

TDK dolgozat

Halloysite nanorészecskéken adszorbeált kvercetin stabilizáló hatékonysága polietilénben. Feltételezések és valóság.

2015

Sárközi Márk
2015. október

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Irodalmi összefoglaló	5
2.1. Polimerek degradációja	5
2.1.1. A polietilén degradációja	6
2.2. Stabilizátorok	10
2.2.1. Fenolos antioxidánsok	11
2.2.2. Fenolmentes antioxidánsok	13
2.2.3. Szekunder antioxidánsok	14
2.3. Természetes antioxidánsok	16
2.3.1. A kvercetin	16
2.3. A halloysite	19
2.3.1. A halloysite eredete	19
2.3.2. A halloysite morfológiája és szerkezete	20
2.3.3. Fizikai tulajdonságok	21
2.3.4. Fizikai-kémiai tulajdonságok	22
2.3.5. A halloysite alkalmazása	22
3. Célkitűzés	24
4. Kísérleti rész	25
4.1 Felhasznált alapanyagok	25
4.1.1 Polimer	25
4.1.2 Adalékanyagok	25
4.2. A felületkezelt halloysite és az adalékolt polimer minták előállítása	25
4.3. Kompozitok előállítása	27
4.4. Vizsgálati módszerek	27
5. Eredmények	29
5.1. Kvercetines halloysite jellemzése	29
5.2. A polimer minták jellemzése	32
5.3 Gyorsított öregítés hatásának vizsgálata	42
6. Összefoglalás	45
<i>Irodalomjegyzék:</i>	47

1. Bevezetés

A polietilén az egyik legnagyobb felhasználású tömegműanyag a világon. Ennek magyarázata, hogy nagyon jó tulajdonságokkal rendelkezik, sok célra felhasználható, emellett olcsó az előállítás. Újabban előnyére válik egyszerű újrahasznosíthatósága is. A polietilén kiváló hő- és elektromos szigetelő, amorf részeinek üvegesedési hőmérséklete -80 °C körül van, ezért fagyállósága is jó. Híg savak és lúgok oldatainak ellenáll, vegyszerállósága kitűnő. Vízfelvétele kicsi. Sűrűsége a polimerizációs eljárástól függően széles határok között változhat. Sűrűség alapján a polietilént két csoportra osztjuk: megkülönböztetünk kissűrűségű (LDPE) és nagysűrűségű polietiléneket (HDPE). Az LDPE elágazott szerkezetű, rugalmasabb, kevésbé merev, mint a nagysűrűségű polietilén. A HDPE lineáris szerkezetű, kristályossági foka és sűrűsége nagyobb, olvadáspontja magasabb, mint a kissűrűségű polietiléné. A két típus között átmenetet képeznek a lineáris kissűrűségű (LLDPE) és lineáris közepes sűrűségű (LMDPE) típusok, amelyeket az etilén α -olefinekkel történő kopolimerizációjával állítanak elő. A polimer sűrűségét az alkalmazott komonomer (pl.: 1-hexén, 1-butén, stb.) típusa és mennyisége határozza meg. A polietilén gyártása és feldolgozása gazdaságos és termelékeny eljárás. Sokféle feldolgozási technológia áll rendelkezésre: fröccsöntéssel, extrúzióval, filmfúvással és palackfúvással is gyárthatók termékek. A polietilénből készült termékek között megtalálhatók a zacskók, táskák, flakonok, víz- és gázcsövek. Felhasználják kábelszigetelésekre, műszaki alkatrészek és játékok gyártásához. A legnagyobb polietilén felhasználó ágazat a csomagoló ipar.

Hazánkban polietilént a Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt. gyárt. Hazánk műanyag termelésének több mint 70%-a exportra kerül. Az export iránya főleg a nyugat-európai országok, de erősödik a közép-európai kivitel is.

Egy előrejelzés szerint 2018-ra átlagosan 4%-kal, 99,6 millió tonnára (164 milliárd amerikai dollár értékben) növekszik a fő polietilén típusok (HDPE, LLDPE és LDPE) felhasználása, miközben továbbra is a legszéleskörűbben használt polimer marad. Ezen növekedés motorja a fogyasztók költési és termelési tevékenységeinek élénkülése. Az új etilénforrások, mint a palagáz, a szén és a bio-alapú anyagok megjelenése és elterjedése további ár- vagy elérhetőségi előnyt biztosít a polietilénnek más polimerekkel szemben, miközben a katalizátor technológiák fejlődése nagyobb teljesítményt, testre szabhatóságot és kihatalt biztosít majd. [1] Az 1. táblázatban láthatjuk a 2018-ig előre jelzett polietilén igényt földrészekre lebontva.

1. Táblázat A világ polietilén-igénye földrészekre lebontva, 2018-ig előre jelezve.

A világ polietilén igénye (ezer metrikus tonna)					
				Évenkénti növekmény (%)	
	2008	2013	2018	2008-2013	2013-2018
Teljes igény	<u>67430</u>	<u>81785</u>	<u>99600</u>	3,9	4,0
Észak-Amerika	15295	16025	18130	0,9	2,5
Nyugat-Európa	13885	12900	13780	-1,5	1,3
Ázsia és Csende-Óceáni térsg	24730	36575	47530	8,1	5,4
Egyéb	13520	16285	20160	3,8	4,4

A polietilén termelt mennyisége még a 2012-ig tapasztalt visszaesés ellenére is jóval meghaladja a polipropilén termelését. [2] A polietilén adalékanyagainak területén további fejlesztések szükségesek, hogy a jövőben felmerülő vásárlói igényeknek továbbra is megfeleljen. Ebben a dolgozatban a polietilén, kvercetinnel kombinált halloysite nanocsővel való, feldolgozási és hosszú távú stabilizálását vizsgáltuk.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1. Polimerek degradációja

Degradációnak nevezzük az anyagban lejátszódó kémiai folyamatokat, amelyek hatására a polimer tulajdonságai a felhasználás szempontjából hátrányosan változnak. A degradáció megjelenésével a polimer szerkezete és ez által a tulajdonságai is jelentős romlásnak indulnak. A tulajdonságok romlását jelezheti a műanyag elszíneződése, a viszkozitás és a mechanikai jellemzők megváltozása, ami általában a merevség növekedésével jár. Az anyagban a degradáció elsősorban külső környezeti körülmények hatására indul meg. A feldolgozás is jelentős degradációs veszélyt jelent a polimerre, mivel a polimer rendszerint magas hőmérsékletnek és nagyfokú mechanikai nyírásnak van kitéve. Aszerint, hogy milyen külső hatás eredményezi a degradációt, megkülönböztetünk: termikus és termooxidatív, foto-, kémiai, nagyenergiájú sugárzás okozta és mechanokémiai degradációt, vagy biológiai lebomlást.

- Termikus degradációról akkor beszélünk, ha a kémiai változást a termikus energia hozta létre, ez általában a hőfok emelkedésével érhető el. Ilyen külső hatás okozta degradáció játszódik le a feldolgozó gépekben is.
- Termooxidatív degradációt magas hőmérsékleten oxigén jelenlétében lejátszódó folyamatok okoznak. A feldolgozó gépekben mindig jelen van kismennyiségű oxigén, ezért a polimer degradációja az első lépésben képződő makro gyökök molekuláris oxigénnel történő reakciójával indul.
- Fotodegradáció esetén az anyagban történő változás külső sugárzás hatására történik meg. A kromofór csoportokat tartalmazó polimer láncok elnyelik az UV sugárzást, ennek hatására gyökös reakciók indulnak meg, melyek így jelentősen megváltoztatják a polimer tulajdonságait.
- Kémiai degradáció esetén egyes kismolekulájú vegyületek savak, bázisok, oldószeres hatására indul meg a degradációs folyamat.
- Nagyenergiájú sugárzás okozta degradáció esetén a sugárzás energiája olyan nagy, hogy az összes kötés felszakításához elegendő, ilyenkor a polimerben lánc-tördelődés és/vagy térhálósodás játszódik le. Az iparban ilyen módszert alkalmaznak a térhálósított polietilén előállítására, mely során a polietilénből készült terméket nagy energiájú sugárzással kezelik.
- A polimerre ható nagy külső feszültségek mechanokémiai degradációt idézhetnek elő,

ilyenkor kémiai kötés szakadás lép fel az anyagban, amelyek így szabad gyököket eredményeznek.

- Biológiai lebomlás során a mikroorganizmusok enzimeket termelnek, amelyek reakcióba lépnek a polimer láncokkal.

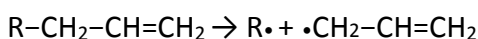
Az előbb említett degradációs hatások gyakran együttesen hatnak az anyagra. A polimerekben létrejövő degradációt a lejátszódó mechanizmusuk szerint is osztályozhatjuk. Így megkülönböztetünk depolimerizációt, láncördelődést, eliminációt és térhálósodást.

- Depolimerizáció esetén a makromolekula gyökös reakciók révén monomeregységeire bomlik. A depolimerizáció általában tisztán termikus bomlással megy végbe. A depolimerizációra tipikus példa a poli (metil-metakrilát) degradációja. A folyamat során keletkező makro gyök viszonylag inaktív, és a láncon lévő hidrogén atomok nem vesznek részt láncátadási reakciókban, ennek következtében a makro gyök monomeregységeire esik szét.
- A láncördelődés statisztikus jellegű gyökös reakció. A reakció mindig a leggyengébb kötésű helyeknél indul meg. A reakció megindulásával gyökök keletkeznek, a gyökök keletkezése mellett nagy sebességű láncátadás is megindul, melynek eredménye a láncördelődés, mely polimerizációs fok csökkenéssel jár. A polipropilén degradációja ilyen mechanizmussal játszódik le.
- A térhálósodás a degradáció során képződő makro gyökök rekombinációs reakcióinak eredménye. Jellegzetes példa a Phillips típusú katalizátorral gyártott polietilén degradációja feldolgozás során.
- Eliminációs reakció olyan polimerek esetén következik be, melyek főláncához valamilyen szubsztituens kapcsolódik gyengébb kötéssel, mint a főlánc kötése. Az elimináció termikusan iniciált reakció. A hőmérséklet emelésével a szubsztituens leszakad a főláncról, a főláncon pedig telítetlen kötések keletkeznek. Ilyen a PVC degradációs mechanizmusa, melynek főláncáról sósav hasad le.

2.1.1. A polietilén degradációja

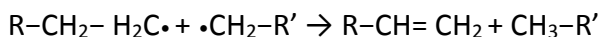
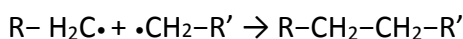
A degradáció iniciálása történhet hővel, fénnel, nagyenergiájú sugárzással, vagy oxidatív módon. Iniciálást követően gyökök keletkeznek, láncördelődés majd ezt követően térhálósodás megy végbe. A teljesen szabályos polietilén lánc esetében térhálósodás nem játszódna le, csak láncördelődés, azonban a polietilénben - sűrűségtől függően - különböző mértékű lánclágazások

vannak jelen, amelyek iniciálási helyekként hatnak. Gyenge helyként viselkednek még a láncban jelen lévő telítetlenségek és karbonil csoportok is. A láncelágazások hosszával és gyakoriságával nő a degradáció sebessége. A láncelágazások mértékével magyarázható, hogy a polietilénben a vártnál alacsonyabb hőfokon megindul a degradáció [3]. A polietilén degradációjának lefolyása hasonlít a polimerizációhoz. A reakció mechanizmusa szerint megkülönböztetünk iniciálási, láncnövekedési és láncátadási, valamint lánczáródási reakciókat. A hőmérsékletemelkedés, vagy fény hatására az iniciálási lépésben alkil gyökök keletkeznek:



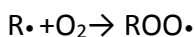
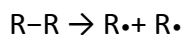
1. reakció. *Alkil gyökök keletkezése.*

A láncnövekedési lépés végbemehet intra- vagy intermolekuláris hidrogén elvonás útján, amit β -tördelődés és a vinil csoportok izomerizációja követ. A lánczáródás rekombinációval, vagy diszproporcióval történhet:



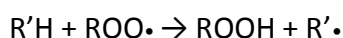
2. reakció. *Lánczáródási reakciók.*

A polietilén feldolgozása során tisztán termikus degradáció nem következik be, ilyenkor az oxigén hatását is figyelembe kell vennünk, vagyis termooxidatív degradáció történik a feldolgozás során. A feldolgozás közben fellépő mechanikai nyíró erők és a magas hőmérséklet mind előidézheti a polietilén degradációját [4]. Két mechanizmus lehetséges: az első, hogy feldolgozás közben térhálós szerkezet jön létre, majd a nyírás következtében a térhálós szerkezet tördelődni kezd. A második folyamán a polimer lánc oxidációja és tördelődése dominál. A polietilén termooxidatív degradációjának kezdeti lépésében alkil gyökök keletkeznek, melyek reakcióba lépnek a levegő oxigénjével és peroxi gyök képződik:



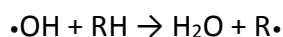
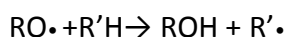
3. reakció. *Peroxi gyökök keletkezése.*

A keletkezett peroxi gyök a láncnövekedési lépésben reakcióba lép a polimerrel:



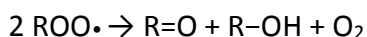
4. reakció. *Peroxi gyökök láncnövekedési reakciója.*

A képződött hidroperoxid bomlékonysága révén alkoxi és hidroxil gyökre esik szét. Mindkét gyök reakcióba lép másik két polimer láncsal leszakítva a makromolekulákról egy-egy hidrogént és így makro gyökök keletkeznek:



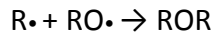
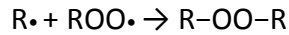
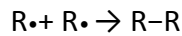
5. reakció. *Makro gyökök keletkezése.*

A keletkezett alkoxi és hidroxil gyökök rendkívül reaktívak, felgyorsítják az oxidációs folyamatokat, ami végeredményben autooxidációhoz vezet [5]. Az oxigén csökkenésével a termikus reakciók kerülnek előtérbe, a Phillips-típusú polietilén molekulákon hosszú láncú elágazások alakulhatnak ki, így a polimer folyásindexe (MFI értéke) csökken. Oxigén szegény környezetben ugyanis az alkil gyökök nem mindegyike tud reagálni az oxigénnel, így a maradék alkil gyökökből nem képződik peroxi gyök. Az alkil gyökök további reakciókban vesznek részt [6]. A lánczáródás a termooxidatív degradáció esetén is diszproporcióval és rekombinációval történhet. Mérsékelt hőmérsékleten, nagy oxigén mennyiség mellett a lánczáródási reakció rekombinációval játszódik le, ekkor a két peroxi gyök rekombinálódik, hidroxil- és keto-csoport képződés mellett oxigén szabadul fel [7]:



6. reakció. *Peroxi gyökök rekombinációja.*

Amennyiben az alkil gyökök koncentrációja magasabb, mint a peroxi gyökök koncentrációja, az alkil gyökök rekombinálódhatnak más szabad gyökökkel is:



7. reakció. *Alkil gyökök reakciói.*

Alkil gyökök egymással való diszproporciójával telítetlen vegyületek képződnek, amely nem eredményez molekulatömeg csökkenést:



8. reakció. *Alkil gyökök diszproporciója*

A hőmérséklet, az oxigén koncentráció és a nyíróerő nagyságán kívül a kémiai összetétel is befolyásolja a polietilén degradációs mechanizmusát, ilyenek lehetnek a polimerben jelenlévő kettőskötések vagy elágazások és az esetleges katalizátor nyomok is [4].

Sánchez és munkatársai [4] különböző katalizátorok segítségével polimerizált polietilének degradációját vizsgálták kétcsigás extrúderen. A vizsgálatokhoz Phillips HDPE-t, metallocén MDPE-t, metallocén LLDPE-t, és Ziegler-Natta LLDPE-t használtak fel. A vizsgálatokból arra a megállapításra jutottak, hogy a metallocén katalizátorral polimerizált MDPE és LLDPE-nek meglepően jó a termooxidatív stabilitása az adalékanyag nélküli Phillips polietilénekhez viszonyítva. Ezt annak tulajdonították, hogy a metallocén katalízissel előállított polietilénekben alacsony a fém katalizátor maradványok jelenléte és alacsony a vinil csoportok koncentrációja. Ezzel ellentétben, a Phillips típusú polietilénekben nagy a telítetlen csoportok koncentrációja, ezért magas a hajlam hosszú oldalláncok és keresztkötések kialakulására.

