

Szakmai tevékenység az MTA TTK Polimer Fizikai Kutatócsoportjában és a BME Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában

Hegyesi Nóra^{1,2}, Renner Károly², Menyhárd Alfréd^{1,2}, Pukánszky Béla²

¹MTA TTK Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Polimer Fizikai Kutatócsoport, Magyar tudósok körútja 2, 1117 Budapest, Magyarország

²BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műegyetem rakpart 3, 1111 Budapest, Magyarország

A Műanyag- és Gumiipari Laboratórium aktívan részt vesz a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem vegyészmérnök és biomérnök képzésében, valamint az országban egyedülálló módon elindítottuk az önálló Műanyag- és Száltechnológiai Mesterszak-ot. Az oktatás mellett, kutatócsoportunk a polimerek feldolgozásához és alkalmazási területeihez kapcsolódóan végez szerteágazó kutatómunkát.

1. BEVEZETÉS

AZ MTA TTK ANYAG- ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI INTÉZET POLIMER FIZIKAI KUTATÓCSOPORTJA, valamint a BME FIZIKAI KÉMIA ÉS ANYAGTUDOMÁNYI TANSZÉK MŰANYAG- ÉS GUMIIPARI LABORÁTORIUMA évek óta végez közös szakmai tevékenységet mind az oktatás, mind a kutatás területén, továbbá ipari problémák megoldásában. Kutatásaink középpontjában a polimerekben, illetve különböző polimer rendszerekben kialakuló szerkezet-kölcsönhatás-tulajdonság összefüggések állnak.

A polimereket ma már az élet minden területén alkalmazzák: egyéb szerkezeti anyagok kiváltására, csomagolóanyagként, továbbá a gyógyászatban, mint gyógyászati segéd- és orvostechnikai eszközök, implantátumok, hatóanyag-leadó rendszerek.

Ugyanakkor minden felhasználási területen megjelennek olyan problémák, amelyek elhárítása elengedhetetlen a teljes értékű felhasználáshoz. A nagy mennyiségű műanyag-felhasználás a műanyag hulladék felhalmozódásához vezet, ami a környezetet jelentős mértékben megterheli. Erre jelenthetnek megoldást a többszöri újrafeldolgozást lehetővé tevő stabilizálási módszerek, vagy a különböző biológiai úton lebomló polimer rendszerek fejlesztése. Ezért csoportunk kiemelt figyelmet fordít különböző, természetes alapú stabilizáló szerek alkalmazási lehetőségeinek kiaknázására és vizsgáljuk a megújuló nyersanyagból nyerhető polimerek műanyagipari felhasználási lehetőségeit.

Kutatásaink finanszírozására mind hazai, mind nemzetközi pályázatokban részt veszünk. Szakmai együttműködésben állunk számos magyar és külföldi céggel, melyek ipari problémáit széleskörű műszerparkunk segítségével oldjuk meg. Ebben a cikkben néhány fontosabb kutatási irányt mutatunk be.

2. KRISTÁLYSZERKEZETI KUTATÁSOK

A kristályos polimerek szerkezetének és tulajdonságainak kutatása nagy múltra tekint vissza a Laboratóriumunkban. Varga József és munkatársai állítottak elő elsőként a világon tiszta formában β -módosulatú izotaktikus polipropilént [1]. A területen végzett kutatások azóta is töretlenül folynak és napjainkban leginkább a kristályos szerkezet és a tulajdonságok közötti kapcsolatok alapösszefüggéseinek meghatározására koncentrálnak. A kutatások során az ipari igényeknek megfelelően elsősorban a mechanikai és optikai tulajdonságokat befolyásoló tényezőket vizsgáljuk. Egyértelmű összefüggésekkel igazoltuk, hogy a mechanikai tulajdonságok a kristályos lamellák vastagágától és a kristályos hányad mennyiségétől függenek [2–4]. Az optikai tulajdonságok vizsgálata során kimutattuk, hogy elsősorban a kristályosodás során kialakuló göcsűréség befolyásolja a tulajdonságokat [5, 6]. A kutatások során olyan alapösszefüggéseket határoztunk meg, amelyek segítségével a tulajdonságok a szerkezeti paraméterek alapján becsülhetők, így ezek az összefüggések különlegesen előnyös tulajdonságokat hordozó szerkezetek fejlesztésére használhatók.

