

Stabilizátorok hatékonyságának és mechanizmusának tanulmányozása poliolefinekben különböző körülmények között

Zárójelentés

Témavezető: Dr. Földes Enikő

Háttér, előzmények

A poliolefinek az egyik legnagyobb mennyiségben felhasznált műanyag alapanyagok a világon. A polietilént (PE) és polipropilént (PP) elsősorban a csomagolóanyag- (pl.: reklámtáskák, ételtároló dobozok), az építő- (pl.: csövek) és a járműiparban (pl.: lökhárítók), valamint a mezőgazdaságban (pl.: fóliasátrak) alkalmazzák. Előnyük, hogy könnyen feldolgozhatók, hulladékuk újra feldolgozható, kis sűrűségűek, kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, vízzáró, higiénikus és nem toxikus anyagok. Feldolgozás során azonban degradációt szenvednek, melynek következtében jelentősen leromlanak a mechanikai tulajdonságaik. Ezek a nem kívánt kémiai folyamatok kis mennyiségű, stabilizáló hatású adalékok felhasználásával megakadályozhatók vagy jelentősen késleltethetők. Az adalékok ára azonban magas, továbbá csak kis koncentrációban oldódnak a polimerekben, ezért túl nagy mennyiség adagolása esetén kivándorolnak a polimerrel érintkező közegbe, szennyeznek a környezetet. Ennek megfelelően az ipari kutatások elsősorban az adalékok optimalizálására (teljesítmény/ár) irányul. Az eredményesség alapfeltétele, hogy ismerjük a polimer kémiai szerkezetét meghatározó tényezőket, a szerkezet és a stabilitás közötti összefüggéseket, továbbá az adalékok hatásmechanizmusát és az azt befolyásoló tényezőket.

A 2002-2005 időszakban folytatott T 37687 sz. OTKA szerződés keretében végzett kutatás során a polietilén előállítási körülményei, a por szerkezete, a feldolgozás során lejátszódó kémiai reakciók, a feldolgozott polimer szerkezete és tulajdonságai, valamint a stabilizátorok típusa és hatékonysága közötti összefüggéseket tanulmányoztuk. Bár a kutatás során számos fontos alapismeretre tettünk szert, még sok olyan kérdés maradt megválaszolatlanul, amelyek elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontosak. A 2009-2013 időszakban végzett K 77860 sz. OTKA szerződés keretében végzett kutatás szerves folytatása volt az előző munkának.

A kutatás célja

A kutatás középpontjába helyeztük a polietilén gyártási körülményeinek és a por jellemzőinek – elsősorban a kis molekulatömegű frakciónak és a katalizátor maradéknak – a

polimer stabilitására gyakorolt hatása elemzését; továbbá a különböző antioxidánsok hatásmechanizmusának megismerését a poliolefinok, elsősorban a polietilén feldolgozása és alkalmazása során (levegőn és hidrolitikus körülmények között). A kutatásban fokozatosan előtérbe került a természetes antioxidánsok tanulmányozása. Ennek oka, hogy a szintetikus antioxidánsok reakciótermékeinek az emberi egészségre gyakorolt hatásáról kételyek merültek fel az elmúlt években. Ugyanakkor számos természetes antioxidáns (vitaminok, flavonoidok) pozitív hatásait hatalmas szakirodalom (biológiai, élelmiszeripari) bizonyítja, de a polimerek feldolgozási körülményei (magas hőmérséklet, nyíróigénybevétel) közötti viselkedésük nem, vagy csak igen kevésbé ismert.

A kutatást a Tiszai Vegyi Kombinát polimer alapanyaggyártóval és részben a Clariant adalékgyártóval együttműködésben végeztük, akik biztosították számunkra a mintákat, továbbá kiegészítő vizsgálatokkal járultak hozzá a munkához. A hármassal együttműködés további előnye, hogy a kutatás során feltárt általános érvényű összefüggések közvetlenül felhasználhatók a gyártmányfejlesztésben.

Összefüggés a polimer, ill. polimer-rendszer jellemzői és a stabilizátorok hatékonysága között

A polietilén jellemzőit és azok változását a feldolgozás során a gyártási és feldolgozási körülmények, valamint az adalékcsomag összetétele együttesen befolyásolják. A kutatás eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a polimerizációs körülményeknek meghatározó szerepe van. Ezek nemcsak a polimer por jellemzőit, termikus és termooxidatív stabilitását, de a feldolgozott termék végső tulajdonságait is befolyásolják. Ziegler-Natta katalizátorral polimerizált etilén-1-butén kopolimert vizsgálva megállapítottuk, hogy a polimer por szemcseméretének változásával a legtöbb jellemző változik. A kis szemcsékben elsősorban a kisebb molekulatömegű frakció dominál. Nagyobb a funkciós csoport (metil, vinil, vinilidén) koncentráció és a katalizátor maradék tartalom, mint az átlagos. A szemcseméret növekedésével nő a molekulatömeg és csökken a funkciós csoportok koncentrációja, nő a termooxidatív stabilitás a polimer feldolgozási körülményei között. Megállapítottuk, hogy a korábbi feltételezésektől eltérően nem elsősorban a katalizátor maradék mennyisége, hanem a polimerizáció során képződő kis molekulatömegű frakció mennyisége befolyásolja a polimer stabilitását, valamint feldolgozás során a stabilizátor fogyását. A kis molekulatömegű frakció mennyiségének növekedése negatívan hat a polimer stabilitására és a stabilizátor fogyásra, ami azzal magyarázható, hogy a polimer degradációja a telítetlen kötések mellett indul, amelyek száma kiemelkedően nagy ebben a frakcióban.