A degradáció azonban nem mindig tekinthető káros jelenségnek. A műanyagok emelkedő felhasználásával a műanyag hulladékok száma is nő. A hulladék kezelés szempontjából viszont kifejezetten előnyös a lebonthatóság és a degradáció. Azonban mivel a degradáció lassú folyamat, igyekeznek gyorsítani különböző adalékokkal. Maryudi és munkatársai [8] mangán-laurát termooxidatív degradációs hatását vizsgálták nagy sűrűségű polietilénben. A mintákat összehasonlítva azt állapították meg, hogy a nagyobb mangán-laurát tartalmú HDPE mintáknál hamarabb és gyorsabban indul meg a degradációs folyamat, mint anélkül. A felhasználás szempontjából viszont a degradáció káros, mivel rontja a mechanikai és egyéb tulajdonságokat.

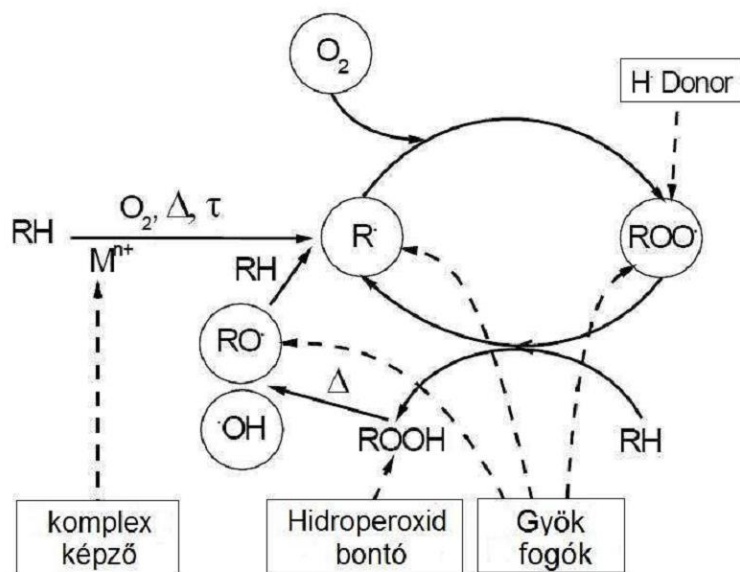
Ezért feldolgozás előtt stabilizátorokat adnak a polimerhez.

2.2. Stabilizátorok

A stabilizátorok olyan vegyületek, amelyeket kis mennyiségben adva a polimerhez megkötik az abban jelenlevő szabad gyököket vagy a bomlásra hajlamos hidroperoxidokat stabil végtermékké alakítják. Bár léteznek többfunkciós, kereskedelmi forgalomban kapható stabilizátorok is, a legjobb stabilizáló hatás kifejtése érdekében stabilizátor rendszerekkel dolgoznak. A stabilizátorokat osztályozhatjuk a stabilizálás módja szerint. Így beszélhetünk olyan stabilizátorokról, amelyek már azelőtt megfogják az alkil gyököket, mielőtt azok a levegő oxigénjével reakcióba lépnének, ezzel már a degradáció kezdetén megállítva a folyamat láncreakcióját. Ezeket a stabilizátorokat nevezzük CB-A (Chain Breaking Acceptors) stabilizátoroknak. A CB-A stabilizátorokat azonban csak oxigén szegény környezetben tudják hatékonyan alkalmazni. Egy másik megoldás az olyan stabilizátorok alkalmazása, amelyek hidrogén donorként funkcionálnak. Tehát a peroxi gyököknek hidrogént adnak át, ezzel megakadályozva azt, hogy a peroxi gyökök a polimerről vonjanak el hidrogént, így nem képződnek újabb makro gyökök. A hatékony hidrogén donor stabilizátor a hidrogén elvonás után is stabil marad, nem von el újabb hidrogént a polimer láncról. Ezeket a stabilizátorokat CB-D (Chain Breaking Donor) stabilizátoroknak nevezzük. Az eddig ismertetett stabilizátorokat összefoglaló néven primer antioxidánsoknak nevezik.

A szekunder antioxidánsok olyan vegyületek, amelyek elsősorban a hidroperoxidokat bontják stabilis termékekké, emellett reakcióba lépnek a polimerből képződő alkil peroxi és alkoxi gyökökkel is [13]. Az ilyen adalékokat HD (Hydroperoxide Decomposer) hidroperoxid bontó anyagoknak nevezzük. A primer és szekunder antioxidánsok alapvető működési elvét a **1. ábra** szemlélteti.

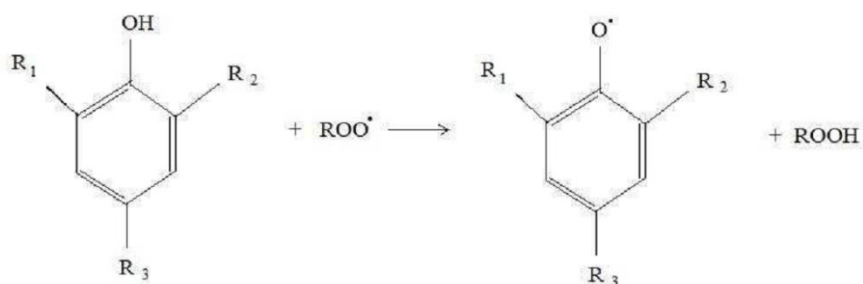
Az említett típusokon kívül használják még a fotostabilizátorokat is az UV-sugárzásnak kitett termékeken. Azonban ebben a dolgozatban nem foglalkozunk fotodegradációval, így a továbbiakban a stabilizátorairól sem lesz szó.



1. ábra: Antioxidánsok működési elve a degradációs folyamatban [5]

2.2.1. Fenolos antioxidánsok

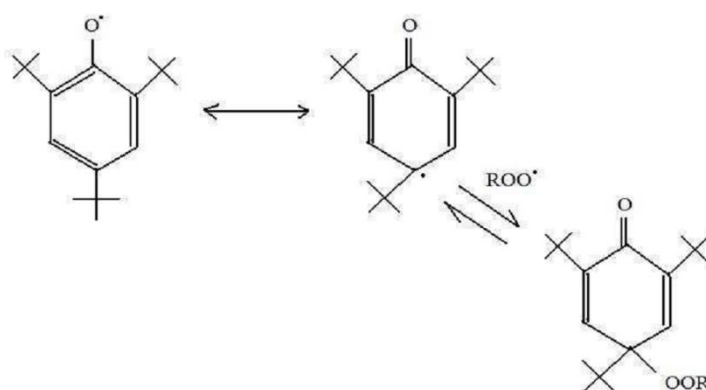
A polimerek stabilizálásának legelterjedtebb módja a fenolos antioxidánsok használata. A fenolos antioxidánsok a primer antioxidánsokhoz, azon belül is a CB-D mechanizmusúakhoz tartoznak. Hatásmechanizmusát tekintve a fenolos hidroxil csoport hidrogént ad át a termooxidatív degradáció során keletkezett peroxi gyöknek, így az nem fogja a továbbiakban hidrogént elvonni a polimer láncról (**9. reakció**).



9. reakció. A fenolos antioxidánsok gyökfogó hatása

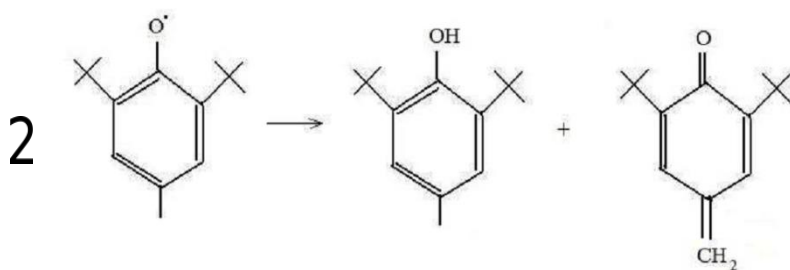
A keletkezett fenoxil gyök a kettőskötések átrendeződésével stabilizálódik és nem hasít le további hidrogént a polimer láncról. A fenoxil gyök stabilitását befolyásolhatja a két orto helyzetben levő szubsztituens nagysága, azaz a fenoxil gyök szterikus gátoltsága. Minél nagyobb az orto helyzetben lévő szubsztituensek térkitöltése, annál nagyobb a szterikus gátlás, tehát annál stabilabb

a képződött fenoxil gyök. A sztérikus gátlás növekedésével viszont csökken a fenolos antioxidáns reakciós hajlama a peroxi gyökkel. A 2, 4, 6 triszubsztituált fenolok a leggyakrabban alkalmazott antioxidánsok. A szubsztituensek minősége meghatározza a stabilizátor polimerrel való kompatibilitását. A fenolos antioxidánsok hatékonyságát először Joseph C. Pullman fedezte fel az 1950-es évek elején [10]. Pullman kísérleteiben alkilén bis-(4,6 dialkilfenol)-t használt a polietilén stabilizálására. Vizsgálataiban tesztelte a 2,2-metilén-bis-(4-metil-6-butil-fenol)-t és megállapította, hogy a molekula hatékony oxidatív stabilizátora a polietilénnek. Már kis mennyiség (0,01 %-0,5 %-ig) adagolása is stabilizáló hatású. Pullman fenolos antioxidánsára 1954-ben szabadalmat kapott az Egyesült Államokban. Aszerint, hogy a sztérikus gátlás mennyire érvényesül a fenolos antioxidánson, megkülönböztetünk sztérikusán teljesen gátolt, részlegesen gátolt és sztérikusán nem gátolt fenolokat. A sztérikusán teljesen gátolt fenolokon a 2,4,6 helyzetben elhelyezkedő szubsztituensek fenil csoporttal szomszédos szénatomjain nincs hidrogén atom, így a reakció során nem alakul ki tautomer benzil gyök. A stabilizálás során a fenolok csak sztöchiometrikusan reagálnak a peroxi gyökökkel. A kialakuló gyök csak reverzibilisen tud kapcsolódni a hidroperoxi gyökhöz **(10. reakció)**.



10. reakció. *A ciklodianonil gyök reverzibilis kapcsolódása a hidroperoxi gyökhöz*

A részlegesen gátolt fenolok esetén legalább a 4. helyzetben található szubsztituens tartalmaz hidrogén atomot a fenil csoporttal szomszédos szénatomon. Ilyenkor diszproporcionálódási reakciók is végbe mehetnek, miközben visszkapjuk az eredeti fenolt kinonmetid képződés mellett **(11. reakció)**.



11. reakció. A fenoxil gyök diszproporcionálódási reakciója

A kinonmetidek szintén részt vehetnek a stabilizálási reakciókban. A stabilizálási reakciók során a fenolos antioxidánsból képződött termékek koncentrációja az idő előre haladtával folyamatosan nő. A képződött termékek stabilizáló képessége és koncentrációja nagymértékben befolyásolja az antioxidáns hatékonyságát. A sztérikusan gátolt fenolos antioxidánsok hátránya, hogy a reakciók során keletkezett átalakulási termékek konjugált kettős kötése elszínezik a stabilizálni kívánt polimert [5]. R. E. King III. [13] különböző fenolos és foszfitos antioxidánsok stabilizáló hatását vizsgálta nagy molekulatömegű HDPE fűjt film előállításához. Megállapította, hogy a fenolos antioxidánsok használata kissé emeli a polietilén sárgasági indexét. Ha viszont a fenolos antioxidáns mellett növeljük a foszfit stabilizátor részarányát, akkor az a polimer csökkenő sárgasági indexét eredményezi. Egyes kutatások szerint a fenolos antioxidánsok önmagukban nem elég hatékonyak a polimerek stabilizálásának biztosításában. A polietilén telítetlen csoportjainak reakcióit nem képesek megállítani, a hidroperoxidok bomlása révén keletkezett két gyök tovább viszi a degradációs reakciót [12].

2.2.2. Fenolmentes antioxidánsok

Feldolgozás során a fenolos antioxidánsal módosított polimer sárgasági indexe nő. A sárgaság növekedése miatt cél lett a fenolmentes stabilizátor rendszerek kifejlesztése. Néhány ilyen fenolmentes stabilizátor a következő: Foszfit és gátolt aminok (HALS), N,N-dialkil-hidroxilamin és HALS rendszerek, HALS + hidroxilamin + foszfit rendszerek, laktonok + HALS. A foszfit és HALS rendszerek nem biztosítanak elég stabilitást, míg a többi rendszer drága és a használata korlátozott, elsősorban élelmiszeripari csomagolásban nem alkalmazhatók [11].

Tikuisis és munkatársai [11] kifejlesztettek egy stabilizáló rendszert, amely nem tartalmaz fenolokat, laktonokat és hidroxilamin stabilizátorokat. Ez a stabilizátor rendszer kifejezetten poliolefinekre, különösen polietilén és polipropilén stabilizálására alkalmas. Csak 0,5-10 ppm

átmenetifém szennyeződést tartalmazhat a polimer. Ugyanis 10 ppm feletti átmenetifém szennyeződést tartalmazó polimer esetén a stabilizátor rendszer nem nyújt elég védelmet a degradációs hatások ellen. 0,5 ppm alatt pedig nem szükséges a stabilizáló rendszer használata. Ez a stabilizáló rendszer kifejezetten a lineáris polietilénhez ajánlott. A stabilizáló rendszer a következő összetevőkből áll:

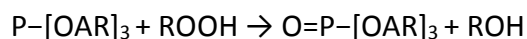
- Aril monofoszfít, amely molekulánként csak egy foszforatomot tartalmaz, és legalább egy aril oxid kapcsolódik a foszforhoz.
- Foszfít, difoszfít, amely legalább két foszforatomot tartalmaz foszfít molekulánként.
- Savsemlegesítők: A polimerek tartalmazhatnak klorid maradékokat, ezekből sósav képződhet. A savsemlegesítők semlegesítik ezeket a savakat.

Tikusis és munkatársai a kifejlesztett fenolmentes antioxidáns rendszerre 2008-ban szabadalmat kaptak. A fenolos antioxidánsokon kívül alkalmazhatók még az aromás aminok, amely a fenolokhoz hasonló elven stabilizálja a polimert. Az aromás amin hidrogént ad át a peroxi gyöknek. A reakció során számtalan reakciótermék alakulhat ki. Az amin típusú antioxidánsok erőteljes színező hatással rendelkeznek, amelyet a reakciótermékek megjelenése okoz. A színező hatása miatt kevésbé alkalmazható a polimerek stabilizálására. Elsősorban gumik stabilizálására alkalmazható, ahol a korom színező hatása elnyomja az amin típusú antioxidáns színező erejét.

A CB-A típusú gyökfogók megkötik az alkil gyököket, így még a reakció kezdetén megállítható a degradáció. Viszont az alkil gyökök a levegő oxigénjével nagyon gyorsan reakcióba lépnek, így a CB-A gyökfogók hatékonysága alacsony oxigénkoncentráció mellett, feldolgozáskor számottevő. A CB-A gyökfogók általában tartalmaznak valamilyen akrilát csoportot, amelynek a telítetlen kötésére addicionálódik a polimer alkil gyök. A CB-A gyökfogók egyik példája a benzofuranon.

