hidrát-cellulózzá alakult). A műselyem gyártása a cellulóz-nitrát veszélyessége miatt idővel háttérbe szorult, amit a regenerált cellulóz, a viszkóz kifejlesztése is meggyorsított.

A viszkóz feltalálása és a szálgyártás kidolgozása

Valamivel több mint 125 éve, 1892-ben Charles Frederick Cross és Edward John Bevan (Clayton Beadle közreműködésével) szabadalmaztatta az ipari méretű viszkóz-előállítás technológiáját. Charles Frederick Cross brit vegyész volt, a londoni King's College-ben végzett, majd a zürichi műegyetemen tanult tovább. Ezután későbbi kutatótársával – Edward John Bevannel – a manchesteri Owens College-ben folytatta tanulmányait, cellulózkémiával és annak gyakorlati alkalmazásával foglalkozott.

Edward John Bevan szintén angol kémikus volt, a diploma megszerzése után a skót Alexander Cowan & Co. papírgyárban dolgozott, de többek között a Public Analyst Society szerkesztőjeként is tevékenykedett. Clayton Beadle papíripari szakemberként segítette hozzá a sikerhez a kémikusokat. A viszkóz nemcsak a regenerált cellulózalapú mesterséges selyem-, hanem a celofán- és szivacsgyártás alapanyaga lett. Charles Henry Stearn (1844–1919) nevéhez fűződik a szállhúzási technológia kifejlesztése, így vált a viszkóz textilipari szálanyagává.

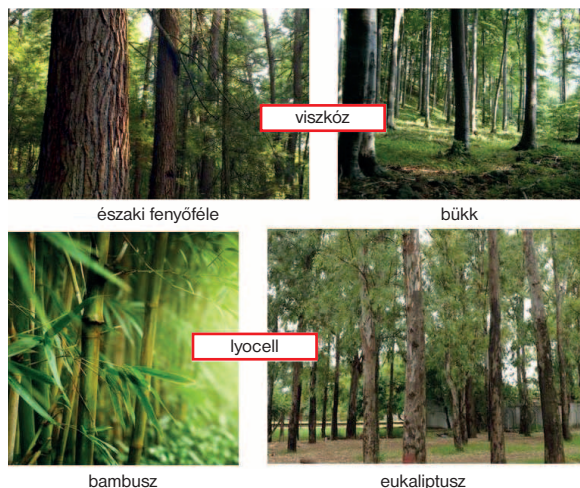
A viszkózgyártás alapanyaga hosszú ideig az északon honos lucfenyő (valamint erdei fenyő, ill. bükk és tölgy, esetleg nyírfa) volt, manapság korszerűbb változatait bambuszból, akár euka-



A viszkóz feltalálói. Balról: Charles Frederick Cross (1855–1935) és Edward John Bevan (1865–1921)

liptuszfa anyagából képezik. A faalapanyag mechanikai és vegyi feltárása a cellulózüzemben történik. A fában megtalálható hemicellulóz, pektin (a hemicellulóz és a pektin a sejtfa nem cellulóz jellegű poliszacharidja) és a lignin (szilárdságot növelő faanyag) eltávolítását általában kalcium-szulfitos kezeléssel és fehérítéssel végzik. Az így előkészített alapanyag lapok vagy tekercsek alakjában kerül a szálgyártó üzembe, és 86–89% cellulózt tartalmaz.

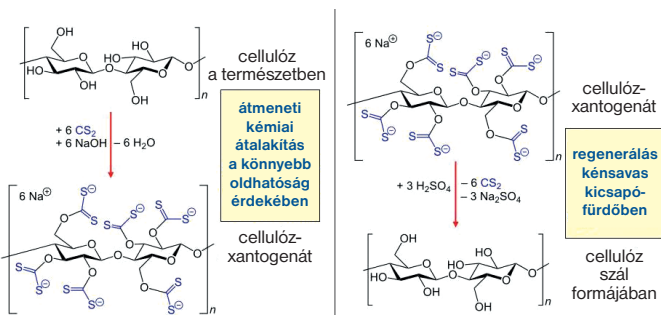
Mesterséges szálgyártáshoz cellulóznyerési lehetőségek