Tanulmányoztuk egy felületkezelt montmorillonit (OMMT) és egy maleinsav anhidriddel módosított polipropilént (MAPP; 1 tömeg % MA tartalom) hatását az izotaktikus polipropilén (PP) feldolgozási stabilitására [J. Kovács, et al., Konf. 2]. A kísérletek eredményei azt mutatták, hogy úgy az OMMT, mint az MAPP gyorsítja az antioxidáns fogyását a polimerben a feldolgozás során. Összefüggést állapítottunk meg a stabilizátor fogyása és a kompozit reológiai jellemzőinek változása között. A feltárt kapcsolat lehetővé tette optimális stabilizátor rendszer kiválasztását a háromkomponensű PP/MAPP/OMMT kompozitok morfológiáját meghatározó tényezők tanulmányozásához.

Összefüggés az adalékok típusa és a hatékonyság között

A kutatások eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a fenolos (primer) antioxidánsok önmagukban nem védik meg a polietilént a degradatív kémiai reakcióktól feldolgozás során. Foszfortartalmú (szekunder) antioxidánssal történő társítás elengedhetetlen a hatékony stabilizáláshoz, mivel ez utóbbi döntően befolyásolja a polimer feldolgozása során lejátszódó kémiai reakciók irányát és sebességét.

Phillips típusú etilén-1-hexén kopolimerben tanulmányoztuk az antioxidánsok típusának hatását a hatékonyságra [I. Kriston, et al., Folyóir. 1 és 2; Kriston I., PhD Disszertáció]. Bizonyítottuk, hogy többszöri extrúzió (ami modellezi a polietilén termékek előéletét: por granulálás → késztermék gyártás egy vagy két lépcsőben → hulladék újra granulálása → újrafeldolgozás) esetén meghatározó szerepe van az első extrúzióban lejátszódó kémiai folyamatoknak a polimer tulajdonságaiban. A vinil csoportoknak a polimer molekulatömegnövekedéséhez és hosszúláncú elágazások kialakulásához vezető reakcióit (melyek a polietilén termékek jellemzőinek romlását eredményezik) hatékonyabban gátolják a foszfortartalmú antioxidánsok, mint a fenol származékok. A polietilén feldolgozási körülményei között (kis oxigén koncentráció, magas hőmérséklet, nyíró igénybevétel) a foszfor stabilizátorok jelentősen csökkentik a polimer kémiai reakcióit, de a foszforszármazék hamar elreagál. Bár a fenolos antioxidánsok önmagukban csak kismértékben gátolják a makrogyökök rekombinációs reakcióit, foszfortartalmú antioxidánssal társítva szinergikus hatás figyelhető meg. Ez azzal magyarázható, hogy mindkét adalék hatékonyan hozzájárul a stabilizálási folyamathoz: csökken az oxigén gyökök képződési aránya, mert a fenolszármazék hidroperoxiddá alakítja a peroxi gyököket, amelyeket a foszforszármazék stabilis molekulákká redukál. Ennek hatására lecsökken mindkét antioxidáns reakcióinak száma (fogyása) az önmagában alkalmazott stabilizátorok fogyásához viszonyítva. Foszfit, foszfonit és foszfin antioxidánsokat összehasonlítva megállapítottuk, hogy a foszfin és a foszfonit

hatékonyabban gátolja a hosszúláncú elágazásokra vezető kémiai folyamatokat, mint a foszfit. A fenoltartalmú antioxidánsok nem változtatják meg a foszfin és a foszfonit reakciómechanizmusát, de a foszfitére hatással vannak. A foszfin és foszfonit hatékonyságában tapasztalható eltérést az okozza, hogy a foszfonit gyorsan elreagál (elfogy a rendszerből), míg a foszfin tovább megtartja a stabilizáló hatékonyságát, ezért már kis koncentrációkban is megfelelő hatású. Magas hőmérsékleten oxigén dús környezetben nincs eltérés a három foszforszármazék hatékonyságában, ami annak a jele, hogy mindhárom foszforszármazék hatékonyan bontja a polimeren képződő hidroperoxid csoportokat.

Összefüggéseket határoztunk meg a többszöri extrúzióval feldolgozott, stabilizálatlan és stabilizált polietilén reológiai jellemzői és a polimerből gyártott fóliák mechanikai szilárdsága között [J. Kovács, et al., Folyóir. 7]. Megállapítottuk, hogy a kúszásvizsgálatok segítségével információ nyerhető arról, hogy a különböző antioxidáns rendszerek milyen hatékonyan gátolják a hosszúláncú elágazások kialakulását. A reológiai jellemzők és a fólia mechanikai tulajdonságai között feltárt összefüggések lehetőséget nyújtanak a termék tulajdonságainak előre becslésére.

Szerves (fémsztearátok) és szervetlen (hidrotalcit) savmegkötők, továbbá fém dezaktivátor (diacilhidrazin), ill. ezek kombinációinak hatását gátolt fenol/foszfit és gátolt fenol/foszfonit stabilizátor rendszerekkel kombinálva tanulmányoztuk polietilénben [Pénzes G., TDK 2]. Megállapítottuk, hogy a polimer por kémiai szerkezetének változását a feldolgozás során, ezzel együtt a reológiai jellemzőit elsősorban a foszforstabilizátor típusa határozza meg, a vizsgált savmegkötők és a fém dezaktivátor csak kismértékben befolyásolják. A savmegkötők és a fém dezaktivátor elsősorban a stabilizátor fogyására, ezzel együtt azokra a jellemzőkre hatnak, amelyek összefüggenek a stabilizátor fogyással (elszíneződés) és a maradék stabilizátor mennyiségével (termooxidatív stabilitás). A hatás mértéke függ az alkalmazott savmegkötő jellemzőitől, a polimer vizsgált tulajdonságától és a teljes adalékcsomag összetételétől.