3. POLIOLEFINEK STABILIZÁLÁSA

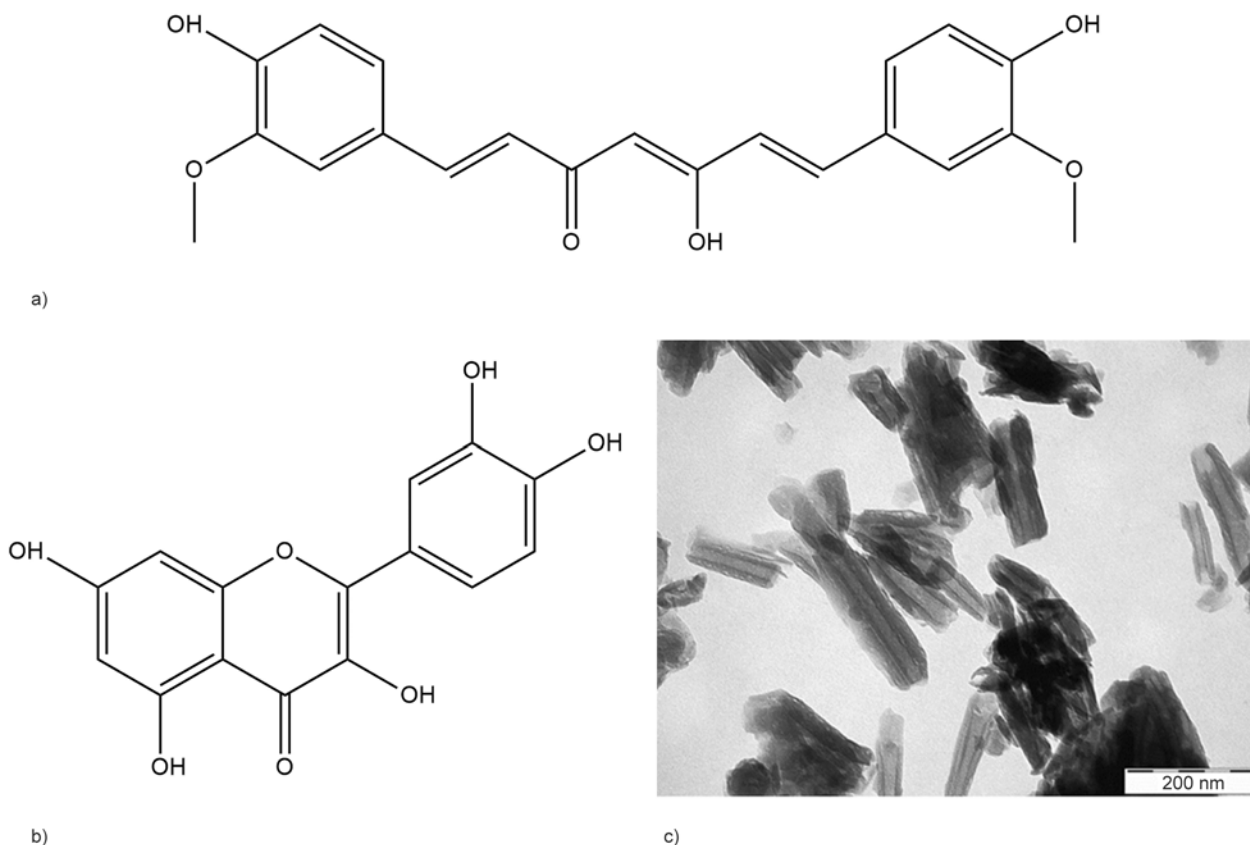
A fosszilis eredetű műanyagok ideje lassan leáldozik, de amíg a kőolajforrások nem merülnek ki teljesen, addig ezeknek a műanyagoknak a szerepe, elsősorban áruk miatt, domináns lesz a műanyagiparban. Emiatt az ezen alapanyagokat gyártó cégeknek még mindig nagyon fontos, hogy a bennük rejlő potenciált a lehető legjobban kiaknázhassák és tulajdonságaikat a lehető legjobban a felhasználói igényekhez igazítsák, ugyanakkor a különböző ipari és környezetvédelmi problémákat orvosolják.