A szulfit-eljárással nyert cellulóztételeket keverés után nátrium-hidroxiddal telítik és kipréselik, kialakul a cellulóz-nátrium. Az így képződött anyag finomra aprítása és levegőn végzett érlelése után a szén-diszulfiddal (CS_2) végzett kezeléssel alakul ki a cellulóz-xantogenát, amely híg nátronlúgban feloldható. [A cellulóz-xantogenát ditioszénsavas (H_2COS_2) észter ($R-OCS_2H$), lúgban oldva a cellulóz morfológiai szerkezete megszüntethető, oldott változatának kicsapásával irányított alaktani képződmény alakítható ki.]

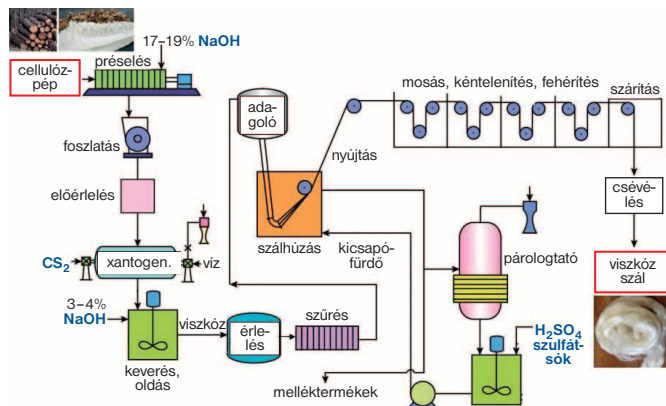
Közismert, hogy a cellulóz – mint szilárd anyag – közvetlenül csak nehezen alakítható folyékony halmazállapotúvá, ami a szálgyártáshoz alapvető fontosságú. Egyrészt nem olvasható (hőre nem lágyul, így ömlesztésre nincs mód), másrészt alapvető oldószere a réz-oxid-ammóniák [(réz-tetramin)-hidroxid], ami a réz-hidroxid vizes ammónium-hidroxidban történő reagálásával képzett komplex vegyület. [A J. P. Bemberg cég által gyártott, 1899-től továbbfejlesztett réz-oxid- (ill. Bemberg-) műselyem-képzés a réz-oxid-ammóniások oldáson alapul.] Ez az oldószer drága, alkalmazása nehézkes, ezért vált szükségessé a cellulóz átmeneti kémiai átalakítása (cellulóz-xantogenát képzése), amellyel egyszerűen oldható módosulat áll rendelkezésre.