Foszfortartalmú antioxidánsok stabilizáló mechanizmusa magas hőmérsékleten

A polietilén degradációja a feldolgozás során egy hidrogén atom leszakadásával indul. A képződő makrogyök azonnal reagál a levegő oxigénjével és reaktív peroxi gyök képződik, amely azonnal leszakít egy további hidrogén atomot a polimerről. A reakció eredményeként képződő hidroperoxid peroxi és hidroxil gyökökké bomlik, melyek autokatalitikus reakciót indítanak be, ami a polimer gyors tönkremenetelét eredményezi. A szakirodalom szerint a foszfortartalmú antioxidánsok bontják a hidroperoxidot; stabilis alkohol képződik, miközben

a háromértékű foszfor ötértékűre oxidálódik. Megállapították korábban azt is, hogy a foszfortartalmú antioxidánsok reagálnak a polimer oxidációja során képződő peroxi és oxigyökökkel is. A foszfortartalmú antioxidánsok (foszfit, foszfonit, foszfín) reakciómechanizmusának feltárására modell kísérleteket végeztünk a polietilén feldolgozási hőmérséklettartományában. Tanulmányoztuk a vizsgált adalékok termikus és termooxidatív stabilitását, továbbá a reakcióikat hidroperoxiddal, valamint széncentrumú, peroxi és alkoxi gyökökkel.

Az iparban leggyakrabban alkalmazott gátolt aril foszfit stabilizátor [trisz(2,4-di-terc-butilfenil)foszfit] reakcióinak elemzése során megállapítottuk [I. Kriston, et al., Folyóir. 4; PhD Disszertáció], hogy a vizsgált foszfit magas hőmérsékleten termikus bomlást szenved. A bomlás sebessége nő a hőmérséklet növekedésével, amit tovább gyorsít molekuláris oxigén, de különösen a bomlás során képződő gyökök jelenléte. A reakciótermékek között különböző molekulákat határoztunk meg, amelyek bomlási és rekombinációs reakciók eredményként képződtek. Azt a következtetést vontuk le, hogy a kémiai szerkezet és a hatékonyság mellett a foszfor stabilizátorok termikus stabilitását is figyelembe kell venni az alkalmazáskor, mivel a termikus bomlás során képződő gyökök rekombinációs reakciói is befolyásolják a stabilizálási mechanizmust a polietilén feldolgozása során.

Tanulmányoztuk egy többségében difoszfonitot [tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-dibenzil-difoszfonit; >70 %], kisebb mennyiségben monofoszfonitot [bis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-dibenzil-foszfonit; ~20 %] és foszfitot [trisz(2,4-di-terc-butilfenil)foszfit <10 %] tartalmazó, az iparban nagy mennyiségben alkalmazott antioxidáns keverék modell reakcióit magas hőmérsékleten [Pénzes G., Diplomam. 2]. A kutatás eredményei azt mutatták, hogy az antioxidáns szobahőmérsékleten fokozatosan elhidrolizál. A difoszfonit érzékenyebb a hidrolízisre, mint a monofoszfonit és a foszfit. Bár a szakirodalom alapján várható a foszfonit oxidációja magas hőmérsékleten oxigén atmoszférában, a kísérletek eredményei azt bizonyították, hogy az oxidáció csak kismértékű. Elsősorban molekulatördelődés és a fragmentumok rekombinációs reakciói játszódnak le. A bomlást gyorsítják a képződő gyökök. Ugyancsak bomlási sebességet növelő hatása van az antioxidáns hidrolízisének. A foszfonit bomlástermékei kevésbé reaktívak, mint a foszfité, kisebb mértékben gyorsítják az antioxidáns degradációját. A vizsgált antioxidáns kombináció elbontja a hidroperoxidot nem csak magas, hanem szobahőmérsékleten is, miközben oxidálódik. Reagál a peroxi és az oxigyökökkel. A difoszfonit reakciója gyorsabb, mint a monofoszfonité és a foszfité. Magas hőmérsékleten minden reakciót a stabilizátor komponenseinek bomlása és a bomlástermékek rekombinációja kíséri.

Bis(difenilfoszfino)-2,2-dimetilpropán, alkil-aril foszfin modell reakciói azt mutatták [G. Péntes, Folyóirat 5; D. Tátraaljai, Konf. 4], hogy megfelelő termikus stabilitással rendelkezik. Viszonylag lassú a termikus és termooxidatív bomlási sebessége 200 °C felett, amit csak kis mértékben befolyásolnak a bomlási reakciótermékek. Minden oxidálószer, beleértve a molekuláris oxigént is, oxidálja a foszfin. A foszfin polietilénben mutatott kiváló ömledék stabilizáló hatékonysága azzal magyarázható, hogy megfelelő termikus stabilitással rendelkezik és gyorsan oxidálódik. A feldolgozó gépben kis koncentrációban mindig jelen lévő molekuláris oxigénnel történő reakciója döntő fontosságú a polimer stabilizálásában. Megakadályozza a polietilén autokatalitikus termooxidatív degradációjának iniciálását, a peroxi gyökök kialakulását.