A polietilén (PE) a leggyakrabban alkalmazott tömegmű-

anyag a csomagolóipar területén, fő hátránya, hogy a többszöri feldolgozás során degradálódik, ezáltal romlanak a mechanikai tulajdonságai. A degradációt különböző primer és szekunder antioxidánsok keverékével próbálják megakadályozni. A primer antioxidánsok általában fenolos vegyületek, amelyek mind az emberi szervezetre, mind a környezetre károsak [7]. Ezek helyettesítésére kezdett el kutatócsoportunk természetes eredetű antioxidánsokat vizsgálni [8–11]. Ezek közé tartozik a *Curcuma longa* növény gyökértörzséből extrahált kurkumin (1a. ábra). A kurkumint, mint primer antioxidánst különböző mennyiségben adagoltuk Philips típusú polietilénhez porkeverőben, majd hatszori extrúzió mellett vizsgáltuk, hogyan változik a polimer láncok elágazottsága, a polimer MFI értéke, valamint a termooxidatív stabilitása [8]. A kísérletek során mindig alkalmaztunk szekunder antioxidánst. Kutatásaink rámutattak arra, hogy a kurkumint szekunder antioxidáns mellett alkalmazva már igen kis mennyiségben (5 ppm) is növeli a polietilén stabilitását a feldolgozás során, míg a hagyományos antioxidánsokat az iparban több száz ppm-ben szükséges adagolni. A kurkumin lassítja a szekunder antioxidáns oxidációját azáltal, hogy megköti a feldolgozás során keletkező gyököket, így akadályozva azok peroxi-vegyületekké alakulását. Hatásmechanizmusa e tekintetben megegyezik a szintetikus primer antioxidánsokéval: fenolos hidrogénje reagál a polimer láncokon keletkező gyökkel. A kurkuminnak ugyanakkor több aktív centruma van, ezáltal nem csak fenolos, hanem a két metoxifenil gyűrűt összekötő molekuláriszén található hidrogénje is képes reakcióba lépni a feldolgozás során a degradáció

következményeként kialakuló makrogyökkel, vagy a polimer láncsal [9].

A legtöbb természetes antioxidánsnak azonban több olyan hátránya is van, ami megnehezíti alkalmazásukat: magas olvadáspontja a feldolgozás során a polimerbe keverésnél jelent problémát, továbbá rossz az oldhatósága a polietilénben; míg intenzív sárga színük esztétikai szempontból nem mindig előnyös. Ezekre megoldás lehet, ha az antioxidánst valamilyen hordozón megkötve keverjük a polimerbe, ezzel elfedve a sárga színt. Továbbá így a tiszta anyag oldhatóságához képest több antioxidánst vihetünk be a polimerbe. Kísérleteinkhez egy másik természetes antioxidánst, a kvercetin (1b. ábra) használtuk, amit halloysite rétegszilikáton (1c. ábra) adszorbeáltattunk [10], majd vizsgáltuk a hordozó és a stabilizátor között kialakuló lehetséges kölcsönhatásokat, amik befolyásolják az antioxidáns leoldódását a hordozóról, így a hatékonyságát is. A halloysite szerkezetét tekintve egy üreges cső, ami, amennyiben a belsejében köti meg az antioxidánst, elnyomja annak sárga színét. A kvercetin a hordozó etanolos oldatából adszorbeáltattuk, majd az oldószert eltávolítottuk. Ezt követően vizsgáltuk különböző oldószerekben a stabilizátor kioldódását, valamint a megkötött és szabad antioxidáns hatását a PE stabilitására. Kísérleteink rámutattak arra, hogy a kvercetin erősen kötődik a nagy felületi energiájú hordozóhoz és nem csak a cső belsejében, hanem teljes felületén megkötődik. Az antioxidáns nem oldható le teljes mértékben a felületéről, ugyanakkor minél kevésbé poláris az oldószert, a le nem oldódó kvercetin mennyisége annál nagyobb. A PE egy apoláris



1. ábra. A kurkumin (a) és a kvercetin (b) szerkezeti képlete, valamint a halloysite TEM felvétele (c)