A regenerált cellulózsál gyártásának kémiája

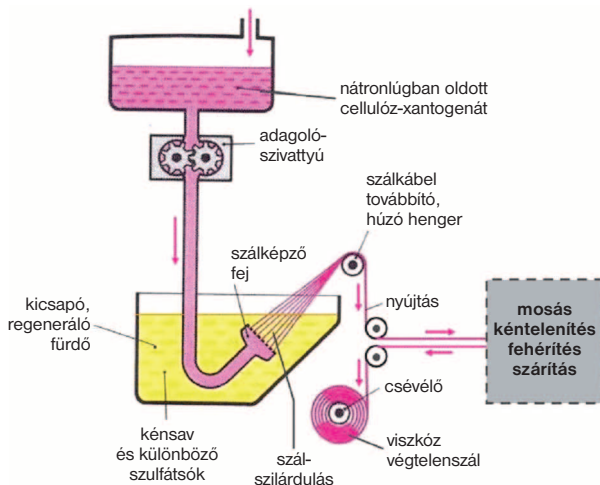
A narancssárga cellulóz-xantogenát nátronlúgos oldásával mézhez hasonló, viszkózus (sűrűn folyó) anyag keletkezik, innen ered az elnevezés. A feloldott xantogenátoldat viszkozitása az utóérlelés során először csökken, majd növekszik. A szálhúzáshoz a közepes viszkozitás optimális, mert a fokozottan viszkózus anyagból nem lehet nagy sebességgel szálát húzni, a túlzottan híg pedig alkalmatlan szálképzésre. A megfelelő sűrűségű légtelenített anyagot átpréselik a szálképzőfejen, amely a kénsavat és valamilyen szulfátot (nátrium, cink, magnézium, ammónium) tartalmazó kicsapófürdő felszíne alatt helyezkedik el. (A kénsav szerepe kettős: egyrészt a cellulóz-xantogenát gyors kicsapása, másrészt az észtercsoportok folyamatos hidrolízisének fenntartása.) A szálképző-„rózsa” nemesfém ötvözetekből (platina-arany, tantálfém) készül, mert a sav- és lúgállóság, jó megmunkálhatóság, megfelelő keménység és könnyű tisztíthatóság alapkövetelmény. (Kezdetben üvegből készült, a leendő nyílások helyére fémhuzal-darabokat helyeztek, amiket az üveg megszilárdulása után savval kioldottak.) A szálképző lemez apró nyílásain kisajtott képződmények koagulálva, hidrat-cellulóz szálak formájában, megszilárdulnak. Ezen az egyfűrdős eljárásán kívül kétfűrdős szálképzés is ismert, amelynél a cellulóz-xantogenát koagulátását és a ditioszénsavas észter hidrolízisét külön műveletben végzik (az így előállított szál a normál eljárással készütekhez képest rosszabb jellemzőkkel rendelkezik).

A szálképző fejből kilépő, megszilárdult szálkötegekből összefogással kábelt képeznek, amelyben két-három ezer szál van. Már a szálelőállítás alatt is nyújtást végeznek, részben a szubmik-



A viszkóz-előállítás és szálgyártás menete

roszkópos szerkezet rendezése, így a szál szilárdítása céljából. Semlegesítés (a savfelesleg közömbösítésére) és mosás, kéntelenítés (nátrium-szulfiddal vagy nátrium-szulfáttal), fehérítés (nátrium-hipoklorittal, hidrogén-peroxiddal, nátrium-klorittal; igény szerint optikai fehérítővel) és aviválás (a szálak bevonása lágyító, hajlékonyságot javító és elektrosztatikus feltöltődést csökkentő segédanyaggal), majd szárítás következik.



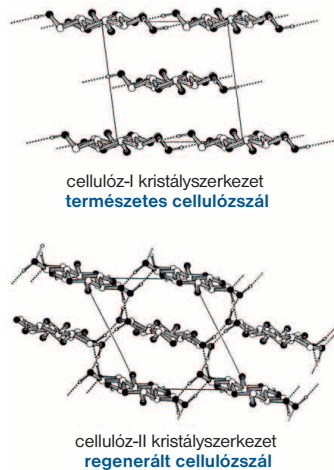
A nedves szálképzés elve

Amennyiben nem végtelen szálként (multifilament vagy filamentfonal) történik a felhasználás, konvertálással vágott szálát gyártanak, igény szerint pamut- vagy gyapjútípusú hosszúságban. A szálkeverékekben a gyapjú helyettesítésre használt viszkózszál terjedelmességét a végleges koagulálást megelőző nagyfokú nyújtással (göndörítéssel) érték el. A helytelenül „műrost”-nak nevezett vágott szálgyártási módszert 1908-ban szabadalmaztatták, nagyüzemileg 1916 óta alkalmazzák.

Tekintettel arra, hogy az optimális viszkozitás elérése érdekében a cellulóz-nátrium érlelése során – a részleges lebontódás miatt – csökken a cellulóz láncmolekulák polimerizációfoka, továbbá a regenerálódás pillanatában cellulóz-II kristályszerkezetű polimer keletkezik, a természetes cellulózsálaktól (cellulóz-I kristályszerkezet) eltérő szálanyag képződik. A nagyon stabil cellulóz-I kristályegységben (elemi cella) öt glükóz-anhidrid lánc helyezkedik el, amelyek a száltengellyel párhuzamosak. Ebből négy a cellai sarkain, egy pedig középen halad át. A röntgensugaras vizsgálatokkal már régebben megállapították, hogy a párhuzamos láncokat a hidroxilcsoportok közötti másodrendű kötéserők (hidrogénkötések) tartják össze. A cellulóz-II kristályszerkezet mo-