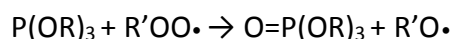
2.2.3. Szekunder antioxidánsok

Szekunder antioxidánsoknak a hidroperoxid bontókat nevezzük. A hidroperoxid bontók reagálnak a hidroperoxidokkal és stabil termékeket képeznek. A hidroperoxidok bomlása alkoxi és hidroxil gyökké nagyon gyorsan történik, ezért a hidroperoxid bontóknak is hasonló gyorsasággal kell reagálniuk. A legelterjedtebb szekunder antioxidánsok a szerves foszfor és szerves kén vegyületek. A szerves foszfor vegyületek közül a foszfít és foszfonit vegyületeket alkalmazzák. A foszfít és foszfonit vegyületek a hidroperoxidokkal sztöchiometrikusan reagálnak. A reakció során alkohol képződik és a foszfít foszfáttá oxidálódik:



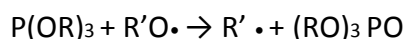
13. reakció. *Foszforos antioxidánsok reakciója.*

A foszfitok reakcióba léphetnek az alkil peroxi gyökökkel is. Reakciójuk eredményeként foszfát és alkoxi gyök keletkezik [15]:



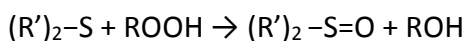
14. reakció. *Foszfitok reakciója alkil peroxi gyökökkel.*

A keletkezett alkoxi gyökök tovább reagálhatnak a foszfitokkal R• és RO• gyököket hozva létre [15]:



15. reakció. *Foszfitok reakciói alkoxi gyökökkel.*

Mivel a foszfitok reaktivitása rendkívül nagy, ezért elsősorban polimer ömledékekben használják fel őket. Szeves kén vegyületek közül ismert hidroperoxid bontók a szulfidok, dialkil ditiokarbamátok és a tio dipropionátok. Ezek az adalékok a polimer alkalmazási körülményei között hatékonyak. A szulfidok reakcióba lépnek a hidroperoxidokkal és a szulfid szulfoxidá alakul alkoholképződés mellett [5]:



16. reakció. *Szulfidok reakciója hidroperoxidokkal.*

A szulfoxid termikus bomlása során szulfonsavvá alakul, ebből további reakciókkal szulfinsav, vagy kénsav is keletkezhet. A kéntartalmú melléktermékek katalizálják a hidroperoxidok bomlását.

A poliolefinok hatékony stabilizálása érdekében stabilizátor rendszereket használnak. A csak primer vagy szekunder antioxidáns használata nem képes kielégíteni a stabilizálás követelményeit. A stabilizátor rendszer komponensei erősíthetik egymás hatását ilyenkor szinergizmusról beszélünk.

Antagonizmusról akkor beszélünk, ha a stabilizátor komponensek gyengítik egymás hatását, míg additivitás esetén nem befolyásolják egymás hatását az egyes komponensek. A stabilizátoroknak a következő követelményeket kell kielégíteni, hogy megfelelő műanyagtermékeket tudjunk létrehozni: stabilizátoroknak a hatékony működés mellett színtelennek, nem mérgezőnek kell lenni, gazdaságosan lehessen alkalmazni, nagy molekulatömeggel és kis diffúziós együtthatóval kell rendelkeznie, hogy ne juthasson ki a polimer felületére. Ezen kívül a polimerben való oldhatóság rendkívül fontos követelmény.

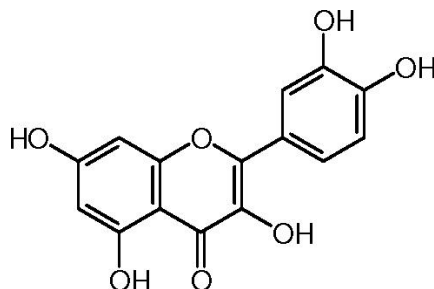
2.3. Természetes antioxidánsok

Minden áru esetén vannak olyan követelmények, amelyeknek meg kell felelnie a termékeknek. Ilyenek lehetnek az egészségügyi és környezeti célokra való megfelelés. Különösen oda kell figyelni ezeknek a követelményeknek a teljesülésére a gyermekjátékok, élelmiszer csomagolására szánt termékek esetén. Ezek a termékek nem tartalmazhatnak egészségre káros anyagokat. Az alkalmazott antioxidánsok rendelkeznek élelmiszeripari engedéllyel, azonban a fenolos, valamint egyéb szintetikus antioxidánsok bomlástermékei toxikus hatással lehetnek az élő szervezetre. Az antioxidánsok kimigrálhatnak a műanyagból készült gyermekjáték felületére, ami a gyermek szájába kerülhet. Az élelmiszer csomagolások esetén pedig nem kerülhet ilyen anyag a csomagolásból az élelmiszerre. A kereskedelmi forgalomban kapható gyermekjátékok és élelmiszer csomagolóanyagok megfelelő élelmiszeripari minősítéssel és engedéllyel rendelkeznek. Kérdéses azonban a fenolos antioxidánsok feldolgozás és alkalmazás során képződő reakciótermékeinek hatása az emberi szervezetre. A szintetikus fenolos antioxidánsok helyettesítésére, az elmúlt években egyre nagyobb hangsúly helyeződött a természetes antioxidánsok alkalmazhatóságának tanulmányozására poliolefinekben. Ebben a dolgozatban a kvercetinrel foglalkozunk.

2.3.1. A kvercetin

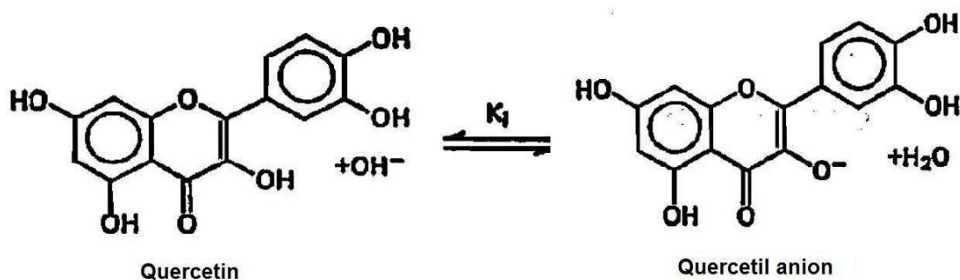
A kvercetin a természetben széleskörűen elterjedt természetes antioxidáns. A bioflavonoidok csoportjába tartozik. Sok növényben is megtalálható, főként gyümölcsökben, zöldségekben, levelekben, magvakban fordul elő. Kvercetint tartalmaznak például a szőlők, tea, hagyma és a citrusfélék. A kvercetin az emberi test életfunkcióira különösen jó hatással van. Gyulladáscsökkentő, megvédi a szervezetet a káros oxidatív hatásoktól, stabilizálja a sejt membránt, késlelteti a bőr öregedését és pozitív hatással van a szívizom működésére. Kvercetin jelenik meg a sör és borkészítés folyamata során [16]. A kvercetin molekula tömege 302,2 g/mol. Szerkezeti

képlete a **2. ábrán** látható. Olvadáspontja magas 316 °C. Citromsárga színű [17]. Alkoholos és alkáli oldatokban UV sugárzás hatására hajlamos a degradációra. Nem nukleofil oldatokban stabilisnak tekinthető.



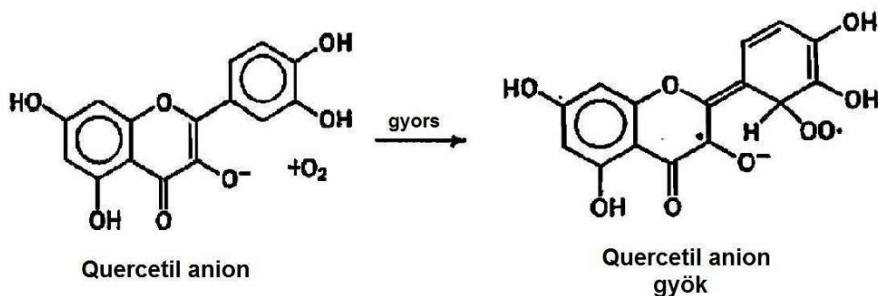
2. ábra: A kvercetin molekula szerkezeti képlete [17]

A sörfőzés művelete során kialakuló oxidáció kintetikáját és mechanizmusát vizsgálva, egy kutatócsoport szerint [18] a kvercetin oxidációja a következő reakciók sorozatával megy végbe (**17-19 reakció**). A kvercetin molekulák magasabb pH-n ionizálódnak és quercetil anionok képződnek (**17. reakció**).



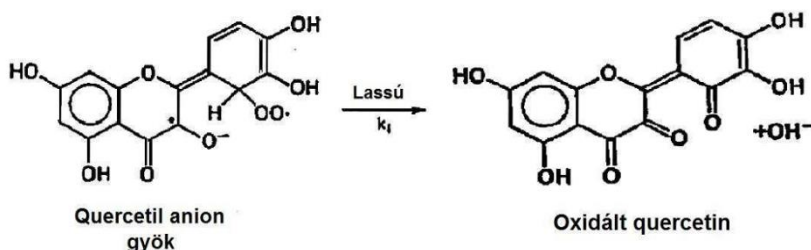
17. reakció. Quercetil anionok képződése [18]

A quercetil anionok gyorsan reagálnak az oxigénnel és quercetil anion gyökökké oxidálódnak (**18. reakció**).



18. reakció. A quercetil anionok oxidációja [18]

A quercetil anion gyökökből lassú átalakulással oxidálódott kvercetin molekulák képződnek (**19. reakció**).



19. reakció. *Kvercetin oxidációja* [18]

Tátraaljai Dóra és munkatársai [19] vizsgálták a kvercetin stabilizálási potenciálját Phillips-típusú polietilénben, összehasonlítva a széles körben használt Irganox I1010 szterikusan gátolt fenolos antioxidánssal. Mindkét antioxidáns PEPQ foszfonit ko-stabilizátorral való kölcsönhatását is vizsgálták többszöri extrúzió során. A vizsgálat során a degradáció fokmérőjeként a polimer folyóképességét (MFI-értékét) használták. 1000 ppm kvercetin, 1000 ppm I1010 és 2000 ppm PEPQ felhasználásával négy mintát készítettek, melyekből kettő csak kvercetint, illetve I1010-et tartalmazott, kettő pedig az elsődleges stabilizátor mellett, a PEPQ-t is tartalmazta. Az eredmények szerint az I1010-el stabilizált minta a feldolgozási lépések számának növekedésével csökkenő MFI-t mutatott, ellenben a kvercetes minta MFI-je nőtt a feldolgozási lépések számával. A Phillips-típusú polietilén láncvégi kettőskötéseket tartalmaz, amelyek feldolgozás közben hosszúláncú elágazásokat hoznak létre, melyek növelik a viszkozitást (csökkentik az MFI-t). Tátraaljai szerint egy lehetséges magyarázat az eredményekre az lehet, hogy a kvercetin stabilizálási mechanizmusa eltér a megszokott szterikusan gátolt fenolokétól. Míg utóbbiak leginkább oxigénközpontú gyökökkel reagálnak, a kvercetin eliminálja vagy csökkenti a hosszúláncú elágazásokat is, vagyis alkilgyökökkel is reagál. A nagy hatékonyság és az elreagált stabilizátor utánpótlása szintén hozzájárulhattak a növekvő MFI értékhez. A legtöbb antioxidáns oldhatósága kicsi poliolefinokban, az I1010 például kisebb mennyiségben oldódik, mint amennyit az ipari gyakorlatban a polimerhez adnak [20]. A kvercetin polárisabb az I1010-nél, így várhatóan rosszabbul is oldódik a polietilénben annál. Ennek következtében a stabilizátor külön fázisban oszlik el aggregátumok vagy kristályok formájában. Az oldott stabilizátor molekulák feldolgozás alatt elreagálnak a képződő gyökökkel, az elhasznált molekulákat újabbak helyettesítik az előbb említett fázisból beoldódva. Ez a pótlási mechanizmus jelenik meg növekvő stabilitásként, azaz a nagyobb MFI és maradék stabilitás értékeként.

Egy másik magyarázat szerint a stabilizátor rossz oldhatósága és az egymást követő

feldolgozási lépések homogenizáló hatása közösen okozzák a látszólagos stabilitásnövekedést. Konklúzióként megállapította, hogy a kvercetin már 50 ppm koncentrációban is hatásos és 250 ppm kvercetin megfelelő maradék stabilitást biztosít, amit a mért oxidációs indukciós idők (OIT) bizonyítottak. A sztérkusan gátolt fenoloknál jóval erősebb stabilizáló hatás magyarázata, a jóval több hidroxilcsoport jelenléte, valamint a különböző stabilizálási mechanizmus is lehet. A kvercetin szinergizál a foszfonit szekunder antioxidánssal, ami segíti az eloszlást a polimerben, így tovább növeli a hatékonyságot.

Más kutatások is foglalkoztak kvercetinnel az elmúlt időkben. Kudrinskaya és munkatársai [16] például olyan kutatással foglalkoztak, amelyben molekulárisan módosított polimereket állítottak elő, amelyek képesek adszorbeálni a kvercetin molekulákat. Nilanjan Ghosh és munkatársai [21] a kvercetin komplexképzési tulajdonságait vizsgálták Mg^{2+} ionnal metanolban, és megállapították, hogy a szabadgyök-semlegesítő tulajdonsága nőtt a komplexképzés által. Koontz és munkatársai [22] különböző természetes antioxidánsok stabilizáló hatását vizsgálták LLDPE polimerben. A természetes antioxidánsként kvercetint, α -tokoferolt és azok ciklodextrines komplexét alkalmazták. A keverést kétcsigás extrúderen végezték. A vizsgálatokból megállapították, hogy a kvercetin kiválóan stabilizálja a polietilént a termooxidatív degradáció ellen és csökkenti a minták oxigén áteresztőképességét. Bár a kvercetin kiválóan képes stabilizálni a polimereket, nagy probléma az alkalmazásával, hogy magas az olvadáspontja, így a polimer feldolgozási hőmérsékletén nem fog megolvadni. A kvercetinnek rossz az oldhatósága a polimerekben, így nehezen diszpergálható a polimer mátrixban [20]. Nagyobb koncentrációban aggregátumokat képez. Ilyen alkalmazási problémák kiküszöbölésére egy olyan hordozó szükséges, aminek a felületére felhordva a kvercetint hatékonyan képes stabilizálni a polimert, anélkül hogy aggregátumok képződnének a polimer mátrixban. A következő fejezetben egy ilyen lehetséges hordozó tulajdonságairól esik szó.

2.3. A halloysite

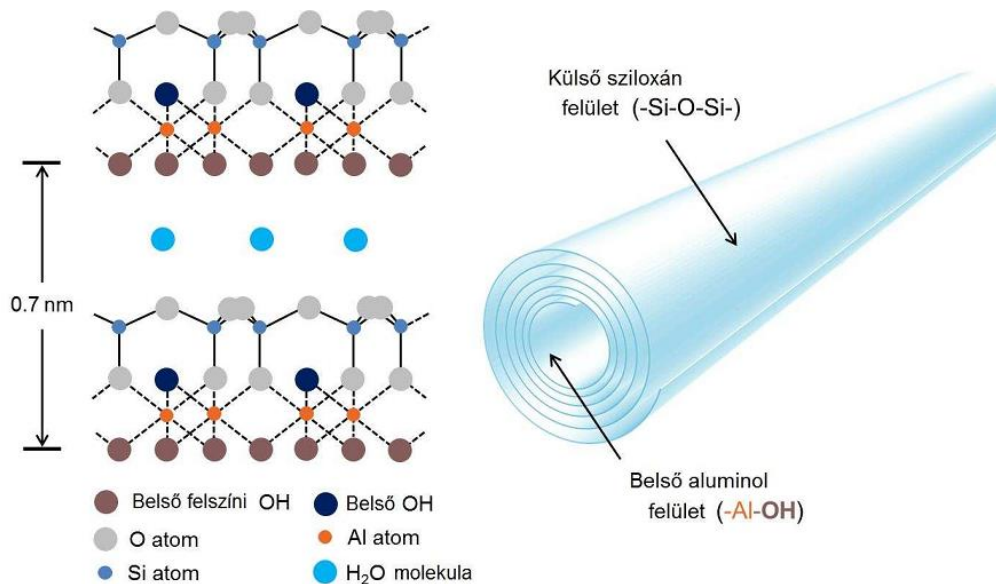
2.3.1. A halloysite eredete

A halloysite egy dioktaéderes szerkezetű agyagásvány, a kaolinitok csoportjába tartozik. Széles körben fordul elő a természetben, megtalálható a sziklákban és főleg vulkanikus eredetű talajokban. Nagy mennyiségű halloysite található Új-Zélandon, amelyek alacsony hőmérsékleten képződtek a ridit eróziójával. A Japánban található halloysite a sziklák hidrotermikus átalakulásával tartósan nedves víztelített környezetben képződött. A trópusi és szubtrópusi környezetben a

halloysite-ban gazdag talaj az erózió egy köztes állapotában keletkezik, melynek első lépésében allofangánban gazdag talaj jön létre a vulkanikus hamuból, majd további erózióval 10 Å típusú halloysite keletkezik. A 10 Å típusú halloysite erózióval átalakul 7 Å típusú halloysite-tá, végül kaolinit képződik belőle. Ez a folyamat több mint egy millió év alatt játszódik le nedves környezetben [23].