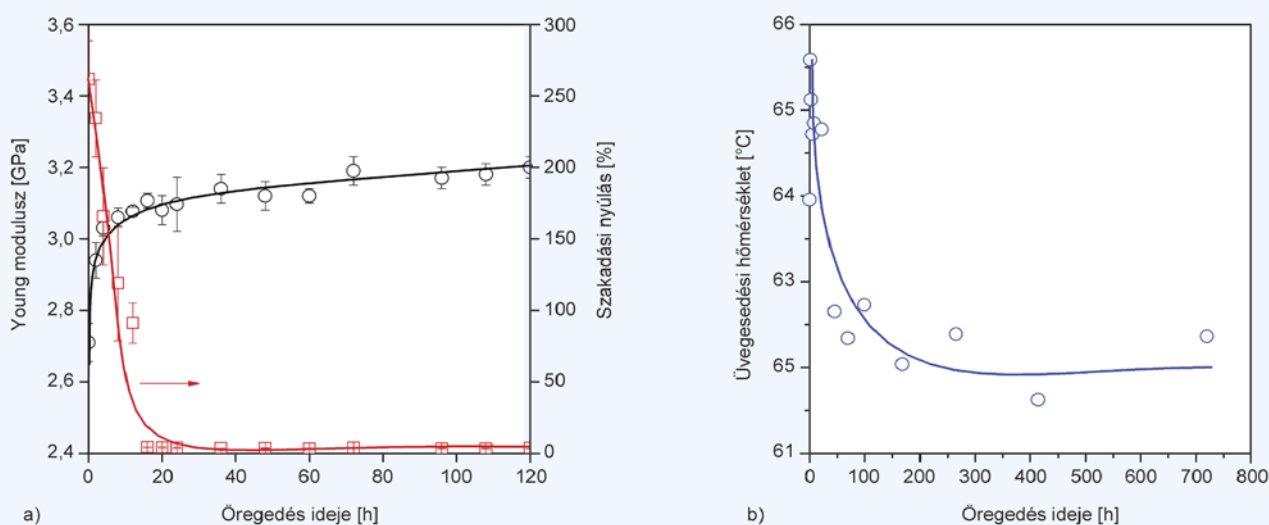
polimer, így a leoldódás a mátrixba csak kismértékű, stabilizáló hatás csak abban az esetben érhető el, amennyiben a felületi borítottság több mint 100%. Ekkor azonban a kvercetin növeli a polimer stabilitását, amit az oxigén indukciós idők növekedésével bizonyítottunk [10].

4. TERMÉSZETES ALAPÚ POLITEJSAV KEVERÉKEI ÉS KOMPOZITJAI

A fosszilis eredetű polimerek helyettesítésére mind a nemzetközi irodalom, mind csoportunk kiemelt figyelmet fordít [12–15]. Az alternatívát a megújuló nyersanyagból nyerhető polimer (pl. politejsav (PLA)) jelentik, amelyet általában növényi eredetű alapanyagok fermentációjával állítanak elő. A PLA előállítása önmagában drága, továbbá több hátrányos tulajdonsága is van: lassan kristályosodik, az idő során romlanak a tulajdonságai. Emiatt önmagában történő alkalmazása helyett érdemesebb különböző termoplasztikus polimerekkel alkotott keverékeket alkalmazni. Ehhez vizsgáltuk a PLA kölcsönhatásait különböző tömegműanyagokkal alkotott keverékeiben [16]. A PLA, vizsgálataink alapján, heterogén szerkezetű keveréket alakít ki a polisztirollal (PS), a polikarbonáttal (PC) és a poli(metil-metakrilát)-tal (PMMA) is. A három polimerrel alkotott keverékében a diszpergált polimer fázis mérete eltérő, ami arra utal, hogy a PLA különböző kölcsönhatások kialakítására képes az egyes vizsgált polimerekkel. Ezt támasztották alá a mért szakítószilárdság értéke is: a legkisebb cseppeket tartalmazó PMMA keverékeknek volt a legnagyobb a szakítószilárdsága, míg a legnagyobb cseppeket tartalmazó PS keverékek esetén a tiszta PLA-hoz képest nagymértékű szakítószilárdság-csökkenést tapasztaltunk. A komponensek közötti kölcsönhatás erősségét négy módszerrel is vizsgáltuk: a Flory-Huggins kölcsönhatási paraméter alapján, az oldhatósági paraméter, a szemcsék mérete, végül a szakítószilárdságok alapján. Mind a négy módszer azt igazolta, hogy a PLA a vizsgált polimerek közül a legerősebb kölcsönhatást és a legjobb tulajdonságú keveréket a PMMA-val alakítja ki.