A környezet hatása a stabilizált polietilén jellemzőinek változására alkalmazás során

A vízzel érintkező polietilén csövek (amit az építőipar nagy mennyiségben alkalmaz) stabilizátorainak sorsa egyelőre nem ismert, bár ennek a kérdésnek jelentős egészségügyi és környezetvédelmi vonatkozásai vannak. Az antioxidánsok hidrolitikus stabilitásának tanulmányozását a T 37687 sz. OTKA szerződés keretében folytatott kutatás során kezdtük. Különböző kísérletekkel megállapítottuk, hogy az iparban leggyakrabban alkalmazott fenolos antioxidánsok hidrolitikus stabilitása kicsi. Nagysűrűségű polietilénből különböző antioxidánsokat tartalmazó adaléksomagokkal stabilizált csöveket gyártottunk. Tanulmányoztuk az antioxidánsok feldolgozási stabilizáló hatékonyságát, továbbá meleg víz (termikus és hidrolitikus) hatását a polimer jellemzőire és az adalékok átalakulási reakcióira. Megállapítottuk, hogy 80 °C hőmérsékletű víz jelenlétében a degradációs folyamatok sebessége igen alacsony. Ezért a kísérleteket folytattuk. Egy évig folytatott 80 °C-os vizes tárolás után különböző módszerekkel jellemeztük a csöveket [Tátraaljai D., TDK 1; D. Tátraaljai et al., Konf. 1, 3; Tátraaljai D., Diplomam. 1; Tátraaljai D. et al., Folyóirat 3]. Azt a következtetést vontuk le, hogy a polimer tulajdonságait (kémiai és reológiai jellemzők, csövek mechanikai szilárdsága) elsősorban az alkalmazott stabilizátorok feldolgozás közben mutatott viselkedése határozta meg, amelyek lényegében nem, vagy csak kis mértékben változtak az áztatás során. A stabilizátorok azonban részben kémiai reakciókban vettek részt, részben kioldódtak az áztató vízbe. Ennek eredményeként a csövek elszíneződtek és csökkent a maradék termooxidatív stabilitás. A változásokat az alkalmazott adaléksomag összetétele jelentősen befolyásolta. A stabilizátorok teljes elfogyása nem okozta sem a cső szilárdságának romlását, sem a polimer oxidációját. Ebből az eredményből az a fontos következtetés vonható le, hogy a stabilizátor elfogyása önmagában nem eredményezi a polietilén cső mechanikai

szilárdságának az elvesztését (amit a szakirodalom alapján vártunk), a cső csak akkor megy tönkre, ha a polimer oxidálódik.

A polimer gyártók és a feldolgozók különböző körülmények között tárolják a műanyag granulátumokat. Néhány fenolos antioxidáns jelenlétében fokozatosan elsárgul a polietilén, ha sötétben tárolják, majd világos helyen ismét kifehéredik. Bár ez a jelenség jól ismert, a különböző körülmények között tárolt polietilénben lejátszódó folyamatok (adalékfogyás, a polimer kémiai szerkezetének változása) még nem teljesen tisztázott. Fenolos és foszfit antioxidánsokkal, valamint különböző eredetű Ca-sztearát savmegkötővel stabilizált polietilén granulátumok jellemzőinek változását tanulmányoztuk 23 °C-on sötétben és világosban, valamint 70 °C-on sötétben történt tárolás során. A kísérleti körülmények az átlagos zsákos és silós tárolási körülményeket modellezték. A kutatás eredményei alapján megállapítottuk [D. Tátraaljai, et al., Konf. 7, 8.], hogy a stabilizált polietilén granulátum fizikai és kémiai változásokat szenved tárolás során. A fenolos antioxidáns reakcióitól származó elszíneződés erősebb sötétben, mint világosban, de a folyamat reverzibilis. Tárolás során fokozatosan csökken az el nem reagált foszfit és fenolos antioxidánsok mennyisége, az előbbie nagyobb mennyiségben. A folyamat világosban gyorsabb, mint sötétben, de a hőmérséklet növelése is gyorsítja. Fokozatosan csökken a polimer vinil csoportjainak koncentrációja. A foszfit stabilizátor fogyása és a vinil csoport koncentrációjának csökkenése szorosan összefügg, ami azt jelzi, hogy a polimer degradációs reakcióiban részt vesz a foszfit. A Ca-sztearát savmegkötő kevésbé befolyásolja a polimer sárgulását, mint a tárolási körülmények, de a hatása a polimer elszíneződésére függ a típusától, valamint a polimer feldolgozási körülményeitől és a tárolási hőmérséklettől.

Természetes antioxidánsok viselkedése polietilénben

Az elmúlt években kérdések merültek fel a polimerek stabilizálásához alkalmazott szintetikus antioxidánsok (elsősorban fenolszármazékok) reakciótermékeinek az emberi egészségre gyakorolt esetleges káros hatásáról. Ezért világszerte egyre nagyobb figyelem fordul a természetes antioxidánsok felé. Kérdés, hogy a vitaminok, flavonoidok és egyéb természetes anyagok, amelyek hatékony antioxidánsok biológiai rendszerekben, hogyan viselkednek magas hőmérsékleten, a poliolefinok feldolgozási hőmérsékletén (180-280 °C).

A kutatás kezdeti szakaszában különböző, nagymennyiségű antioxidánst tartalmazó olajokat (napraforgó, tökmag, máriatövis) vizsgáltunk [D. Tátraaljai et al., Konf. 5]. Megállapítottuk, hogy a növényi olajok nem gátolják, hanem gyorsítják a polietilén degradációját feldolgozás során. Ez elsősorban azzal magyarázható, hogy az olajokban

található fémek gyorsítják a polietilén termikus és termooxidatív bomlási reakcióit. Az olajok társítása foszfonit stabilizátorral csökkenti a polimer degradációját, de csak olyan mértékben, amennyire a foszfonit stabilizátor önmagában is hatékony.