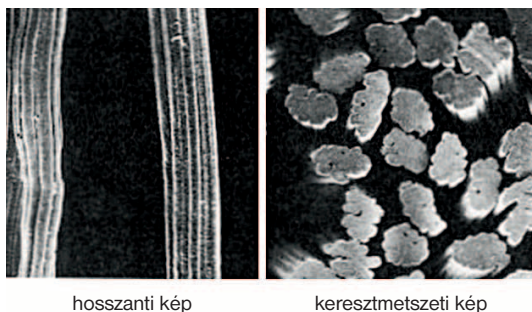
noklin (egyhajlású), benne a molekulák elmozdultak, 30°-kal kifordultak az adott síkból. Így átlósan új, rácsponthoz terhelhető – szintén hidrogénkötésekkel összetartott – síkok jellemzik a kristályegységet. A cellulóz-nátrium több kristálymódosulata ismert, a jellemző változat több szerkezeti vizet tartalmaz, így könnyíti a cellulóz-II keletkezését. Ugyanakkor a regenerált szál gyártása során létrejött cellulóz-nátrium az öblítés és szárítás után nem alakul át teljesen cellulóz-II változáttá. Kutatások megállapították, hogy amennyiben az öblítés vizes alkohollal történik, úgy meg növekszik a cellulóz-II kristályszerkezet képződésének mértéke.



A cellulóz kristályváltozatai

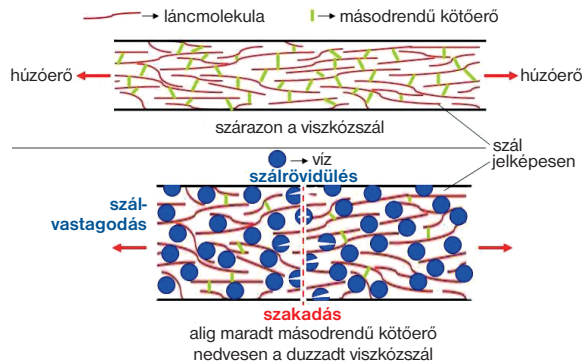
A normál eljárással előállított viszkózsálak főbb jellemzői

A szálképzés során a másodperc töredéke alatt megy végbe a kicsapódás (amit az adagolt sók ugyan valamennyire lassítanak), egyúttal a xantogénecsoportok helyett a cellulózra jellemző hidroxilcsoportok alakulnak ki (ezek közötti hidrogénkötések segítségével végbemegy a kristályosodás). A szilárdulás a leendő szál felületén kezdődik, így a belső részek még folyékony halmazállapotban vannak. A cső alakú, hálóként működő szálpaláston folyamatos a diffundálás (kifelé a nátrium-, befelé a hidrogénionok). Az így képződött kéregszerű külső réteg (köpeny) nagyobb keresztmetszetet alkot, mint a szál végleges vastagsága, ezért a teljes szilárdulás során bekövetkező keresztmetszeti zsugorodás következménye a jellegzetes csipkézettség és hosszirányú csikozottság.



A normál viszkózsál mikroszkópi képe

A viszkóz vízfelvétele, duzzadása nagyobb a pamuténál. A szál szubmikroszkópos szerkezetébe fokozottan behatoló víz a cellulóz láncmolekulákat annyira eltávolítja egymástól, hogy a közöttük fennállt másodrendű kötőerők lecsökkennek. Ez a körülmény és az eleve alacsonyabb polimerizációfok okozza nedves állapotban a száraz szilárdság akár felére való csökkenését.