2.3.2. A halloysite morfológiája és szerkezete

Morfológiát tekintve a halloysite szemcsék leggyakrabban cső alakúak nagy alakú tényezővel rendelkeznek. A csövek 1-2 µm hosszúak is lehetnek, körülbelül 50 nm átmérőjűek, a belső csőátmérő pedig 15 nm körüli, de ezek az értékek széles határok között változhatnak. A halloysite összegképlete a következő: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ami megegyezik a kaolinnal. Azonban a halloysite esetén az ásványi lemezek a kristálytani síkok mentén csövekké csavarodnak össze. Az összecsavarodás révén a halloysite-nak kétféle felületi összetétele alakul ki. A csövek külső felületén sziloxán réteg lesz a jellemző, míg a cső belső felületén alumínol (Al-OH) réteg alakul ki (**3. ábra**) [24]. Az összetekeredett rétegek között a vízmolekulák képesek megkötődni. A rétegek távolsága 10Å, ám ezt a távolságot csak a frissen bányászott mintáknál figyelték meg, nagy nedvességtartalom mellett. A rétegek közötti vízmennyiség csökkenésével a rétegek közötti távolság is csökken. A dehidrált halloysite csövek rétegei közötti távolság 7 Å. A halloysite teljes dehidrációját, csak nagyon magas hőmérsékleten lehet elérni. A halloysite nem csak csöves szerkezetben fordul elő a természetben. A csöves forma mellett megtalálható a gömbszerű és a lemezes szerkezet is. A leggyakoribb azonban a csőforma. A természetben megtalálható halloysite együtt van jelen a kaolinnal. A két ásványi anyag mind összetételükben mind szerkezetükben nagyon hasonló. Megkülönböztetésükhöz számos mérési módszer együttes alkalmazása szükséges, például: röntgenpordiffraktométer (XRD), röntgenfluoreszcencia analízis (XRF), transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM), pásztázó elektronmikroszkóp (SEM) [24].



3. ábra: A halloysite nanocsövek szerkezeti felépítése [24]

2.3.3. Fizikai tulajdonságok

A halloysite sűrűsége $2,54 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, üreges morfológiája azonban kihat a tényleges sűrűsége, különösen akkor, amikor töltőanyagként használjuk a polimer mátrixban. Ha a csövek belsejét kitölti a mátrix polimer, akkor a halloysite tényleges sűrűsége $2,54 \text{ g/cm}^3$, viszont ha a halloysite nanocsövek belseje nincs kitöltve polimerrel, akkor a halloysite tényleges sűrűsége 20 %-kal kevesebb, mert a cső belső részét levegő tölti ki. Ebben az esetben a halloysite-polimer mátrixot hőszigetelő anyagként lehet alkalmazni. A halloysite fehér, szilárd, finom, porszerű anyag. Mohs keménysége 2,5. A halloysite keménységét tekintve a két tipikus töltőanyag, vagyis a talkum és a kalciumkarbonát keménysége közé esik, ezért kiválóan alkalmazható polimerekben töltőanyagként, nem koptatja az extrudert a feldolgozás közben. Más ásványi anyagokkal ellentétben a halloysite áttereszti az UV sugárzást. A halloysite-nak ezt a tulajdonságát az alacsony vastartalomnak tulajdonították [24]. A halloysite szerkezete igen stabil. Még $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -on is megtartja a csöves szerkezetét. A halloysite anizotróp szerkezetének köszönhetően erősítő hatással rendelkezik a polimer kompozitokban. Az erősítés egyik legfontosabb feltétele az erősítő anyag egyenletes eloszlása a polimer mátrixban. A halloysite jól diszpergálható a különböző polimer mátrixokban. Ez a tulajdonság a nanocsövek külső felületének szerkezetével magyarázható. A csövek külső felületén sziloxán réteg van, a szilanol csoportok (Si-OH) mennyisége kevesebb a felszínen. A szilanol csoportok alacsony koncentrációjának következtében a halloysite csövek aggregációs hajlama alacsonyabb [24].

2.3.4. Fizikai-kémiai tulajdonságok

A halloysite csövek nagy fajlagos felülettel rendelkeznek. Az Új-Zélandból és Ausztráliából származó halloysite fajlagos felületét nagyobbak mérték, mint az onnan származó kaolinitét. A halloysite fajlagos felülete 50-60 m²/g között változik, míg a kaolinité 5-39 m²/g-nak mérték. A vastartalom növekedésével a fajlagos felület nagysága csökken. A halloysite nanocsöveknek hengeres pórus szerkezetük van, pórus méret eloszlásuk szűk kb. 5-15 nm-ig terjed. A halloysite szerkezetének köszönhetően képes adszorbeálni a foszfát ionokat. Ez összefüggésben áll a részecske morfológiájával és a reaktív helyek számával. A cső alakú halloysite részecske több foszfát iont képes megkötni, mint a gömb alakú halloysite szemcsék [24]. Szerves vegyületek is képesek interkalálódni (beékelődni) a halloysite feltekeredett rétegei közé. Ennek feltétele, hogy a szerves vegyületek képesek legyenek komplexet képezni a halloysite-tal, polárisak legyenek, savas vagy bázikus tulajdonságokkal rendelkezzenek és tartalmazzanak funkciós csoportot. Ilyen esetben a szerves vegyületek képesek behatolni a halloysite rétegek közé, ahol dipol-dipol vagy hidrogén hidas kölcsönhatást alakíthatnak ki. Leggyakrabban a hidratált halloysite-ot alkalmazzák interkalációra. Bár interkalációval könnyen bejuttathatók a molekulák a rétegek közé, mégis a legnagyobb korlátozást a molekula mérete jelenti. Ha a molekula túl nagy, akkor nem fér be a halloysite rétegek közé. Van azonban másik lehetőség, hogy a molekulákat bejuttathassuk a halloysite-ba, ez pedig a halloysite nanocsövek belsejének megtöltése a kívánt vegyülettel. Mivel a halloysite cső belső átmérője relatíve nagy, így tulajdonképpen bármilyen molekula bejuttatható a cső belsejébe [23,24].

2.3.5. A halloysite alkalmazása

Mivel a halloysite csövek belseje megtölthető gyakorlatilag bármilyen molekulával, ezért a halloysite-ot mint hatóanyag leadó rendszert lehet alkalmazni. A halloysite megtölthető gyógyszer hatóanyagokkal, illatanyagokkal, hidratáló szerekkel, antioxidánsokkal, UV stabilizátorokkal, korrózió gátlókkal, térhálósító szerekkel, kenőanyagokkal vagy rovarirtó szerekkel. Így a halloysite mint hatóanyag leadó rendszer számos iparágban használható a gyógyszeripartól kezdve a műanyag és festékiparon keresztül a kozmetikai iparig. A halloysite hatóanyag leadásának ugyanakkor szabályozó szerepe is van. Ha a rendszerbe túl sok hatóanyagot juttatunk, az anyagpazarlás, ha viszont túl keveset, akkor nem érjük el a kívánt hatást. A halloysite hatóanyag leadásának segítségével azonban a hatóanyag mennyisége optimálisan szabályozható. A hatóanyagot a kapilláris erők tartják a cső belsejében. A hatóanyag leadás pedig elnyújtott időn keresztül történik.

Yuri Lvov és munkatársai [25] sztirol-butadién kaucsukban (SBR) vizsgálták a stabilizátorral töltött halloysite tulajdonságait. Az eredmények ígéretesek: A nanocső akár 9 hónapig is folyamatosan adhatja le a stabilizátort, ráadásul a szilánózott halloysite-tal tripla mennyiségű stabilizátort tudtak bejuttatni kompatibilitási probléma nélkül. A gumi megtartotta mechanikai tulajdonságait még hét napos termooxidatív öregítés után is. Azonban az itt [25] elért eredményeket úgy érték el, hogy a halloysite tartalmú mintákban összességében több stabilizátort használtak, mint a referencia mintában (halloysite nélküli, csak stabilizátort tartalmazó minta). Bár Lvov eredményei kétségtelenül bizonyítják a stabilizátorral módosított halloysite elnyújtott antioxidatív hatását, a módosított töltőanyag hatékonyságának vizsgálata nem volt teljes körű a vonatkozó publikációban. Ez további vizsgálatokat tesz indokolttá.

Egy másik tanulmányban [26] a halloysite általánosabb jellemzésére a következőket írták: alkalmas a műanyagok mechanikai erősítésére, miközben változatos vegyületekkel tölthető meg a belseje, amelyeket kontrollálva ad le, ezzel új, „okos” tulajdonságot kölcsönözve a műanyagoknak. Emellett biokompatibilis, „zöld” anyag. A halloysite alkalmazható a polimerekben lángállósító adalékként egyaránt, ugyanis 400 °C felett leadja a szerkezetében megkötött vizet, amely így képes eloltani a tüzet. Más ásványi alapú lángállósító adalékokat is használnak, amelyek ugyanezen az elven működnek. Ilyen például az alumínium trihidrát (ATH) és a magnézium hidroxid (MDH). Ezek az anyagok azonban nem alkalmazhatók olyan műszaki műanyagok esetében, amelyeknél a feldolgozási hőmérséklet nagyon magas. A halloysite viszont még a műszaki műanyagok lángállósítására is előnyösen alkalmazható [23].

3. Célkitűzés

Tátraaljai Dóra vizsgálta [19] a kvercetin, mint természetes antioxidáns és annak felhasználási lehetőségeit polietilénben, de egyelőre néhány tényező nehezíti a kvercetin egyszerű felhasználását. Az alkalmazás szempontjából hátrányos tulajdonsága, hogy magas az olvadáspontja, körülbelül 316 °C, így a polietilén feldolgozása közben nem olvad meg, éppen ezért nehezen diszpergálható a polietilén mátrixban; ráadásul oldhatósága kicsi a polietilénben, ami tovább nehezíti a homogén elosztatást. Nagymennyiségű kvercetin bevitele a mátrixba, a kvercetin szemcsék aggregációjához vezet, ami így a mechanikai tulajdonságok romlását eredményezheti. A megfelelő diszpergálhatósághoz szükség van egy hordozóra, aminek a segítségével a kvercetin egyetlen el lehet oszlatni a mátrixban. Előzőleg már dolgoztunk ebben a témakörben és halloysite-ot alkalmaztunk hordozóként, de az akkor választott feldolgozási forma (gyúrókamra) túl nagy terhelést rótt a stabilizátorra, így nem tudtuk érdemben vizsgálni a stabilizálás mértékét. Ráadásul az adatok szerint nagyobb dózisu stabilizátorra volt szükség a megfelelő hatás eléréséhez. A jelenlegi munkában két fontos változtatást tettünk: belső keverős homogenizálás (gyúrókamra) helyett, egyszeres extrúzióval dolgoztunk fel a mintákat, valamint megnöveltük a bevitt stabilizátor mennyiségét azért, hogy nagyobb mennyiségű kvercetin adszorbeáltunk a hordozó nanocső felületére. A dolgozat célja, hogy a módosított kísérletterven keresztül vizsgálja az ásványi hordozón adszorbeált kvercetin stabilizáló képességét, színező hatását és az adalékok homogenitását.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált alapanyagok

4.1.1 Polimer

A vizsgálatokhoz mátrix polimernek Tipelin FS 471-es, Phillips típusú, nagysűrűségű polietilént (etilén/1-hexén kopolimer, a por folyásindexe: 0,32 g/10 min, névleges sűrűség: 0,947 g/cm³) használtunk fel. A polietilént a Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt gyártotta. A polimert por formájában kaptuk kézhez, amely nem tartalmazott antioxidánsokat és egyéb adalékanyagokat sem.

4.1.2. Adalékanyagok

- Kvercetin por (Sigma-Aldrich).
- Dragonite XR halloysite nanocsövek por formában (Applied Minerals; $\rho = 2,53 \text{ g/cm}^3$ gyártói adat)
- Sandostab P-EPQ (Clariant) szekunder antioxidáns (difoszfónit >70 %, monofoszfónit ~20 %, foszfit <10 %)
- Etanol (96%) (Sigma-Aldrich)
- Kvercetinrel felületkezelt halloysite por

4.2. A felületkezelt halloysite és az adalékolt polimer minták előállítása

A vizsgálatok megkezdése előtt elkészítettük a felületkezelt halloysite porokat. Ezt több lépésben, egy időpontban hajtottuk végre. Négy különböző mennyiségű kvercetinrel felületkezelt halloysite por hatását vizsgáltuk, ezért négy bemérést készítettünk. Az előállított mintákra alkalmazott jelölést és az egyes porok kvercetin tartalmát a 2. táblázatban foglaltam össze.

2. Táblázat Az adszorbeált minták jelölése és összetétele.

Minta jelölések	Összetétel kvercetin(mg)/halloysite (mg) x100
14.1	7,53
14.2	15,19
14.3	21,16
14.4	30,27

Bemértük a megfelelő mennyiségű kvercetint és halloysite-ot egy 100 cm³-es Erlenmeyer lombikba, majd felöntöttük 50 cm³ etanollal. Ezt a lombikot ledugóztuk, parafilmeztük, majd 60 min-ig ultrahangos rázatóba helyeztük. Rázatásra azért volt szükség, hogy a halloysite aggregátumokat egyedi csövekké bontsuk le és a csövek belsejéből kimenjen a levegő és a helyére kvercetines etanol kerülhessen. Rázatás után levettük a lombikról a parafilmet és a dugót, majd a mintákat vákuum szekrénybe helyeztük és 300 mbar alatt vákuumoztuk. Vákuumozás során megbizonyosodtunk arról, hogy a halloysite csövek nem tartalmaznak levegőt. Ezután mágneses keverőt raktunk a lombikba, majd újfent ledugóztuk és parafilmeztük. Ezután újabb 15 min-ig behelyeztük az ultrahangos rázatóba. Az idő letelte után a lombikokat mágneses keverőre helyeztük, és 168 órán át kevertettük, ami alatt megtörtént a kvercetin adszorpciója a felületre. 168 óra elteltével a lombikokat levettük a keverőről és 40 °C-on rotadesztilláltuk őket. Azt így nyert porokat egy napra vákuumszekrénybe helyeztük, hogy a maradék etanol is eltávozhasson róluk.

Ezután az előállított mintákat megfelelő mennyiségű polietilén porral és PEPQ ko-stabilizátorral kevertük össze, majd extrúzióval feldolgoztuk. Referenciaképp gyártottunk adalékolatlan polimert (jelölés: PE), csak foszfonit ko-stabilizátort tartalmazó (jelölés: PEPQ), csak halloysite-ot (jelölés: HNT_PEPQ), csak kvercetint tartalmazó (jelölés: 500Q-PEPQ), illetve egy adszorpció nélküli, a komponensek egyszerű keverésével készített mintát (jelölés: HNT-500Q-PEPQ) is. Minden minta azonos mennyiségű, 0,25g (1000 ppm) foszfonit stabilizátort tartalmazott. A feldolgozáshoz előkészített anyagok tömeg szerinti összetételét a 3. táblázatban feltüntettem.

3. Táblázat Az előállított polimer minták összetétele.

Minta jelölés	PE	PEPQ	Halloysite	Kvercetin	QHNT	
	(m/m%)	(ppm)	(m/m _{PE} %)	(ppm)	Jelölés	Összetétel (m _Q /m _{HNT} %)
PE	100,00	-	-	-	-	
PEPQ	100,00	1000	-	-		
HNT_PEPQ	99,67		0,33	-		
HNT-500Q-PEPQ	99,67		0,33	500		
500Q-PEPQ	100,00		-	500		
250-QHNT	99,67		0,33	250	14.1	7,58
500-QHNT	99,67	0,33	500	14.2	15,15	
700-QHNT	99,67	0,33	700	14.3	21,21	
1000-QHNT	99,67	0,33	1000	14.4	30,30	

4.3. Kompozitok előállítása

A polimert az adalékokkal előzetesen homogenizáltuk NILEline DU-2021 típusú háztartási darálóval, a gép alacsonyabb fordulatszámán, 20 s ideig. Azért használtunk az alacsonyabb fordulatszámot, hogy a por minél kisebb része kerüljön a keverő holtterébe, ahol egyáltalán nem keveredett volna. A feldolgozást Rheomex egy csigás laboratóriumi extruderrel végeztük 3,5 mm átmérőjű zsinórszerszámmal, 260 °C-os zónahőmérsékletekkel. Az extrudált zsinórt ledaráltuk, a továbbiakban az így nyert granulátumot vizsgáltuk. Az extrúziót követően a kompozitból Fontijne SRA 100 présen összetételenként 5 db, 100 µm vastag fóliát préseltem a későbbi FTIR vizsgálatokhoz. A préselést 190 °C-on, 3 min előmelegítési és 2 min préselési idővel végeztem.