A következő lépésben két különböző eredetű lignin hatását vizsgáltuk a polietilén feldolgozási stabilitására. Gőzrobbantott, ill. fekete lúgból savas eljárással kicsapott lignint tanulmányoztunk önmagában és foszfonit stabilizátorral társítva [Pataki P., et al., Folyóir. 6 és 8; D. Tátraaljai, et al., Konf. 5, 6; Diaz S., Diplomam. 3]. Megállapítottuk, hogy a szokásos szintetikus antioxidánsokra alkalmazott mennyiségeknél (0,1 m/m %) a lignin stabilizáló hatékonysága önmagában gyenge. Növelve a lignin mennyiségét, a stabilizáló hatékonyság nő, de a polimer mechanikai szilárdsága romlik, mert a lignin nem oldódik a poliolefinekben, és a szilárd szemcsék határfelületén hibahelyek képződnek. Foszfortartalmú antioxidánssal kombinálva, a lignin már kis koncentrációkban hatékonyan védi a polimert a feldolgozás során bekövetkező degradációtól. Hatékonysága megfelel a kereskedelmi stabilizátorénak. 0,1 m/m % nem rontja le jelentősen a polimer húzószilárdsági jellemzőit. Hátránya, hogy jobban elszínezi (szürkíti) a polimert, mint a kereskedelmi stabilizátor. Ezért olyan helyeken alkalmazható, ahol a termék színének nincs szerepe a minőségben (pl.: többrétegű rendszerek középső rétegében, készülékekbe beépített egységek), vagy színes termékekben.

A diszpergálhatóság javítására kémiai módosítottuk a gőzrobbantott lignint, majd tanulmányoztuk a hatékonyság változását polietilénben [Frank A. BSc Szakdolg. 2]. Williamson szintézissel dekánnal, ill. hexadékánnal módosítottuk a lignint, továbbá savas közegben az éterkötések felszakításával csökkentettük a molekulatömeget. A Williamson reakcióval jelentősen módosult a szemcseméret-eloszlás, míg a savas hasítás hatására alig történt változás. Ennek megfelelően nőtt a dekánnal és hexadékánnal módosított lignin diszpergálhatósága polietilénben, míg a savas hasítással módosított ligniné lényegében nem változott a kiindulási anyagéhoz viszonyítva. A kémiai módosítás hatására nem következett be változás a stabilizáló hatékonyságban. Ez azt jelzi, hogy a lignin diszpergálódásának javulása önmagában nem elegendő a hatékonyság növeléséhez.

A β -karotin hatását a polietilén feldolgozási stabilitására önmagában és foszfortartalmú szekunder antioxidánssal társítva vizsgáltuk [Pataki P., et al., Folyóir. 6; Tátraaljai et al., Konf. 5]. A karotin önmagában kevésbé hatékony ömledék stabilizátor, mint az iparban leggyakrabban alkalmazott, azonos mennyiségű fenolos antioxidáns. Foszfortartalmú szekunder antioxidánssal kombinálva megközelíti az ipari stabilizátor csomag pozitív hatását a polimer reológiai jellemzőire. A karotin erősen színezi a polimert, jelentősen megnő a polietilén sárgasági indexe az adalékmentes és az ipari stabilizátorokkal feldolgozott

anyaghoz viszonyítva. A foszfortartalmú szekunder antioxidáns nem csökkenti a karotin színező hatását, hanem tovább növeli a sárgasági indexet. A karotin tartalmú adaléksomaggal feldolgozott minták azonban természetes körülmények között (világosban) fokozatosan elveszítik élénk narancssárga színüket és kifehérednek. Tárolási kísérletekkel megállapítottuk, hogy ezt a jelenséget a karotin degradációja okozza. A karotin természetes körülmények között első lépésben tördelődik, majd oxidálódik, aminek következtében az alkalmazás során már nem védi a polimert a degradációtól.

A szakirodalomban számos kísérlettel bizonyították, hogy az α -tokoferol kiváló antioxidáns hatással rendelkezik élelmiszerekben, továbbá polietilénben. A β -karotin fogyásának szabályozására α -tokoferol/ β -karotin/foszfonit antioxidáns rendszer hatását tanulmányoztuk polietilénben [Major L., BSc Szakdolg. 3]. Az α -tokoferol és a foszfonit antioxidánsok mennyiségét azonos szinten tartva változtattuk a β -karotin mennyiségét. A kutatás eredményei azt mutatták, hogy a karotin tartalom növelésével nő a foszfortartalmú antioxidáns fogyása és csökken a polimer oxidálódása a feldolgozás során. A reológiai tulajdonságokat nem befolyásolja a karotin tartalom, míg a maradék termooxidatív stabilitás csökken a karotin tartalom növelésével. Ezek az eredmények azzal magyarázhatók, hogy a β -karotin közvetlenül reagál az oxigénnel. A karotin színező hatása nő a koncentráció növekedésével. 180 napos szobahőmérsékletű tárolás során gyakorlatilag nem figyelhető meg színváltozás sötétben. A világosban tárolt polimer fólia fokozatosan elszíntelenedik. A folyamat kezdetben lassú, majd egy indukciós idő után hirtelen lecsökken a sárgasági index. Az indukciós periódus hossza nő a polimerhez kevert karotin mennyiségének növekedésével. A kutatást folytatjuk az antioxidánsok kölcsönhatásának, valamint a kölcsönhatások szerepének a feltárásával [D. Tátraaljai, et al. Konf. 12]. Az elméleti összefüggések megismerésével lehetőség nyílik funkcionális csomagolóanyagok kidolgozására. A polimerhez kevert karotin reagál a levegő oxigénjével, ezért úgy a csomagolt anyagban oldott oxigén koncentrációját csökkentheti, mint az oxigén diffúzióját gátolhatja a külső környezetből a csomagolás belsejébe. Egyben intelligens csomagolóanyagként viselkedik, mert a karotinnal nemcsak védjük a csomagolt anyagot, hanem az elreagálása miatt bekövetkező csomagolóanyag elszíntelenedés jelezheti a termék lejáratí idejét.