A viszkózsál nedves szilárdságának csökkenése jelképesen

A kedvezőtlen nedves szilárdsági tulajdonság miatt a fogyasztói tájékoztatást célzó kezelési jelképsorban az első piktogramot (kád, teknő) két párhuzamos vonallal alá kell húzni. Ez a korlátozás nagyon kíméletes nedves kezelést jelöl (kisebb mechanikai terhelés a mosás során, lassú visszahűtés az öblítésnél, alacsony fordulatszámú centrifugálás) és nem utolsósorban a kézi mosást követő kézi facsarásos víztelenítés tilalmára hívja fel a figyelmet.



Példa kezelési jelképsorra viszkóztermék esetén

A szál belső felépítésével magyarázható a viszkózból készült termékek nagyobb nedves méretváltozása és gyenge gyűrődés-feloldódási képessége.

A normál eljárással gyártott viszkózsálak átlagos polimerizációfoka 250–300, azonban a kristályos térrészek rövidebbek, mint a természetes szálaké. Így a szál felépítő láncmolekulák több kristályos és amorf egységen haladnak át, ezért marad szilárd a kis polimerizációfokú változat (szemben pl. a pamutot felépítő cellulózzal, amely 200 körüli polimerizációfoknál szétesik porrá).

A normál viszkózsálak készíthetők üreges szálként is, amelyek a bennük levő levegő vagy szén-dioxid (utóbbi pl. a kicsapódó adagolt alkáli-karbonáttal) buborékok miatt kis látványos sűrűségűek.

A tompított fényű (mattított) szálak a szálképző oldatba kevert eltérő fénytörő képességű hozzáadékokkal [olajok, szerves pigmentek (főként titán-dioxid)] érhetők el.

Az animalizált viszkózsálakat gyapjúra alkalmas színezékekkel (savas, fémkomplex, krómpác stb.) lehet színezni a szálkeverékek esetén. Ezt néhány tömegszázalékban adagolt kazein fehérje hozzáadattal érik el. Az animalizálás egyes nitrogén-bázisok (pl. etilénimin) bevitelével, vagy aminoplasztos műgyantás kezeléssel oldható meg.

Különleges viszkózsálak

A különleges viszkózsálak (pl. nagy nedves modulusú, polinóz, kord) előállítása során a nagyobb száraz és nedves szilárdság el-



érése, a rendezettség fokozása, a polimerizációfok növelése érdekében módosított technológiát alkalmaznak. Ezek a – modálszálakat biztosító – módszerek több tényező és állapotjelző célirányos megváltoztatását foglalják magukban:

- nagyobb átlagos polimerizációfok elérése az előérlelésnél,
- a xantogenálási folyamatnál a reakció hatékonyságának növelése,
- a kicsapófürdőben kisebb sav-, és nagyobb sókoncentráció alkalmazása,
- a szászilárdulást biztosító fürdő hőmérsékletének emelése igény szerint,
- a szálképzés közbeni nyújtási hatások növelése.

Így a módosított viszkózszálak belső rendezettsége fokozottabb, nagyobb a száraz és nedves szakítóerejük (kisebb szakadási nyúlással párosulva), keresztmetszetük a szálképző nyúlással azonos (pl. kör alakú, a csipkézettség a kéregréteg hiányában elmarad).

A modálszálak (S. Tachikawa fejlesztette ki 1951-ben) csoportjába azok a viszkózszálak sorolhatók, amelyek legalább 22,5 cN/tex nedves fajlagos szakítóerővel és maximum 15% szakadási nyúlással rendelkeznek. Az idetartozó HWM (az angol High Wet Modulus kifejezésből) nagy nedves modulusú szálak alig duzzadnak, azonban lúgra érzékenyek. Előállításuk során kisebb koncentrációjú nátronlúggal állítják elő a cellulóz-nátriumot, elmarad az érlelés és nagyobb mértékű a szálképzés során alkalmazott nyújtás. A szintén modál szálfajtához sorolt polinózszálakat [(elnevezés a „polymère non synthétique” francia kifejezésből) értelem szerűen nem szintetikus, hanem natív polimer] nagyobb viszkozitású oldatból, módosított összetételű kicsapófürdőben húzzák. A normál viszkózhhoz képest nagyobb szilárdság, kisebb mértékű duzzadás és kedvezőbb lúggal szembeni viselkedés jellemző.