4.4. Vizsgálati módszerek

Infravörös spektroszkópia (FTIR): Bruker Tensor 27 berendezésen, 4000-400 cm^{-1} hullámszám tartományban, 2 cm^{-1} felbontással, a pásztázások száma 16. A polimert fólia formában vizsgáltuk, a por alakú mintákat (kvercetin, halloysite, felületkezelt halloysite) KBr pasztillában. Az FT-IR mérésekkel vizsgálható az adszorbeált kvercetin mennyisége és a nanocsővel kialakított kölcsönhatásának erőssége, valamint a polietilén degradációjának mértéke, a különböző funkcionális csoportok (karbonil, vinil, vinilidén, vinilén, metil) mennyiségi analízisével.

Termogravimetrikus analízis (TGA): Perkin Elmer TGA 6 típusú egységgel, a mintát 30°C-tól 650 °C-ig hevítettük 10 °C/min sebességgel, miközben a műszer regisztrálta a tömegváltozást. A mintateret nitrogéngázzal öblítettük.

Folyásindex mérés (MFI: 2,16 kg; HLMI: 21,6 kg terheléssel): a minták mindkét folyási indexét Göttfert MPS-D típusú laboratóriumi MFI készüléken határoztuk meg, az ASTM D 1238-79 szabványnak megfelelően. A készülék hengerét 190 °C-ra fűtöttük fel. A felfűtést követően granulátummal töltöttük meg a hengert. A dugattyúra ráeresztettük az összes tömeget (21,6 kg) és ezzel tömörítettük a darabokat. A tömörítést követően 2,16 kg (MFI) vagy 21,6 kg (HLMI) tömeggel terheltük a dugattyút, majd 4 min-ig előmelegítettük az anyagot. Az előmelegítést követően megindult a mérés. Stopperrel mérve az időt három percenként (MFI), illetve 30 másodpercenként (HLMI) vettünk le csipesszel ömledék darabokat a kapillárisról. A levett ömledék darabok tömegét analitikai mérlegem meghatároztuk. Egy mintánál öt párhuzamos mérést végeztünk. A levett minták

tömegét 10 percre vonatkoztattuk, végül átlagot és szórást számoltunk belőle.

Színmérés (sárgasági index (YI), optikai L paraméter): a polietilén kompozitok színét Hunter Lab ColorQuest 45/0 típusú színmérő készülékkel határoztuk meg. A minták sárgasági indexét a CIELAB YI D1925 (2/c) rendszerben mértük meg granulátumokból; minden mintát háromszor mértünk. A sárgasági indexet (YI) és az optikai L paramétert alkalmaztuk a polimer elszíneződésének jellemzésére.

Oxidációs indukciós idő mérése (OIT): a polimer oxidációs indukciós idejét (OIT) granulátumból levágott mintákon határoztuk meg Perkin-Elmer DSC-2 típusú berendezésen. A méréseket oxigén atmoszférában végeztük izoterm körülmények között. Minden egyes mintán legalább három párhuzamos mérést hajtottunk végre. A vizsgálati hőmérséklet 180 °C volt. A berendezés regisztrálta a hőáramot az idő függvényében. A hőáram változásából következtetni lehet az oxidáció előrehaladottságára. Az oxidáció megindulásához tartozó időt tekintettük a minta oxidációs indukciós idejének.

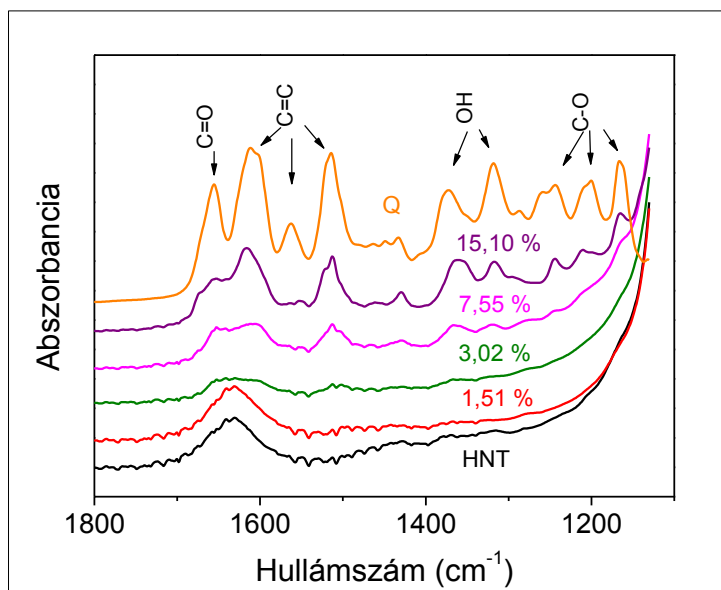
Gyorsított öregítési vizsgálat (oven test): a feldolgozott mintákat 5 és 10 napra 100 °C hőmérsékletű Memmert légcirkulációs szárítószekrénybe helyeztük. Így tanulmányoztuk az adszorbeált kvercetin hosszú távú stabilizációs potenciálját, amit OIT méréssel vizsgáltunk, továbbá meghatároztuk a színtartósságot színméréssel.

Fénymikroszkópiás szerkezet vizsgálat: a polimer mintákból Leica EM FC 6 UC 7 típusú ultramikrotómmal 5 mikron vastagságú szeleteket vágunk üveggéssel, szobahőmérsékleten. A szeleteket vízre úsztattuk egy tárgylemezen és fedőlemezt helyeztünk rájuk. A fénymikroszkópos szerkezetvizsgálatot KEYENCE VHX 5000 típusú digitális optikai mikroszkóppal hajtottuk végre transzmissziós vizsgálati elrendezésben.

5. Eredmények

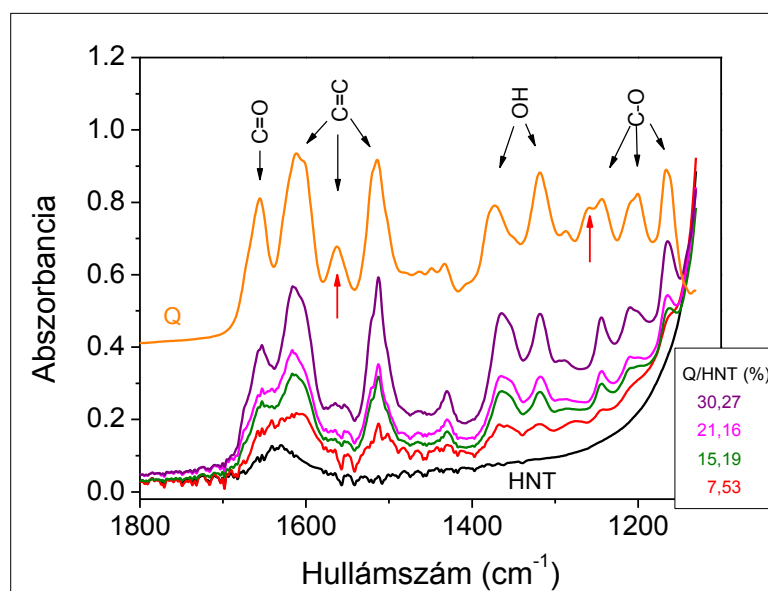
5.1. Kvercetines halloysite jellemzése

Az előző kísérlet során előállított kvercetinnel kezelt halloysite minták FT-IR vizsgálatából kiolvasott csoportrezgéseket az 4. ábrán mutatom be. Látható, hogy a kvercetin tartalom növekedésével egyre hangsúlyosabb a kvercetin elnyelési sávjainak jelenléte. Az első két minta (1,51, illetve 3,02%) görbéje még inkább a halloysite görbéjének jellegzetességeit hordozza, míg a másik kettő (7,55 és 15,10%) határozottan mutatja a kvercetin elnyelési sávjait. Ennek lehetséges magyarázata, hogy 7,55%-nak megfelelő vagy annál nagyobb kvercetintartalom esetén a halloysite egynél több rétegni kvercetint köt meg (többrétegű adszorpció történt), illetve hogy a halloysite cső belseje mellett a külső felületen is kötődött valamennyi kvercetin. A hosszú távú stabilizálást elősegíti a több réteg kvercetin, így a jelenlegi munkámban a kísérleteink során 7,5%, illetve annál magasabb kvercetintartalmú mintákat készítettünk.



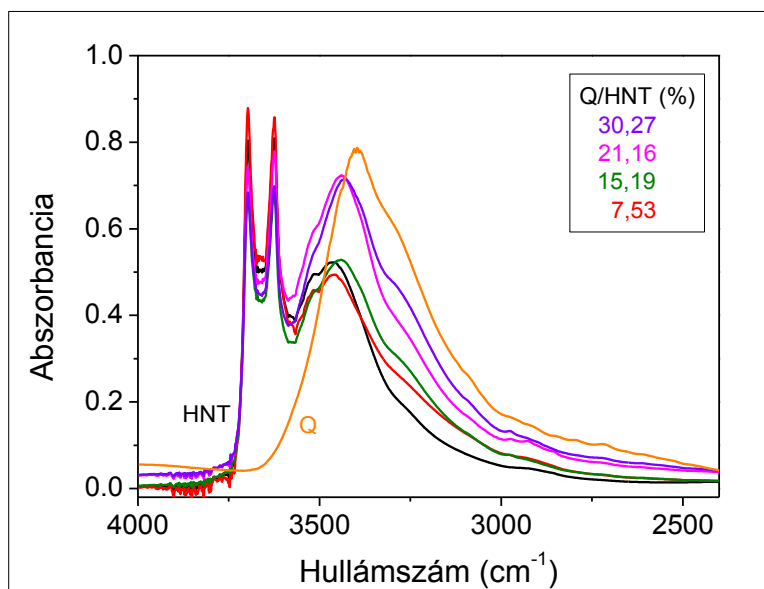
4. **ábra:** A korábbi kísérleteink során FT-IR-el KBr pasztillában mért QHNT porok spektruma. A görbékre felírt értékek a halloysite felületére felvitt kvercetin mennyiségek.

A jelenlegi kísérlethez létrehozott kezelt minták FT-IR spektrumait (KBr pasztillában) a 5. ábrán láthatjuk. Mindegyik görbén megjelennek a kvercetin elnyelési sávjai – az előző kísérlet 3. illetve 4. mintájához hasonlóan - tehát kijelenthető, hogy az elkészített minták mindegyikén több rétegben adszorbeálódott a kvercetin a halloysite felületére. A kvercetin görbéjén nyíllal megjelölt csúcs közül az egyik az aromás gyűrű -C=C- vázrezgési csúcsai ($1612, 1563, 1514 \text{ cm}^{-1}$) közül az 1563 cm^{-1} -nél lévő, az 1244 cm^{-1} -nél lévő másik pedig a -C-O(H) csoport vegyértékrezgése. Ezeket a csúcsokat nem találjuk az adszorbeált kvercetes mintáknál, melynek feltételezhető oka a kvercetin és a halloysite közti erős specifikus kölcsönhatás kialakulása.



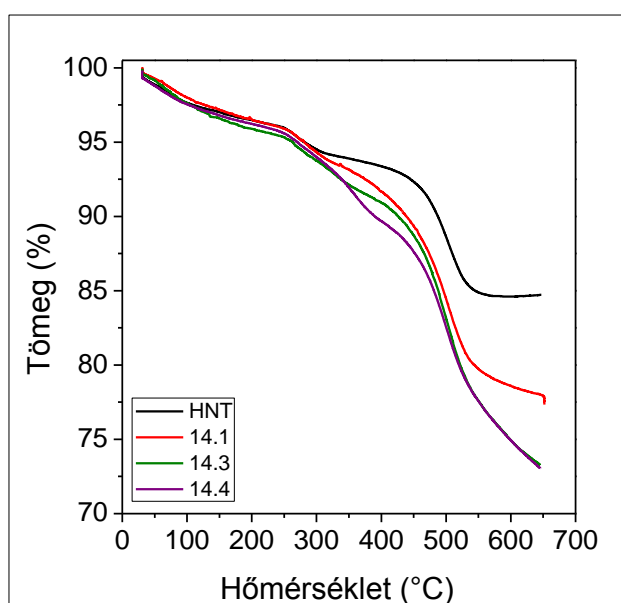
5. ábra: Különböző mennyiségű kvercetinrel felületkezelt halloysite porok KBr pasztillában mért FT-IR spektruma (nem normált spektrumok, azonos minta mennyiségek)

A 6. ábrán egy másik részét nagyítottam ki a minták FT-IR spektrumainak. A bal oldali két csúcs a halloysite Al-OH csoportjának O-H vegyértékrezgése. Az egyre nagyobb kvercetin tartalommal csökken ezen csúcsok intenzitása. Ennek magyarázata, hogy a kvercetin a halloysite cső belsejében is megkötődik, nem csak a külső felületen (a belső felületen Al-OH csoportok foglalnak helyet, ennek hidrogénjével akár H-hidas kölcsönhatást is kialakíthatnak a kvercetin molekulák). A csökkenés azonban nem túl drasztikus. Ez azzal magyarázható, hogy mivel nem fér be a kvercetin molekulája a halloysite rétegei közé ezért itt nem történik adszorpció, de az Al-OH csoportok döntő többsége a feltekeredett ásványi rétegek közötti térben helyezkedik el.



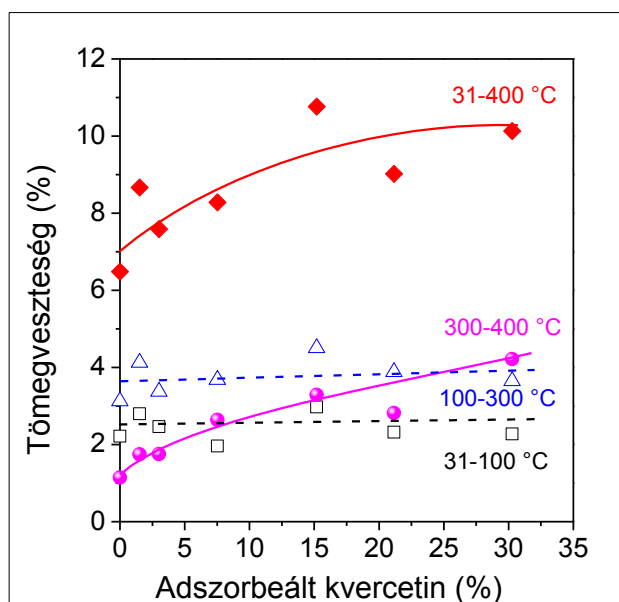
6. ábra: Különböző mennyiségű kvercetinrel felületkezelt halloysite porok KBr pasztillában mért FT-IR spektruma (nem normált spektrumok, azonos minta mennyiségek)

A 7. ábrán láthatjuk a minták TGA görbéit. Megállapítható, hogy a növekvő kvercetin tartalommal (14.1-től 14.4-ig) egyre nagyobb a relatív tömegveszteség. Ennek jobb szemléltetése érdekében felbontottuk a tömegveszteségeket három intervallumra: 31-100°C, 100-300 °C és 300-400°C. Az egyes minták intervallumbeli tömegveszteségeit az 8. ábrán láthatjuk.



7. ábra: Az elkészített minták TGA görbéi.

A 31-100 °C közötti intervallumban a felületen lévő víz távozik. Az ábrán látható, hogy ez körülbelül azonos mindegyik mintánál, tehát a felületükön ugyanannyi víz volt, ami feltehetően a levegő nedvességtartalmából származik. A 100-300°C közti hőmérsékleten folyik a pórusokban megkötött vízmolekulák deszorpciója, valamint a halloysite AlOH csoportjainak dehidroxileződése, amely szintén víz távozásával jár együtt. Az ábra szerint, ahogy előzőleg is, a minták közel azonos mértékben veszítettek a tömegükből, dehidroxileződtek. A 300-400°C közötti intervallumban folyik a kvercetin olvadása (346°C) majd bomlása; itt ez a folyamat a tömegvesztés oka. Ebben a tartományban megfigyelhető, hogy a tömegvesztés a kvercetin tartalommal nő. Az összesített tömegvesztés (31-400 °C) különbségeit tehát, az adszorbeálódott kvercetin mennyiségének különbsége okozza az egyes minták között.