A kurkumin a kurkuma gyökér fő összetevője, amelynek gyógyító hatása évezredek óta ismert. Élelmiszerszínező és tartósító anyagként is alkalmazzák. Ezért a reakciómechanizmusának kutatásával foglalkozó szakirodalom széleskörű. Ennek ellenére sem a reakciómechanizmus, sem a reakcióban résztvevő atomcsoport nem tisztázott teljesen.

Ennek elsődleges oka, hogy a kurkumin fenolos OH csoportjai mellett a benzol gyűrűket összekötő lineáris lánc telítetlen csoportjai is reagálhatnak. A kurkumin reakcióit nemcsak a reagens, hanem az oldószer típusa is befolyásolja. A kurkumin magas hőmérsékletű reakcióit korábban nem vizsgálták. Kutatásunk elsődleges célja annak megállapítása volt, hogy a kurkumin alkalmazható-e poliolefinekben a szintetikus fenolos antioxidánsok helyettesítésére. Már az első kísérletek azt mutatták, hogy a kurkumin hatékony feldolgozási stabilizátor polietilénben, és a hatékonyság nő, ha foszfortartalmú antioxidánsal társítjuk. A kutatás további fázisában megállapítottuk [Pataki P. et al., Folyóir. 6.; Pataki P. et al., Folyóir. 8.; Kirschweg B., Szakdolgoz. 1. és TDK 3.; D. Tátraaljai et al., Konf. 9.; D. Tátraaljai et al., Konf. 10.; D. Tátraaljai et al., Folyóir. 9.], hogy a kurkumin ömledék stabilizáló hatékonysága önmagában és foszfonit stabilizátorral kombinálva meghaladja az iparban leggyakrabban alkalmazott szintetikus fenolos antioxidánsét. A polimer jellemzőinek többszöri extrúzió során bekövetkező változása jelzi, hogy a kurkumin és a szintetikus fenolos antioxidáns reakciómechanizmusa eltér egymástól. A szintetikus fenolos antioxidáns sem önmagában, sem foszfonit antioxidánsal társítva nem tudja meggátolni a makrogyökök rekombinációját, míg megfelelő mennyiségű foszfonittal társított kurkumin jelenlétében elsősorban a láncördelődési folyamatok dominálnak. A láncnövekedési folyamatok akkor válnak meghatározóvá, ha a teljes mennyiségű foszfonit elreagált a rendszerből. A foszfonit stabilizátor fogyási sebességét csökkenti a kurkumin. Már igen kis mennyiségű (5 ppm) kurkumin hatása is jelentős. A polimer jellemzőinek többszöri extrúzió során bekövetkező változásából azt a következtetést vontuk le, hogy a kurkumin fenolos OH csoportjai mellett a két metoxifenil gyűrűt összekötő, kettőskéseket tartalmazó lineáris lánc is részt vesz a stabilizálási reakciókban. A hatásmechanizmus feltárásához tanulmányoztuk a kurkumin fény- és termikus stabilitását, továbbá modell kísérleteket végeztünk. Megállapítottuk, hogy a kurkumin szobahőmérsékleten kristályos állapotban stabilis, 190 °C-ig hőálló. Azonban a fenolos OH csoportok specifikus kölcsönhatása a környező anyagokkal (oldószer, adalékok közötti kölcsönhatás) csökkenti a stabilitást. A modell kísérletek eredményei azt mutatták, hogy magas hőmérsékleten a kurkumin közvetlenül reagál oxigénnel, reakcióba lép a széncentrumú és az alkoxi gyökökkel, továbbá bontja a hidrogénperoxidot. A reakciók többsége a lineáris lánc kettőskötésein játszódik le. A kurkumin hátránya, hogy narancssárgára színezi a polimert, ami az alkalmazhatóságát korlátozza.

A kvercetin egy növényi pigment flavonoid, ami sok zöldségben és gyümölcsben megtalálható. Elsődleges forrásai a citrusfélék gyümölcsei, az alma, a hagyma, a tea és a petrezselyem. Egyéb magas kvercetin tartalmú gyümölcsök a szőlő, a fekete cseresznye, és a