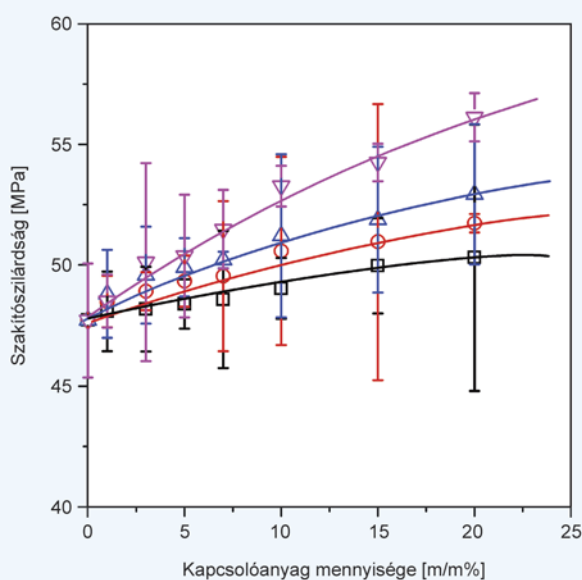
A PLA-t hosszabb távon tömegműanyagok helyett megújuló nyersanyagokból származó polimerekkel érdemes társítani. Ezért vizsgáltuk, hogy egy ilyen polimer (termoplasztikus keményítő, TPS) hogyan befolyásolja a PLA fizikai öregedését [17]. A PLA láncok mozgékonyasága a TPS hozzáadására jelentős mértékben változott, amit különböző termikus mérésekkel igazoltunk. Ennek azért van nagy jelentősége, mert az, hogy a PLA tulajdonságai az idővel romlanak, a láncok mozgékonyaságával függ össze. Amennyiben a mechanikai tulajdonságok (Young modulus, szakadási nyúlás) időbeli változását összehasonlítjuk a PLA üvegesedési átmenet hőmérsékletének (T_g) változásával, jól látható az összefüggés (2. ábra). A láncok megnövekedett mozgékonyasága a fizikai öregedés felgyorsulásához vezet, ugyanakkor keverékek készítésével T_g módosítható. Egyértelmű összefüggést kísérleteink nem bizonyítottak a komponensek közötti kölcsönhatás és a láncok mobilitása között.

Kutatócsoportunk a PLA keverékek mellett különböző kompozitjaiban kialakuló kölcsönhatásokat számos módszerrel jellemzi. Ezek közül itt a faliszttal alkotott kompozitokban kialakuló kölcsönhatások módosítási lehetőségét emeljük ki [13]. A faliszt a megújuló nyersanyagok közé tartozik, amely nagymennyiségben keletkezik melléktermékként az ipar több területén is, ennek köszönhetően a műanyagipar számára kézenfekvő erősítőanyag. A PLA-faliszttal kölcsönhatás erősítésére maleinsav-anhidriddel különböző mértékben ojtott PLA-t (MAPLA) állítottunk elő kapcsolóanyagként. A PLA módosítását reaktív extrúzióval végeztük. Az ojtási reakció sikerességét mágneses magrezonancia spektroszkópia segítségével igazoltuk, amire eddig az irodalomban korábban csak elvétve volt példa, majd PLA/faliszttal kompozitokhoz adtuk a feldolgozás során. A reakció során az iniciátor mennyiségének változtatásával sikeresen szabályoztuk a láncra ojtódó maleinsavanhidrid csoportok mennyiségét. Ez azért fontos, mivel a kapcsolóanyag ezen oldalcsoportokon keresztül alakít ki másod-



2. ábra. a) PLA/TPS keverékek mechanikai tulajdonságának, b) PLA/TPS keverékek üvegesedési hőmérsékletének változása az idő függvényében

lagos kölcsönhatást a töltőanyaggal. A különböző mértékben ojtott kapcsolóanyag a kompozitok mechanikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolta: mind a kapcsolóanyag mennyiségének, illetve a módosítási fok mértékének növekedése erősítette a kölcsönhatást a PLA és a faliszt között azonos faliszt tartalom mellett (3. ábra). A MAPLA hatása azonban nem kizárólag a kölcsönhatást növelő hatása miatt lényeges, hanem várakozásaink szerint módosítja a jellemző tönkremeneteli folyamatokat a kompozitban: a MAPLA még a nagyobb szemcsék esetén is megakadályozza a határfelületek elválását, illetve a szállkihúzódat. Ennek ellenőrzésére akusztikus emissziós vizsgálatokat alkalmaztunk, amelynél a deformáció során jelentkező tönkremeneteli folyamatokhoz kapcsolódó hanghullámokat detektáltuk. A jelek amplitúdójából, illetve számából megállapítottuk, hogy várakozásainknak megfelelően, a domináns tönkremeneteli folyamat a MAPLA alkalmazásával a szálak szakadása, amely a mechanikai tulajdonságok javulásával jár együtt.