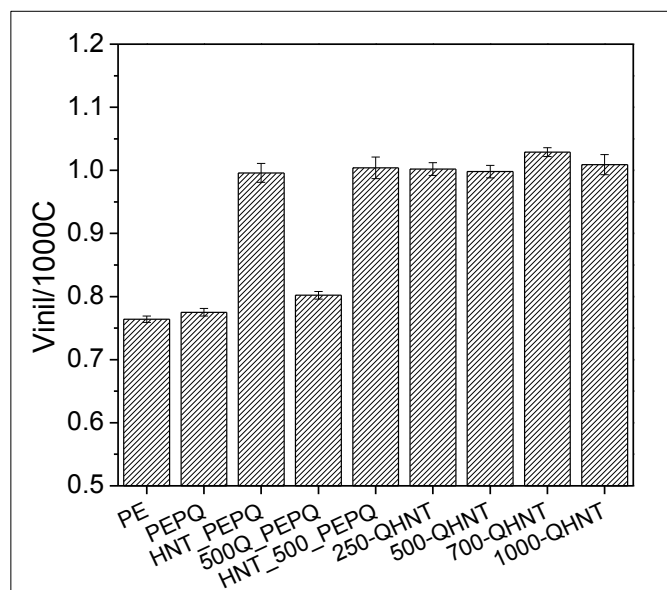


8. ábra: A TGA görbéken mérhető tömegvesztések csoportosítása.

5.2. A polimer minták jellemzése

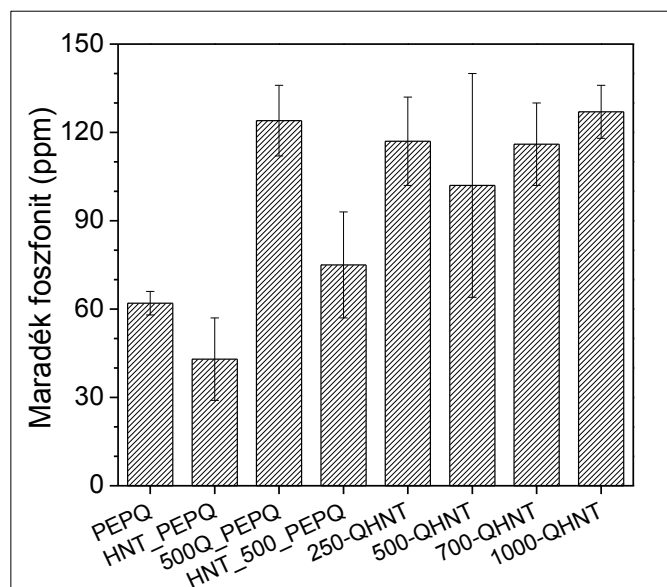
A Phillips-típusú polietilénben a vinil-csoportok számítanak gyenge pontnak, így a maradó koncentrációjuk alkalmas a degradáció fokának jellemzésére. A vinil-csoportok maradék koncentrációját az FT-IR spektrum alapján kiszámíthatjuk. A magasabb maradó vinil-koncentráció kisebb degradációt jelez. Azonban a vinil csoportokra jellemző elnyelési sáv olyan hullámszám tartományon helyezkedik el, ahol a halloysite-nak önmagában számottevő elnyelése van, emiatt a HNT tartalmú minták vinil-koncentrációja látszólag megugrik. Emiatt nem tudjuk összehasonlítani a HNT-t tartalmazó és nem tartalmazó mintákat. A HNT tartalmú minták azonban azonos mennyiségű

ásványt tartalmaztak így az megállapítható, hogy a halloysite-os minták közt a mérés hibahatárán belül nincs különbség.



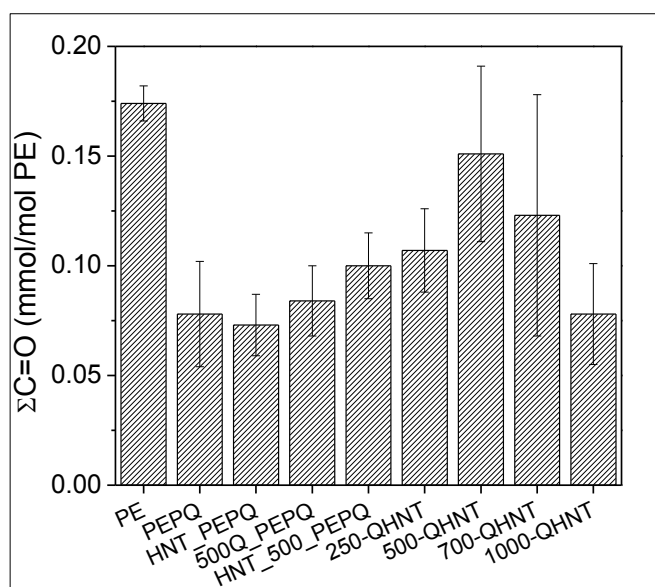
9. ábra: A minták vinil-csoport koncentrációi 1000 szénatomra vonatkoztatva.

A maradék foszfonit mennyiségéből a feldolgozás közbeni stabilizálás hatékonyságára tudunk következtetni. A maradék foszfonit mennyiségét az egyes mintákban a 10. ábrán láthatjuk. Első pillantásra látszik, hogy a kezdeti 1000 ppm PEPQ-nak töredéke maradt csak meg, akármelyik mintát nézzük. A halloysite hatására a maradék PEPQ mennyisége tovább csökken, míg a kvercetin növeli a megmaradt foszfonit mennyiségét. Az adszorbeált kvercetin tartalmozó minták mindegyike elérte a halloysite-ot nem, de kvercetin tartalmozó minta értékét, és a szórás határain belül megegyeznek.



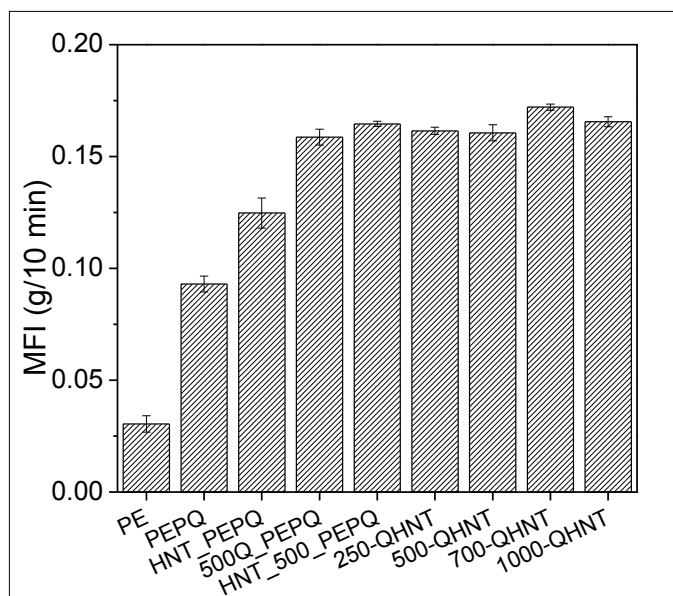
10. ábra: Maradék foszfonit mennyisége az egyes mintákban.

A karbonil csoportok koncentrációja a polimer oxidációját jelzi, ennek megfelelően ez is használható a stabilizálás jellemzésére. A stabilizátort tartalmazó minták mind kisebb értékekkel rendelkeznek, mint a stabilizálás nélküli minta. Az is látható, hogy külön-külön a kvercetin, a PEPQ és a halloysite is csökkenti a karbonil csoportok koncentrációját. Az 500 és 700 ppm kvercetint tartalmazó minta értékei magasak, az eltérés oka nem tisztázott, ráadásul a nevezett minták szórása is nagyobb. A jelenség lehetséges oka a PEPQ és a kvercetin átalakulási termékeinek jelenléte, melyek szintén karbonil csoportot tartalmaznak így hozzáadódhatnak a polietilénen kialakuló karbonil csoportok elnyeléséhez.



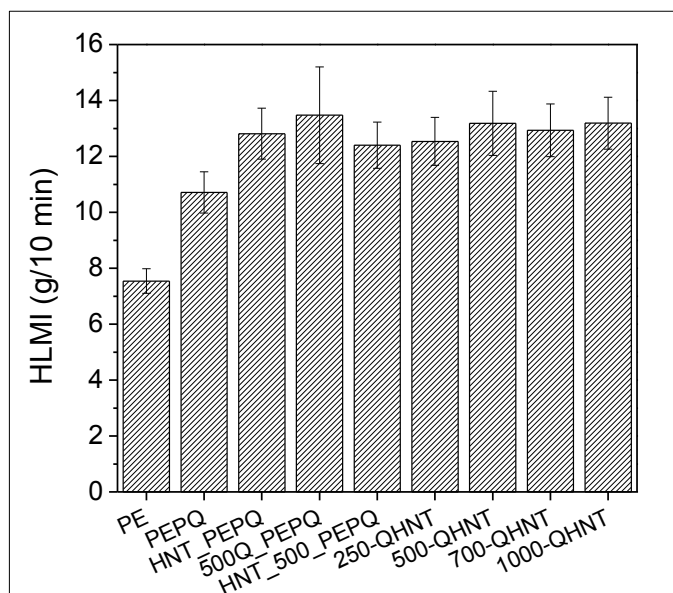
11. ábra: Feldolgozás után képződött karbonil csoportok koncentrációja.

Az MFI mérések azért voltak fontosak, mivel a felhasznált Phillips-típusú polietilén degradáció közben hosszúláncú elágazásokat alakít ki, amelyek növelik a viszkozitást, azaz csökkentik a folyóképességet (MFI, HLMI), így képet kaphatunk a polimer feldolgozási stabilitásáról. A mérések eredményei alapján kijelenthető, hogy a létrehozott kvercetin-halloysite rendszer kiváló stabilizátora a polietilénnek (12. ábra). Az alkalmazott polietilén por legyártási állapotában mérhető MFI értéke 0,3 g/10min.



12. ábra: Az MFI mérés eredményei.

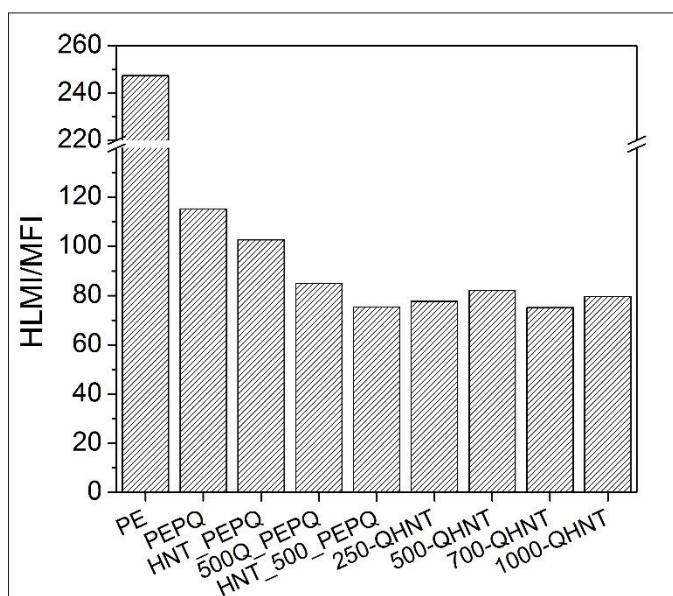
A stabilizátor nélküli minta MFI-je nagyon lecsökken, PEPQ-val a hatás kisebb. A halloysite önmagában is tovább növeli a folyásindexet. A csak PEPQ kostabilizátort tartalmazó minta MFI értékénél a HNT-t is tartalmazó minta nagyobb, annak ellenére, hogy elsődleges stabilizátort nem tartalmazott. A kvercetint is tartalmazó minták viszkozitása lényegében megegyezik. A HLMI mérések eredményei hasonlóak az MFI méréshez (13. ábra). A halloysite tartalmú minta itt is nagyobb folyási indexel rendelkezett, mint a csak PEPQ-t tartalmazó minta.



13. ábra: A HLMl mérés eredményei.

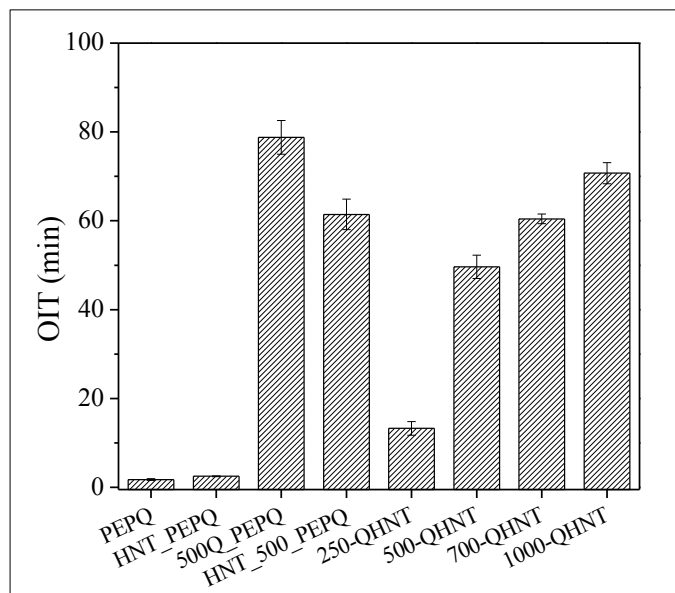
A kvercetint hozzáadása azonban nem okozott már szignifikáns növekedést és különbséget a mért értékekben. Sem az MFI sem a HLMl értékek esetén nincs számottevő különbség az adszorbeált (500 Q-HNT) és az egyszerű keveréssel előállított (HNT 500 PEPQ) kvercetint tartalmazó minták között.

A HLMl/MFI arány fordítottan arányos a Phillips-típusú polietilén fólia keresztirányú Elmendorf-tépőszilárdságával. Korábbi kutatások megállapították, hogyha az arány értéke 70 alatt marad a feldolgozást követően, akkor a polietilén alapanyag a feldolgozás szempontjából elegendő stabilitással rendelkezik [27]. A 14. ábra alapján kijelenthető, hogy az adszorbeált vagy kevert kvercetint és hallosite-ot tartalmazó minták stabilizálása kielégítő volt a feldolgozás alatt. A kvercetint tartalmazó minták értékei nem térnek el szignifikánsan.



14. ábra: A minták HLMl/MFI aránya.

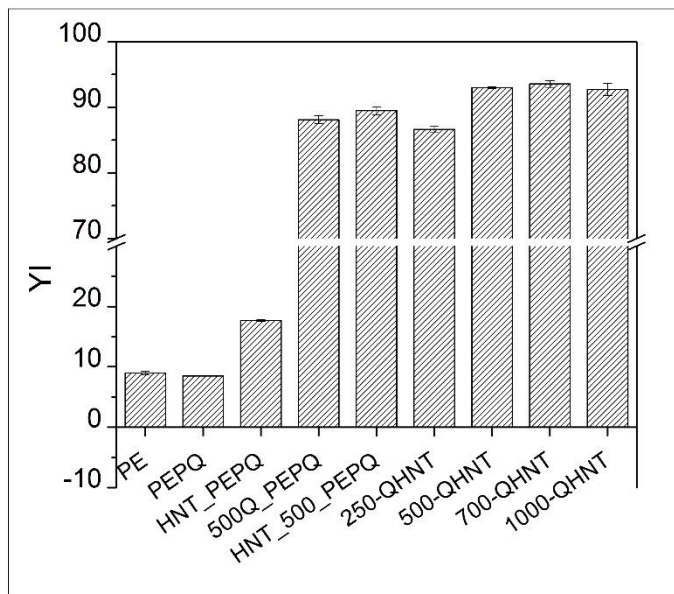
Az OIT vizsgálatokkal a minták feldolgozás utáni, úgynevezett maradék stabilitását illetve 5 és 10 napos gyorsított öregítés utáni stabilitását vizsgáltuk. A feldolgozás utáni eredményeket a 15. ábrán foglaltam össze, az öregítés hatásáról a következő fejezetben lesz szó. A PEPQ és a halloysite önmagában nem biztosít magas hőmérsékleten maradék termooxidatív stabilitást. Az 500 ppm kvercetint és PEPQ-t tartalmazó, és az 1000 ppm adszorbeált kvercetint tartalmazó minta rendelkezik a legmagasabb OIT értékkel. Látható, hogy a halloysite jelenléte csökkenti az OIT-t; egyszerű keverésnél (HNT 500 PEPQ) azonban kisebb csökkenést okoz, mint adszorpció esetén. Ez feltehetően annak tudható be, hogy a HNT felülete és a stabilizátor molekula között kialakuló erős kölcsönhatások – amire korábban az FTIR spektrum alapján is következtethettünk – a kvercetin molekula aktív, stabilizálási folyamatokban is részt vevő –OH csoportjainak közreműködésével jönnek létre. Ez minden bizonnyal csökkenti a kvercetin aktivitását.