Az ún. kordviszkózt gumiabroncsok vázszerkezetére használják, ahol a nagy szilárdság és tartósság alapkövetelmény. Ezt a száltípust 90 °C-os kicsapófürdőben állítják elő, amelyben kisebb a kénsav töménysége, ugyanakkor a só (nátrium-szulfát és cink-szulfát) nagyobb koncentrációban van jelen. A megváltoztatott szálképzési folyamatban a koaguláció meggyorsul, a regenerálás relatív (kicsapódáshoz viszonyított) sebessége viszont csökken. Feltételezhető az is, hogy a cink-cellulóz-xantogenát összetételű, mintegy kutikulaszzerű (mint a gyapjúszálánál) vékony szálfelületi réteg lassítja a regenerálási folyamatot. A szuper-kordműselyem gyártásánál modifikátorokat (polietilén-glikol, különböző aminok) is adagolnak a kicsapófürdőbe. Ezek lassítják a sav behatolását a kialakuló szálba és elősegítik a dehidratáló hatást.

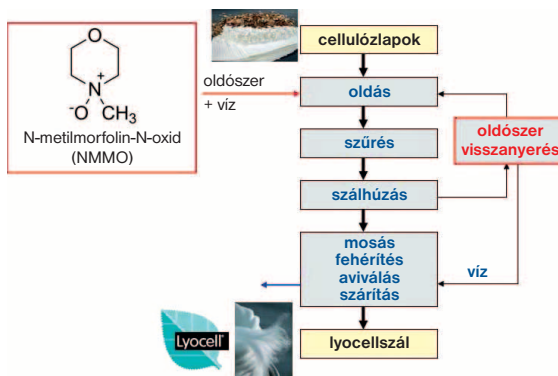
Lyocellszál

A viszkóz előállítása nagy energiaigénnyel és környezetkárosító anyagok használatával (nátron-lúg, szén-diszulfid, kénsav), továbbá ezek légtérbe kerülésével jár. A szén-diszulfid rendkívül mérgező és tűzveszélyes! A környezetkímélő szálgártás és egyes használati tulajdonságok javítása érdekében fejlesztették ki az 1980-as években a lyocell szálanyagot, amelyet 1985 óta gyártanak és széles körben feldolgoznak. Keményfából (tölgy-, nyírfá), illetve bambuszból vagy eukaliptuszából nyerik a cellulóz alapanyagot. A lyocellszál előállításához nagy tisztaságú cellulózra van szükség, lényeges a hemicellulóz és lignin kísérőanyagok eltávolítása (előhidrolizálással vagy szulfiteljárással). A tiszta cellulózt N-metilmorfolin-N-oxidban (NMMO) oldják, az így képzett nagy molekulájú oldatból történik a szálképzés nyújtás alkalmazásával.

Ezután mosás, igény szerint fehérítés, majd aviválás és szárítás következik.

A lyocellszál puha fogású, a viszkóznál is jobb nedvszívó képességű, száraz és nedves szilárdsága egyaránt megfelelő. Az ebből készült termék kevésbé gyűrődik, mint a viszkóz alapanyagú. Kedvező nedvességfelvevő és nedvességleadó képessége a nanofibrillás szálszerkezetéből ered.

A kisebb víz- és energiaigényű, teljesen zárt rendszerű eljárás során szinte nincs károsanyag-kibocsátás, miután az alkalmazott oldószer majdnem teljes egészében visszanyerhető és ismételtelen felhasználható.



A Lyocellszál előállítása

Regenerált cellulózszálak szabályos megnevezései

A normál eljárással készült viszkózszál nemzetközileg elterjedt neve annak idején a rayon kifejezés lett, egy 1920-as évek közepén meghirdetett amerikai pályázat eredményeként. Mindenképpen a mesterséges selyem fényességére utal az elnevezés. Nagy valószínűséggel feltételezhető, hogy a francia rayon [pl. (fény)sugár] kifejezés a névadó, de elképzelhető a sunray (napsugár) és a cotton (pamut mint szintén cellulózszál) szavakból képzett elnevezés is.