sötét bogyósok, pl. szeder és az áfonya. A kvercetin egészségjavító hatása ismert. Antioxidánsként megköti a káros gyököket, megakadályozza a hisztamin termelődését és számos betegség megelőzésében és gyógyításában tapasztalták pozitív hatását. Kutatásunk során azt vizsgáltuk, hogy a polietilén feldolgozása során hogyan viselkedik és milyen hatást fejt ki a polimer tulajdonságaira. Megállapítottuk, hogy a kvercetin hatékonyan gátolja a polietilén degradációját feldolgozás közben. A foszfortartalmú antioxidánsok növelik a hatékonyságot [Pataki P. et al., Folyóir. 8; D. Tátraaljai et al., Konf. 11.]. Azonos mennyiségű foszfonit stabilizátorral társítva tanulmányoztuk a kvercetin koncentrációjának a hatását a polietilén feldolgozási stabilitására. A kvercetin már igen kis koncentrációban (5 ppm) csökkenti a foszfortartalmú stabilizátor fogyását többszöri extrúzió során. A koncentráció növelésével fokozatosan nő a magas hőmérsékletű oxidatív stabilitás, azonban a polimer kémiai szerkezetét és reológiai jellemzőit 200 ppm felett nem befolyásolja. Korábbi kutatásaink rámutattak arra, hogy a nem térgátolt fenolok már igen kis koncentrációban hatékonyak, azonban egy adott koncentráció felett nem nő a hatékonyságuk. Ennek az az oka, hogy az antioxidáns molekulák aktív OH csoportjai asszociálódnak, és nem vesznek részt a stabilizálási reakciókban. A kvercetin oldhatósága polietilénben kicsi, a nem oldódó frakció tükristályokban diszpergálódik a polimer mátrixban. A kurkuminhoz hasonlóan a kvercetin is elszínezi a polimert. A diszpergálódás javítására és a színező hatás csökkentésére kísérleteket végzünk, amelynek során halloysite rétegszilikáton (1:1 alumíniumszilikát agyagásvány; $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) adszorbeáltatjuk a kvercetin és tanulmányozzuk a polietilén feldolgozási stabilitására és jellemzőire gyakorolt hatását [P. Polyák, et al., Konf. 13]. A kísérletek folyamatban vannak.

A kutatás folytatása, az eredmények további publikálása

Folyamatban van a természetes antioxidánsok és azok különböző kombinációinak tanulmányozása. Elméleti és gyakorlati jelentősége miatt a további kutatómunkában kiemelt szerepet szánunk ennek a kérdéskörnek. A konferenciákon és a diák dolgozatokban bemutatott eredményeket folyamatosan publikáljuk nemzetközi folyóiratokban. Az eredményekből egy PhD dolgozat készül.

A kutatási eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

Amint a beszámolóban több helyen rámutattam, a kutatások szorosan összekapcsolódtak a műanyagiparban felmerülő gyakorlati kérdésekkel. A munka célja az volt, hogy az elméleti ismeretek megszerzésével választ találjunk a gyakorlatban felmerülő kérdésekre. A polimerek

degradációs folyamatait befolyásoló, valamint a degradáció csökkentésére alkalmazott adalékok hatékonyságát meghatározó tényezők feltárása, segíti a gyakorlati problémák megoldását. A természetes antioxidánsokat jelenleg még csak nagyon korlátozott mennyiségben használja fel a műanyagipar, de a kutatások eredményeként környezetbarát, funkcionális csomagolórendszerek kifejlesztésére nyílik lehetőség.

77860 sz. OTKA projekt keretében publikált eredmények

Folyóiratok

1. I. Kriston, Á. Orbán-Mester, G. Nagy, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 719-729 (2009)
2. I. Kriston, Á. Orbán-Mester, G. Nagy, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part II: Correlation between additive consumption and polymer properties, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1448-1456 (2009)
3. Tátraaljai D., Vámos M., P. Staniek, Földes E., Pukánszky B.: Polietilén csövek szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggések; az adalékrendszer hatása, *Műanyag és Gumi*, **47**, 31-34 (2010).
4. I. Kriston, G. Péntes, G. Szijjártó, P. Szabó, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Study of the high temperature reactions of a hindered aryl phosphite (Hostanox PAR 24) used as processing stabiliser in polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1883-1893 (2010).
5. G. Péntes, A. Domján, D. Tátraaljai, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: High temperature reactions of an aryl-alkyl phosphine, an exceptionally efficient melt stabilizer of polyethylene, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1627-1635 (2010).
6. J. Kovács, P. Pataki, Á. Orbán-Mester, G. Nagy, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part III: Correlation of film strength with the rheological characteristics of the polymer, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1771-1779 (2011).
7. Pataki P., Imre B., Földes E., Pukánszky B.: Természetes anyagok a műanyagiparban – alapanyagok és adalékok, *Műanyag és Gumi*, **49**, 12-18 (2012).
8. D. Tátraaljai, B. Kirschweg, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky: Processing Stabilization of PE with a Natural Antioxidant, Curcumin, *Eur. Polym. J.*, (2013), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.018>

Szerkesztett mű

1. D. Tátraaljai, M. Vámos, I. Kriston, J. Kovács, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Analysis of the efficiency of additive packages in the stability of polyethylene pipes, 4th European Weathering Symposium. Natural and Artificial Ageing of Polymers (Ed: T. Reichert), CEEES Publication No. 11, DWS Werbeagentur und Verlag GmbH, Karlsruhe, 2009, pp. 387-388.
2. Pataki P., Tátraaljai D., Kovács J., Földes E., Pukánszky B.: A lignin és a karotin hatása a polietilén feldolgozási stabilitására, *Műanyag- és Gumiipari Évkönyv, IX* (Ed: Bagi I) BB-PRESS Kft., Budapest, 2011, pp. 25-36.