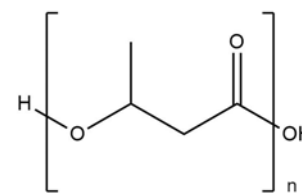


3. ábra. MAPLA mennyiségének hatása a kompozitok szakítószilárdságára 30% faliszt tartalom mellett; a különböző jelölők az eltérő mértékű ojtást jelentik: 0,2 (□); 0,7 (○); 1,6 (Δ); 2,5 (▽) maleinsav csoport/PLA lánc

5. POLIMEREK SZABÁLYOZHATÓ LEBONTHATÓSÁGGAL

A biopolimerek azon csoportja, amelyek – amellet, hogy fermentáció útján előállíthatók – mikroorganizmusok által, enzimatikusan, vagy a fizikai-kémia környezet szabályozásával szabályozottan lebonthatók, nemcsak a tömegműanyagok helyettesítésére jelenthetnek alternatívát, hanem akár gyógyászati területeken is alkalmazhatóak. Kutatócsoportunkban ezért kezdtünk el foglalkozni a poli(3-hidroxitbutirát)-tal (PHB) (4. ábra), amelynek a lebontása lehetséges az összes korábban említett mechanizmussal. A PHB-val végzett kutatásaink során jellemeztük a polimer báziskatalizált hidrolitikus degradációjának mechanizmusát. Egy általunk alkotott matematikai modellel egyrészt tervezhető különböző alkalmazási célokra a PHB termékek lebontása, másrészt ezzel megalapoz-

hatjuk a bonyolultabb, enzimikus körülményeket leíró modellek megalkotását. A kísérleti munka során különböző pH-jú vizes oldatokba helyeztünk ismert tömegű PBH filmeket, majd mértük az idő függvényében a minták tömegváltozását [14]. Az általunk felírt modell elkészítéséhez Fick I. és II. törvényéből, valamint az észterhidrolízis reakciósebességi egyenletéből indultunk ki. A modell megalkotásánál azt feltételeztük, hogy a degradáció a minták felületén játszódik le, ugyanakkor a kísérleti munka során mért tömegcsökkenés ezt nem támasztotta alá. Több fázisú degradációval felírva a modellt, azonban 13-as pH-ig egyezést mutatott a kísérletileg mért adatokkal. Ezen kémhatás felett a modell konstansai vélhetően időfüggővé válnak. A mérési eredmények és a modell összehasonlítása alapján megállapítottuk, hogy a báziskatalizált lebontás a PHB esetén nem csak a felületen, hanem a minta teljes térfogatában lejátszódik és a folyamat gátolt tömbi degradációval jellemezhető.



4. ábra. A poli(3-hidroxitbutirát) szerkezeti képlete

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A MŰANYAG- ÉS GUMIIPARI LABORATÓRIUM aktívan részt vesz a BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM vegyész-mérnök és biomérnök képzésében, valamint az országban egyedülálló módon elindítottuk az önálló MŰANYAG- ÉS SZÁLTECHNOLÓGIAI MESTERSZAK-ot. Az oktatás mellett kutatócsoportunk a polimerek feldolgozásához és alkalmazási területeihez kapcsolódóan végez szerteágazó kutatómunkát. Részt veszünk különböző alapkutatásokban, számos céggel állunk együttműködésben, amelyek keretében végzünk rutin méréseket, és megoldunk különböző fejlesztési feladatokat, illetve minőségügyi problémákat. Nemzetközi szinten is együttműködünk számos kutatócsoporttal, illetve cégekkel akár kutatási, akár pályázati formában, melynek eredményességét a hosszú távú kooperációk és számos publikáció igazolják.