Korabeli „rayon, viscose” reklámok

Az 1007/2011/EU-rendelet – a textilszál-elnevezésekről és a textiltermékek szálozsetételének ehhez kapcsolódó címkézéséről és jelöléséről – alapján néhány fontos magyar nyelvű jelölés a regenerált cellulóz szálasanyagokkal kapcsolatban:

- A selyem megnevezés csak a természetes eredetű selyem esetében alkalmazható, „amelyet kizárólag a selyemfonalkibocsátó rovarok gubójából nyernek” (így a mesterséges végtelen szálak esetében szigorúan tilos az ilyen toldalék, kiáltéppen tiltott a műselyem kifejezés használata).
- A viszkóz megnevezés a „viszkóz-eljárással készült, regenerált cellulózból álló végtelen és vágott szál” estében használható.



- A modál szálmegnevezés alkalmazható, ha „módosított viszkóz-eljárással előállított nagy szakítószilárdságú és nedves modulusú regenerált cellulózsál”-ról van szó (száraz állapotban a szakítóerő és nedvesen az 5%-os megnyúláshoz szükséges erő képletei a rendelet melléklete szerint). A polinóz elnevezés nem megengedett.
- Lyocellszálként tüntetendő fel, ha a „szerves oldószerrel (szerves anyagok és víz keveréke) és oldatból történő szálképzési eljárással, származékok képződése nélkül előállított regenerált cellulózsál” képezi a textilía nyersanyagát részben vagy egészben.



viszkóz végtelen szál



viszkóz vágott szál



celofán csomagolóanyag



nyílt cellás szivacs

Viszkózból előállítható termékek

szúnt a viszkóz végtelenszál-, a celofán- és a szivacsgyártás, de fejlesztették a vágott viszkózsál gyártását. 1973-ra a gyártási kapacitás megkétszereződött. Egy évtizedes termelés után, műszaki és gazdaságossági okok miatt 1983-ban leállították az egyik szállképző gépet, majd 1991. szeptember 15-én véglegesen befejezték a vágott viszkózsál előállítását.



Sikeres nők a kémiatudományban

A Magyar Kémikusok Egyesülete az IUPAC 100 éves évfordulója alkalmából meghirdetett The Global Breakfast Networking activity (Empowering Women in Chemistry) felhívásához csatlakozva 2019. február 12-én összejövetelt szervezett az MKE székházában. A programban hat, 30–80+ korú, a tudományban kiemelkedőt nyújtott tudós hölgy beszélt pályájáról, élményeiről, tapasztalatairól.

Dömötör Orsolya Tiszán innen, Primán túl – Egy Junior Prima Díjas kutató nő hétköznapijai a Szegedi Tudományegyetemen, *Farkas Etelka* Eredmények és nehézségek egy női kutatói pályán, *Hargittai Magdolna* Molekulák – szimmetriák – tudósok,



Mátyus Edit A cheerful superposition: motherhood and scholarship in the quantum era of molecular science, *Medzihradzky-Schweiger Hedvig* 70 év a szerves analitikában, *Szántay Judit* Aki több mint egy polihisztor, hiszen egy nagymama címmel tartott előadást.

Az elhangzott beszámolókból megtudhattuk, hogy szinte minden hölgy életében előfordult nemének szóló negatív diszkrimináció, amit azért a közvetlen családi és/vagy kollegiális környezet többnyire kompenzálni tudott, és a kutatás melletti kitartás-



sal, a szakmai elkötelezettséggel mindannyiunknál eddig legalábbis (hiszen vannak közöttük még pályájukat futó kolleganők) a nehézségeket le tudták győzni. A hallgatóság, amely zömmel hölgyekből állt (sajnos csak két férfi kollega volt jelen), örömmel hallgatta a beszámolókat és fogadta a jó tanácsokat. Ez a találkozó is hozzásegít bennünket ahhoz, hogy a tudományban „a nők érvényesülése összehasonlíthatatlanul nehezebb” lassan-lassan idejétmúlt sztereotípiává váljon.

Kiss Tamás