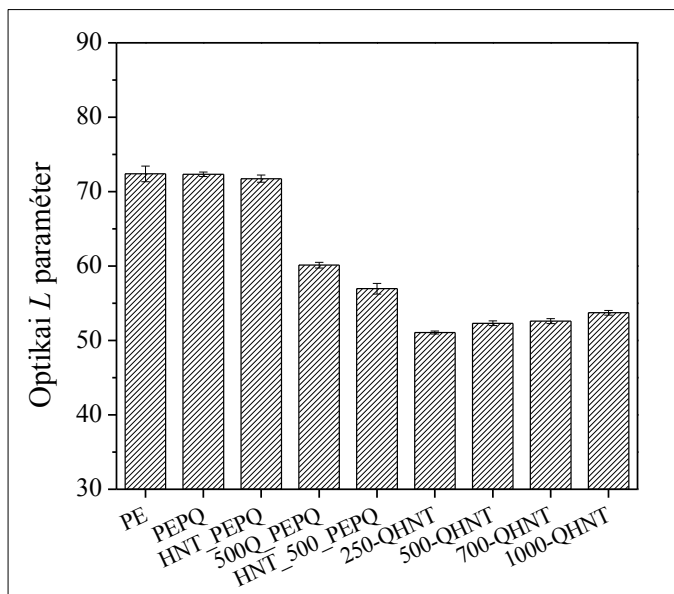
15. ábra: Az OIT vizsgálatok eredménye.

A mintákon színmérést is végeztünk. Elsőként a sárgasági index (YI) értékeit elemezzük (16. ábra). A kvercetin és a halloysite külön-külön befolyásolják a sárgasági indexet. A 250 ppm adszorbeált kvercetint tartalmazó minta kicsit elmarad a többi értéktől, egyébiránt az értékek nem különböznek jelentősen. A kvercetin bevitelének módja nem befolyásolja az eredményt, ahogy 250 ppm felett a kvercetin mennyisége sem.

A színmérés másik aspektusaként az optikai L paramétert elemeztük (17. ábra). Ez a paraméter a minta színének fekete (értéke 0)- fehér (értéke 100) skálán való elhelyezkedését jelzi. Kijelenthető, hogy sem a halloysite, sem a PEPQ nem befolyásolja az L paramétert, ellenben a kvercetin megjelenése drasztikusan csökkenti azt. A halloysite csak akkor okoz változást, ha a kvercetinrel együtt juttatjuk a polimerbe, ekkor nagyobb csökkenést okoz a tiszta kvercetinénél. A legsötétebb minták az adszorbeált kvercetint tartalmazó minták, melyeknél a mennyiség nem változtatta meg a paramétert szignifikánsan.

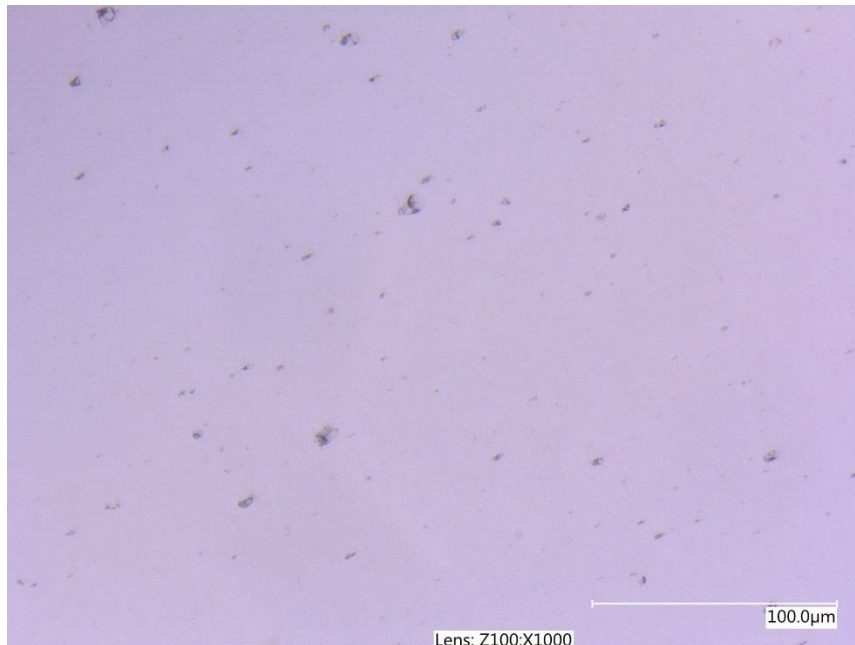


16. ábra: Sárgasági index értékek.



17. ábra: A színmérés eredményei II.: optikai L paraméter értékei

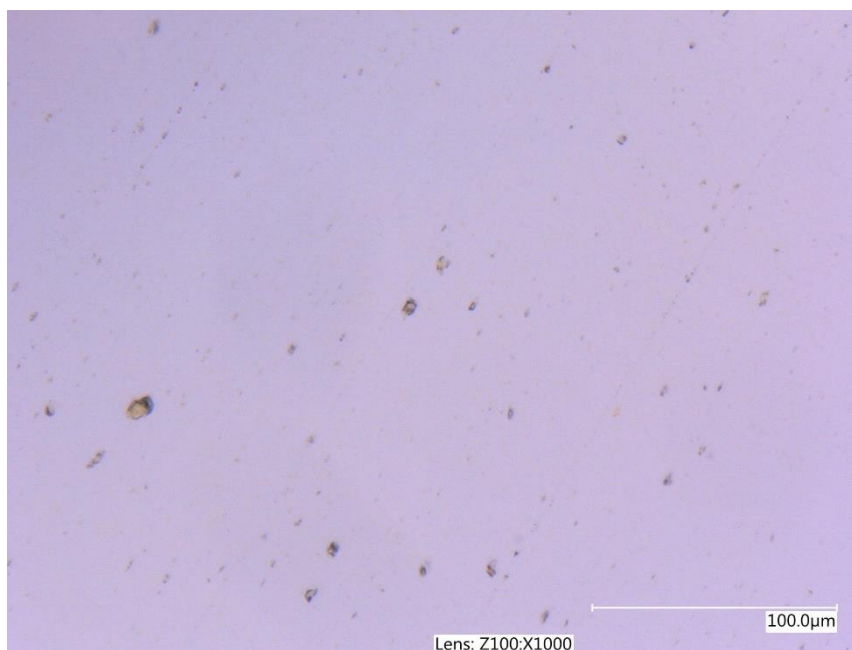
A mikroszeletelésre és a fénymikroszkópos vizsgálatokra a mintában kialakult szerkezet, az adalékok homogenitásának tanulmányozása céljából volt szükség. A 18. ábrán a csak halloysite-ot tartalmazó minta 1000x nagyítású mikroszkópos képét láthatjuk. Bár a szemcsék eloszlása homogén, jól látszanak a halloysite aggregátumai, a töltőanyag nem csak egyedi csövekként van jelen a polimerben.



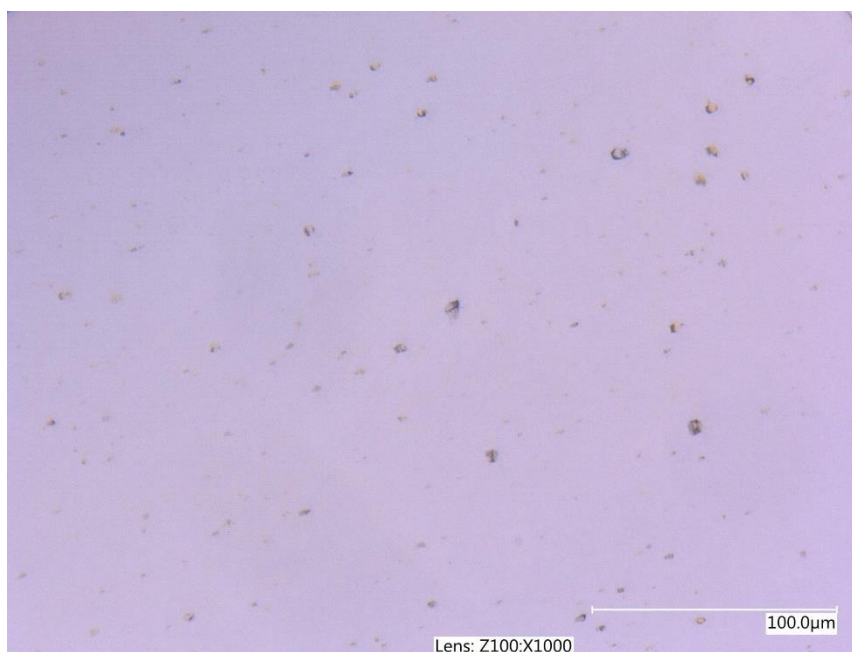
18. ábra: HNT-PEPQ jelű minta mikroszkópos képe.

A 19. ábrán komponensek egyszerű összekeverésével készített mint mikroszkópi képe látható. A kvercetin erőteljes sárga színének köszönhetően jól azonosítható a képeken, önmagában és a halloysite szemcsékkel aggregálódva is megtalálható a mintában. Ez azt bizonyítja, hogy a kvercetin polietilénnel mutatott gyenge összeférhetősége és a HNT felületével létrejövő erős kölcsönhatásai következtében, még abban az esetben is a töltőanyag szemcsékhez kötődhet, ha előzetesen nem adszorbeáltatjuk a felületre.

A 20. ábrán láthatjuk az egyik adszorbeált kvercetint tartalmazó minta képét. A kép nagyon hasonlít az előzőekben tárgyalt, egyszerű bekeveréssel készített mintáéhoz. Itt is megjelennek a sárga kvercetin szemcsék a polimer mártixban is, a HNT szemcséktől függetlenül. Mivel korábbi kísérleteink tapasztalatai alapján, jelenlegi munkánkban lényegesen nagyobb mennyiségű kvercetint adszorbeáltattunk a HNT felületére, ezért annak adszorpciója több rétegben mehetett csak végbe a csövek felületén. Valószínűleg azonban ezek a kvercetin rétegek leválhatnak a töltőanyag szemcsékről a feldolgozás során kialakuló nyírási viszonyok mellett és külön fázist képeznek a polimer mártixban.



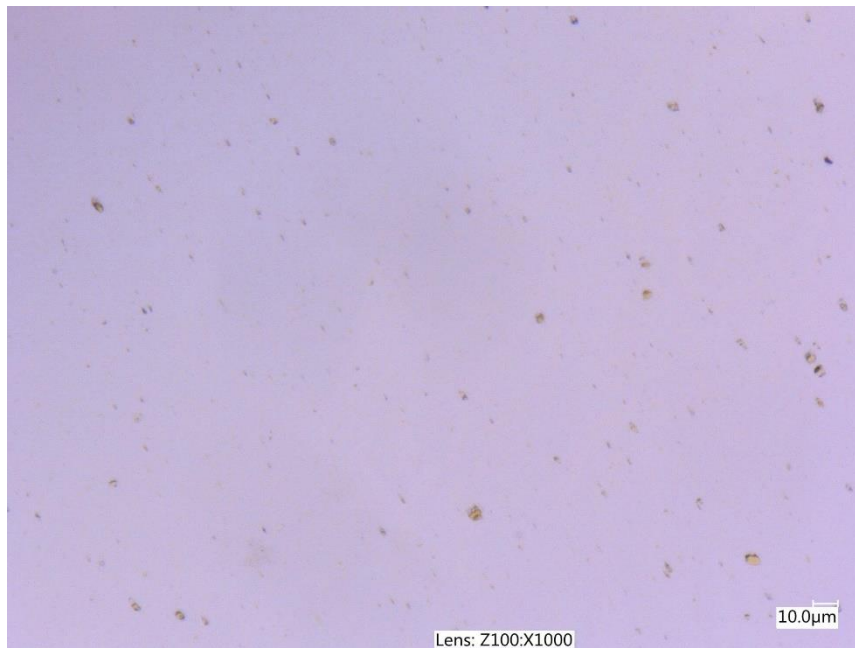
19. ábra: *HNT-500Q-PEPQ jelű minta mikroszkópos képe.*



20. ábra: *500-QHNT jelű minta mikroszkópos képe.*

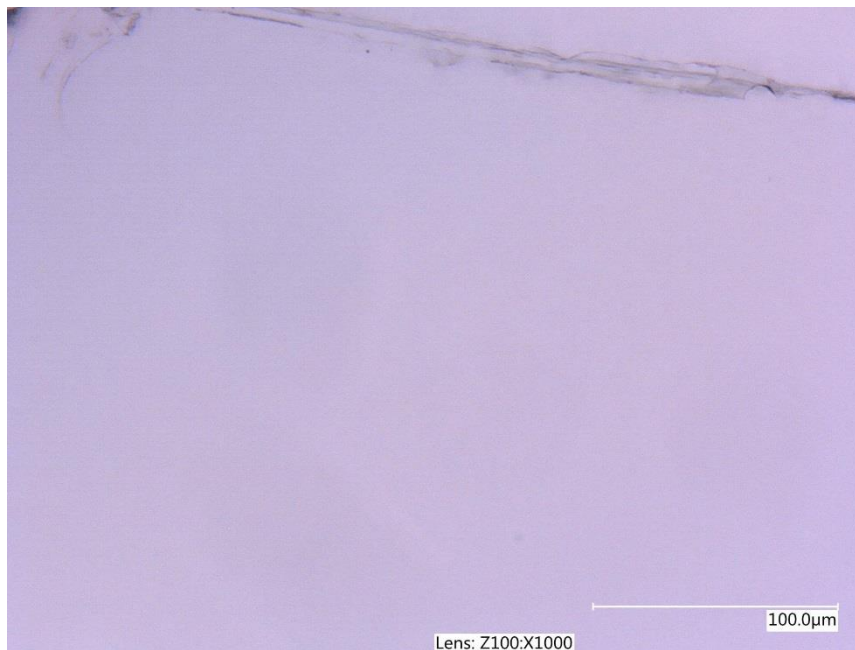
Látható tehát, hogy a kétféle beviteli módszerrel létrejött szerkezet között nincs számottevő különbség. Ennek oka a kvercetin-halloysite specifikus kölcsönhatás, amely erősebb, mint az egyes adalékok polimerrel való kölcsönhatása.

A 21. ábrán látható a legnagyobb kvercetin tartalmú minta mikroszkópos képe. Különbséget az 500 ppm-es minta képétől nemigen találunk, a kvercetin a halloysite-tal együtt és külön is megjelenik, következésképp 500 ppm kvercetin tartalom felett a szerkezet nem változik.



21. ábra: 1000-QHNT jelű ábra mikroszkópos képe.

Az utolsó, 22. ábrán látható mikroszkópos kép a csak PEPQ-t tartalmazó minta képe. A képen lévő sötét vonal nem a minta belsejében van. Ez a minta széle, amely segít a fókuszálásban. Ezt félretéve a képen nem látunk külön fázist, a minta homogén; a PEPQ jól eloszlik a mátrixban.