Konferencia kiadványok

1. D. Tátraaljai, M. Vámos, I. Kriston, J. Kovács, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Effect of additive combinations on the processing and hydrolytic stability of polyethylene pipes, Abstract book of the 28th Meeting of Polymer Degradation Discussion Group, Sestri Levante, Italy, September 6-10, 2009, pp. 29-31.
2. J. Kovács, Z. Dominkovics, G. Péntes, J. Móczó, E. Fekete, E. Földes, B. Pukánszky: Effects influencing the stability and the rheological characteristics of polypropylene-based multicomponent systems, Abstract book of the 28th Meeting of Polymer Degradation Discussion Group, Sestri Levante, Italy, September 6-10, 2009. pp. 84-86
3. D. Tátraaljai, G. Péntes, A. Domján, P. Staniek, E. Földes, B. Pukánszky: Exceptional melt stabilizing efficiency of aryl-alkyl phosphine in polyethylene; mechanism of stabilization, Proceedings CD of MoDeSt 2010 Conference, Athens, Greece, September 5-9, 2010 (Eds.: C.D. Papaspyrides, S.N.Vouyiouka, Publ.: MoDeSt Hellenic Organic Committee, ISBN:978-960-99362-0-0), Oral Presentations, Session I.5.
4. D. Tátraaljai, J. Kovács, P. Pataki, E. Földes, B. Pukánszky: The effect of natural additives on the processing stability of polyethylene, Proceedings CD of MoDeSt 2010 Conference, Athens, Greece, September 5-9, 2010 (Eds.: C.D. Papaspyrides, S.N.Vouyiouka, Publ.: MoDeSt Hellenic Organic Committee, ISBN:978-960-99362-0-0), Poster Presentations, Topic I, PI. 24.
5. D. Tátraaljai, P. Pataki, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky: Aspects of the stabilization of PE with lignin, Abstract book of the 29th PDDG Conference, Sestri Levante, Italy, September 5-7, 2011.
6. D. Tátraaljai, T. Janecska, Á. Orbán-Mester, P. Suba, E. Földes, B. Pukánszky: Chemical reactions during the storage of polyethylene pellets at ambient and elevated temperatures, Abstract book of the 29th PDDG Conference, Sestri Levante, Italy, September 5-7, 2011.
7. D. Tátraaljai, P. Pataki, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky: The crucial role of phosphorous antioxidants in the processing stabilization of polyethylene and the potential use of natural compounds in stabilizer packages, Abstract Book of Advances in Polymer Science and Technology Conference 2011, Linz, Austria September 27-30, 2011
8. D. Tátraaljai, G. Péntes, P. Pataki, T. Janecska, P. Suba, E. Földes, B. Pukánszky: Study of degradation processes taking place in polyethylene pellets stored under different conditions, Abstracts of Interfaces'11, Sopron, 28-30 September 2011.
9. D. Tátraaljai, B. Kirschweg, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky: The Effect of curcumin on the processing stability of polyethylene, Abstracts of International Conference on Bio-Based Polymers and Composites, May 27-31, 2012, Lake Balaton, Hungary, Poster presentations, Additives, Full abstract (ID 590).
10. D. Tátraaljai, B. Kirschweg, G. P. Péntes, P. T. Szabó, E. Földes, B. Pukánszky: Natural antioxidants – Study of the processing stabilizing efficiency and mechanism of curcumin in polyethylene, Abstract book of 7th MoDeSt Conference, 2 - 6 September, 2012, Prague, Czech Republic, (ISBN 978-80-85009-75-0) Polymer Degradation and Stabilization, Full Abstracts of Oral Presentations, p. 254.
11. D. Tátraaljai, B. Vágó, E. Földes, B. Pukánszky: Study of the effect of quercetin on the melt stability of polyethylene, Abstract book of 7th MoDeSt Conference, 2 - 6 September,

2012, Prague, Czech Republic, (ISBN 978-80-85009-75-0) Polymer Degradation and Stabilization, Full Abstracts of Poster Presentations, p. 282.

12. Dóra Tátraaljai, Luca Major, Enikő Földes, Béla Pukánszky: Controlled loss of natural antioxidants in polyethylene for functional packaging materials, 30th PDDG Conference, Paris, France, September 1-4th, 2013.
13. Péter Polyák, Balázs Vágó, József Hári, Dóra Tátraaljai, Enikő Földes, Béla Pukánszky: Quercetin/halloysite system as novel natural antioxidant for polyethylene, 30th PDDG Conference, Paris, France, September 1-4th, 2013.

PhD disszertáció

1. Kriston Ildikó: Some aspects of the degradation and stabilization of Phillips type polyethylene, Ph.D. Thesis, BME, Budapest 2010.

Diplomamunka

1. Tátraaljai Dóra: Különböző adaléksomagok hatása a nagysűrűségű polietilén cső szerkezetére és tulajdonságaira, Diplomamunka, BME, Budapest, 2009.
2. Péntes Gábor: Modellkísérletek a polietilén stabilizálásához alkalmazott foszfonit-foszfit antioxidáns keverék reakciómechanizmusának megismerésére, Diplomamunka, BME, Budapest, 2011.
3. Diaz Sebastian: A lignin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben, Diplomamunka, BME, Budapest, 2011.

BSc szakdolgozat

1. Kirschweng Balázs: A kurkumin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben, Szakdolgozat, BME, Budapest, 2011.
2. Frank Attila: Lignin kémiai módosítása és feldolgozási stabilizáló hatásának vizsgálata polietilénben, Szakdolgozat, BME, Budapest, 2011.
3. Major Luca: β -karotin és α -tokoferol tartalmú, polietilén alapú funkcionális csomagolóanyag fejlesztése, Szakdolgozat, BME, Budapest 2012.

TDK munkák

1. Tátraaljai Dóra: Összefüggés az adaléksomag összetétele és a nagysűrűségű polietilén cső hidrolitikus stabilitása között, TDK dolgozat, BME, Budapest, 2008 – XXIX. OTDK Debrecen, 2009
2. Péntes Gábor Pál: Adalékok kölcsönhatásának szerepe a nagysűrűségű polietilén stabilitásában, TDK dolgozat, BME, Budapest, 2008 – XXIX. OTDK Debrecen, 2009
3. Kirschweng Balázs: A kurkumin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben, TDK dolgozat, BME, Budapest, 2011 – XXXI. OTDK Eger, 2013