A szerzők köszönetüket fejezik ki az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok (OTKA K 101124, PD 112489), a FORBIOPLAST (212239) FP7 keretprogram, valamint a Bolyai János Kutatói Ösztöndíj anyagi támogatásáért.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Varga, J.; Mudra, I.; Ehrenstein, G. W.: Highly active thermally stable β -nucleating agents for isotactic polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 4, 2357–2368 (1999).
- [2] Pukánszky, B.; Mudra, I.; Stanić, P.: Relation of crystalline structure and mechanical properties of nucleated polypropylene, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 3, 53–57 (1997).
- [3] Menyhárd, A.; Suba, P.; László, Z.; Fekete, H. M.; Mester, Á. O.; Horváth, Z.; Vörös, G.; Varga, J.; Mócsó J.: Direct correlation between modulus and the crystalline structure in isotactic polypropylene, *Express Polymer Letters* 9, 308–320 (2015).
- [4] Horváth, Z.; Menyhárd, A.; Doshev, P.; Gahleitner, M.; Tranning, C.; Kheirandish, S.; Varga, J.; Pukánszky, B.: Effect of

- molecular architecture on the crystalline structure and stiffness of iPP homopolymers: Modeling based on annealing experiments, *Journal of Applied Polymer Science*, 130, 3365–3373 (2013).
- [5] Horváth, Z.; Menyhárd, A.; Doshev, P.; Gahleitner, M.; Vörös, G.; Varga, J.; Pukánszky, B.: Effect of the molecular structure of the polymer and nucleation on the optical properties of polypropylene homo- and copolymers, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 7456–7463 (2014).
- [6] Menyhárd, A.; Gahleitner, M.; Varga, J.; Bernreitner, K.; Jääskeläinen, P.; Ryscd, H.; Pukánszky, B.: The influence of nucleus density on optical properties in nucleated isotactic polypropylene, *European Polymer Journal*, 45, 3138–3148 (2009).
- [7] Brocca, D.; Arvin, E.; Mosbæk, H.: Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water Research*, 36, 3675–3680 (2002).
- [8] Kirschweng, B.; Tátraaljai, D.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Efficiency of curcumin, a natural antioxidant, in the processing stabilization of PE: Concentration effects, *Polymer Degradation and Stability*, 118, 17–23 (2015).
- [9] Tátraaljai, D.; Kirschweng, B.; Kovács, J.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin, *European Polymer Journal*, 49, 1196–2003 (2013).
- [10] Hári, J.; Gyürki, Á.; Sárközi, M.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Competitive interactions and controlled release of a natural antioxidant from halloysite nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 462, 123–129 (2016).
- [11] Tátraaljai, D.; Major, L.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene, *Polymer Degradation and Stability*, 102, 33–40 (2014).
- [12] Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B.: Interactions, structure and properties in poly (lactic acid)/thermoplastic polymer blends, *Express Polymer Letters*, 8, 2–14 (2014).
- [13] Faludi, G.; Dora, G.; Imre, B.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: PLA/lignocellulosic fiber composites: Particle characteristics, interfacial adhesion, and failure mechanism, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 39902 (2014).
- [14] Faludi, G.; Dora, G.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Improving interfacial adhesion in PLA/wood biocomposites, *Composites Science and Technology*, 89, 77–82 (2013).
- [15] Imre, B.; Bedő, D.; Domján, A.; Schön, P.; Vancso, G. J.; Pukánszky, B.: Structure, properties and interfacial interactions in poly(lactic acid)/polyurethane blends prepared by reactive processing, *European Polymer Journal*, 49, 3104–3113 (2013).
- [16] Faludi, G.; Hári, J.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Fiber association and network formation in PLA/lignocellulosic fiber composites, *Composites Science and Technology*, 77, 67–73 (2013).
- [17] Müller, P.; Imre, B.; Bere, J.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Physical ageing and molecular mobility in PLA blends and composites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 122, 1423–1433 (2015).
- [18] Csikós, Á.; Faludi, G.; Domján, A.; Renner, K.; Móczó, J.; Pukánszky, B.: Modification of interfacial adhesion with a functionalized polymer in PLA/wood composites. *European Polymer Journal*, 68, 592–600 (2015).
- [19] Kirschweng, B.; Polyák, P.; Pukánszky, B.; Vörös, G.: A poli(3-hidroxi-butirát) hidrolitikus degradációjának modellezése, változások a kristályos fázisban, *Polimerek*, 1, 136–140 (2015).