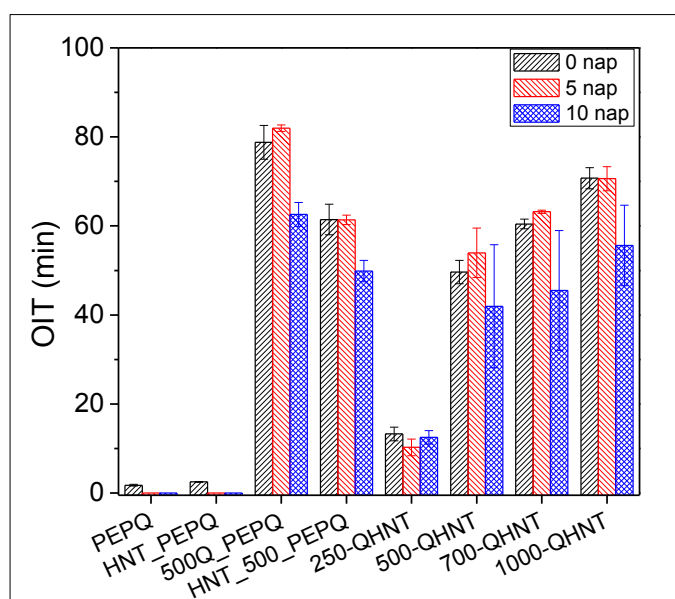


22. ábra: A PEPQ_2 jelű minta mikroszkópos képe.

5.3 Gyorsított öregítés hatásának vizsgálata

A kvercetin-halloysite rendszer egyik remélt tulajdonsága, hogy hosszú távú termooxidatív stabilitást nyújt a polimernek, mivel a „feleslegben” bejuttatott antioxidáns deszorbeálódhat a nanocsőből és ezzel pótlódhat a mátrixból elfogyasztott stabilizátor mennyisége. A következőkben a gyorsított öregítésnek alávetett minták vizsgálatát részletezzük.

Látható, hogy az adszorbeált kvercetin-t tartalmazó minták maradék stabilitása csökkent a legkevésbé az öregítés során (23. ábra). Az 500 és 700 ppm kvercetin-t tartalmazó mintáknál 5 nap után még nőtt is az OIT értéke.

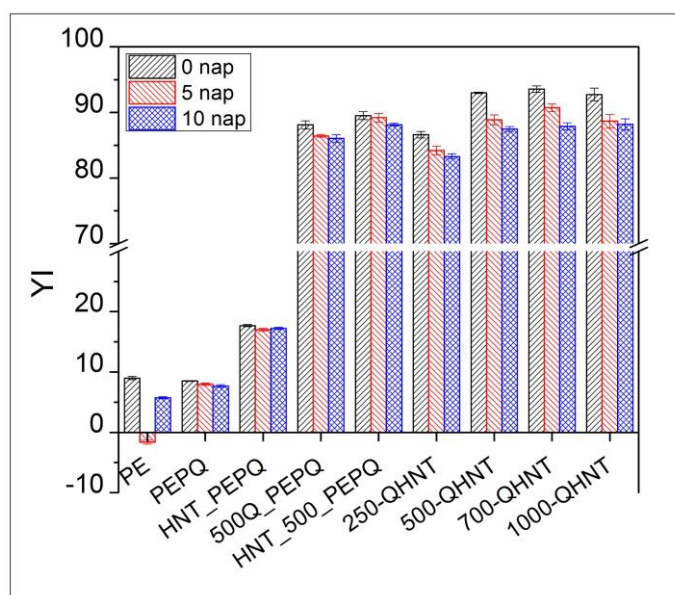


23. ábra: Öregítéssel kezelt minták OIT értékei.

10 nap után azonban csökkent a maradék stabilitás, a 250 ppm kvercetin-t tartalmazó minta kivételével, ahol a teljes öregítési időtartam alatt nem változott jelentősen a maradék stabilitás. Emellett az is látszik, hogy a halloysite-mentes kvercetines minta (500Q PEPQ) maradék stabilitása a legjobb mind közül, még a kétszer annyi (1000 ppm) stabilizátort tartalmazó HNT-s mintánál (1000 QHNT) is jobb. Ebből következik, hogy a halloysite potenciálisan csökkenti a kvercetin stabilizáló hatását. A halloysite-mentes 500 ppm kvercetin tartalmú minta is megtartotta stabilitását 5 nap öregítés után, 10 nap után pedig hasonlóan lecsökkent az OIT értéke, mint a halloysite-ot tartalmazó mintáknál. A bemutatott eredményekből arra következtethetünk hogy a kvercetin-halloysite specifikus kölcsönhatása, gyakorlatilag stabilizátort von el a polimertől, így csökkentve az OIT értéket. A kvercetin mennyiségének növelése ugyan elégséges stabilitást biztosít a polimernek, de az ásványi hordozón való adszorbeálás nem alakít ki számottevő elnyújtott hatóanyag leadási tulajdonságot. Az öregítés során úgy is elérhető az OIT érték kis mértékű növekedése, ha nem

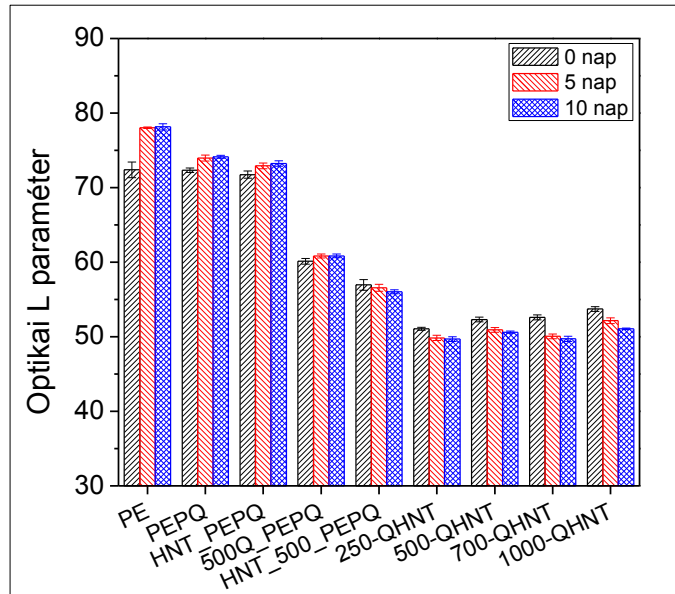
használunk HNT hordozót, mert a mátrixban fel nem oldott kvercetin szemcsék is képesek pótolni a stabilizátort az öregítés során. Mindez a kvercetin-halloysite komponensek között kialakuló erős, specifikus kölcsönhatások következménye lehet.

A 24. ábrán jól látható, hogy a tiszta polimer és a csak PEPQ-t tartalmazó minta sárgasági index értéke kicsi, és nagyrészt megmarad az öregítés után is. A halloysite tartalmú minta nagyjából kétszeres YI értékkel rendelkezik. A többi minta mindegyike tartalmazott kvercetint, így a várakozásnak megfelel, hogy magas YI értékekkel rendelkeznek. Lényeges különbséget azonban nem okozott sem a halloysite jelenléte vagy hiánya, sem a bekeverés módja, sem a kvercetin tartalom. A legkisebb mennyiségű (250 ppm) kvercetint tartalmazó minta sárgasági indexe láthatóan alacsonyabb, de a különbség szemmel alig látható, és az érték sem jelentősen kisebb. Az öregítés folyamán kismértékben csökkentek a sárgasági indexek, amely a kvercetin kémiai reakcióinak következménye; a stabilizálás folyamata közben fogy a kvercetin mennyisége.



24. ábra: A sárgasági index értékek öregített mintákban.

Az L paraméter változásainál pedig két tendenciát láthatunk (25. ábra). A kvercetint tartalmazó minták értékei csökkentek (a minták sötétedtek) az öregítés hatására. Ez alól kivétel a halloysite nélküli minta, ami kissé kifehéredett. A másik tendencia, hogy a kvercetin nélküli minták fehérebbek lettek az öregítés során. Összevetve a sárgasági indexekkel, kijelenthető, hogy a kvercetin reakciója és reakciótermékei mind a sárgasági indexet, mind az optikai L paramétert csökkentik.



25. ábra: Az optikai L paraméter öregített mintákban.

6. Összefoglalás

TDK munkámban arra kerestem a választ, hogy a természetes antioxidánszal (kvercetin) módosított halloysite nanocsövekkel (HNT) csökkenthető-e a stabilizátor színező hatása, növelhető-e a homogenitása és létrehozható-e elnyújtott stabilizáló hatás. A halloysite csöveket oldatból, különböző mennyiségű kvercetinnel vontam be, majd termogravimetriával és infravörös spektroszkópiával jellemeztem a porokat. Adalékmentes PE port foszfonit antioxidánszal és a kvercetinnel bevont halloysite mintákkal előzetes keverést követően extrúziós módszerrel homogenizáltam. Összehasonlításként vizsgáltam az adalékok hatását önmagukban is. A homogenizált PE mintákat különböző módszerekkel jellemeztem: FT-IR spektroszkópia, folyásiindex- és szín mérés, oxidációs indukciós idő vizsgálat és fénymikroszkópia. Gyorsított öregítéssel tanulmányoztam a polimer várható viselkedését alkalmazás során.

Az FT-IR vizsgálatok bizonyították, hogy az előállított HNT mintákban több rétegben adszorbeálódott a kvercetin a halloysite külső és belső felületén egyaránt. Ezt megerősítették az adalékolt polimer mintákról készített fénymikroszkópos képek is. A polimer minták folyási index méréséből (MFI, HLMI) kiderült, hogy a kvercetin tartalmú minták feldolgozási stabilitása kielégítő volt, valamint nem tapasztalható szignifikáns eltérés az egyes, kvercetin tartalmú minták értékei közt. A folyási indexben a stabilizátor bevitelének módja sem okozott változást, ahogyan nem okozott változást a sárgasági index mérések, a vinil- és karbonilcsoportok koncentrációja, valamint a fénymikroszkópos vizsgálat esetén sem a bevitel módja. Ennek oka a halloysite és a kvercetin specifikus kölcsönhatása, amely erősebb, mint a polimer mátrixszal való kölcsönhatásuk. Feltehetően ennek következménye az is hogy az adszorbeált stabilizátort tartalmazó minták alacsonyabb maradék stabilitás értéket produkáltak.

A gyorsított öregítéssel vizsgálaton az adszorbeált kvercetin-halloysite rendszer szintén kisebb termooxidatív stabilitást nyújtott, mint a hagyományos bekeveréssel előállított minta. Adszorbeált minták esetén mind a sárgasági index, mind az optikai L paraméter kis mértékben csökkent az öregítés során, azaz veszített a színéből és sötétebb lett a minta. Bekeverés esetén e két paraméter csökkenése kisebb mértékű volt.

Mindezek fényében kijelenthető, hogy a várakozásokat nem sikerült kielégíteni, mivel a halloysite alkalmazásával nem tudtuk megoldani a stabilizátor diszperziójának növelését és színhatásának csökkentését. Olyan erős a kvercetin-halloysite specifikus kölcsönhatás, hogy csökkenti a kvercetin azon aktív csoportjainak számát, amelyek részt vesznek a stabilizálásban. Ennek következményeként a kielégítő stabilizáláshoz akkora mennyiségű kvercetin lenne szükséges, amely

már mindenképpen jelentősen elszínezné a polimert. A kérdés további vizsgálatokat igényel. Következő lehetséges lépésként a stabilizátor leadásának elősegítése, a halloysite-kvercetin specifikus kölcsönhatás módosítása merülhet fel, például a hordozó felületkezelésének segítségével.

Irodalomjegyzék:

1. <http://www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=2189&Paper=Global-demand-polyethylene-4-percent-to-100-million-tons-in-2018>
2. *Magyarország műanyagipara 2011-ben. Műanyag és Gumiipari évkönyv. XI. évf. 2013.*
3. A. HOLSTRÖM, EM. SÖRVIK.: Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content. II. Structural changes occurring in low-density polyethylene at an oxygen content less than 0.0005%. *J. Appl. Polym. Sci.*; 18: 761- 78. 1974.
4. K. SÁNCHEZ, N. ALLEN, C. LIAUW: Polyethylene degradation: effect of polymerization catalyst. *Plastics Research Online. Society of Plastics Engineers.* 10.1002/spepro.003371. 2011.
5. H. ZWEIFEL: *Stabilization of polymeric materials.* Springer, Berlin 1998.
6. EG. EL'DAROV, FV. MAMEDOV, VM. GOL'DBERG, GE. ZAIKOV: A kinetic model of polymer degradation during extrusion. *Polym. Degrad. Stab.*, 51: 271-279. 1996.
7. GA. RUSSEL: Deuterium isotope effects in the autooxidation of aralkyl hydrocarbons. Mechanism of the interaction of peroxy radicals. *J. Am. Chem. Soc.* 79: 3871-7. 1957.
8. A. MARYUDI, R. M. HISYAM, M. D. YUNUS, HOSSEN BAG: Thermo-oxidative
9. Degradation of High Density Polyethylene Containing Manganese Laurate. *IJERA Vol. 3 Issue 2.* pp 1156-1165. 2013.
10. J. C. PULLMAN: *Stabilization of Polyethylene.* United States Patent Office. 1954.
11. T. TIKUISIS, N. D. J. AUBEE, D. P. SAUVAGEAU, L. E. ELLIS, I. R. GIBBONS, P. S. CHISHOLM: Phenol free stabilization of polyethylene film. United States Patent Office. 2008.
12. KRISTON I., ORBÁN-MESTER Á., NAGY G., STANIEK P., FÖLDES E., PUKÁNSZKY B.: Melt stabilization of phillips type polyethylene, Part II.: 59 Correlation between additive consumption and polymer properties. *Polym. Degrad. Stab.* 94: 1448-1456. 2009.
13. R. E. KING III.: Stabilization of high molecular weight high density polyethylene for blown film applications. *Polymers, Laminations and Coatings Conference.* 337-357. 1996.
14. K. SCHWETLICK, WD. HABICHER: Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends. *Angew. Makromol. Chem.* 232: 239-246. 1995.
15. JK. KOCHI, PJ. KRUSIC: Displacement of alkyl groups from organophosphorus compounds studied by electron spin resonance. *J. Am. Chem. Soc.* 91:3944-6. 1969.
16. V. A. KUDRINSKAYA, S. G. DMITRIENKO, YU. A. ZOLOTOV: Synthesis and study of sorption properties of molecularly imprinted polymers for quercetin. ISSN 0027-1314, Moscow

University Chemistry Bulletin. Vol 64, No. 3. pp. 124-129. Allerton Press, Inc. 2009.

17. <http://www.sigmaaldrich.com/querctin>
18. M. MOCEK, P. RICHARDSON: Kinetics and mechanism of quercetin oxidation. J. Inst. Brew. Vol. 78. 1972.
19. D. TÁTRAALJAI, E. FÖLDES, B. PUKÁNSZKY: Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant. Polym. Degrad. Stab. 102:41-48. 2014.
20. FÖLDES E, TURCSÁNYI B.: Transport of small molecules in polyolefins. 1. Diffusion of Irganox 1010 in polyethylene. J Appl Polym Sci 1992;46(3):507e15.
21. NILANJAN GHOSH, TANIA CHAKRABORTY, SOUGATA MALLICK, SUPRIYA MANA, DEEPANWITA SINGHA, BALARAM GHOSH, SOUVIK ROY: *Synthesis, characterization and study of antioxidant activity of quercetin–magnesium complex*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, júl. 9., 2015.
22. JL. KOONTZ, JE. MARCY, SF. O'KEEFE, SE. DUNCEN, TE. LONG, RD. MOFFITT: Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with alpha-tocoferol, kverctin and their cyclodextrin inclusion complexes. J. Appl. Polym. Sci. 117(4): 2299-2309. 2010.
23. E. JOUSSEIN, S. PETIT, J. CHURCHMAN, B. THENG, D. RIGHI, B. DELVAUX: Halloysite clay minerals- a review. Clay Minerals. 40, pp. 383-426. 2005.
24. C. DEARMITT: Dragonite handbook. CTO Applied Minerals Inc. kiadványa.
25. YE FU, DETAO ZHAO, PENGJUN YAO, WENCAI WANG, LIQUN ZHANG, AND YURI LVOV: *Highly Aging-Resistant Elastomers Doped with Antioxidant-Loaded Clay Nanotubes*, Applied Materials & Interfaces, 2015.
26. YURI LVOV, ELSHAD ABDULLAYEV: *Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents*, Progress in Polymer Science, 2013.
27. JÁNOS KOVÁCS, PIROSKA PATAKI, ÁGNES ORBÁN-MESTER, GÁBOR NAGY, PETER STANIEK, ENIKŐ FÖLDES, BÉLA PUKÁNSZKY: Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part III: Correlation of film strength with the rheological characteristics of the polymer. Polymer Degradation and Stability, Vol. 96 No. 10, 2011 október.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Földes Enikőnek, hogy ennek a fontos kutatómunkának a részese lehettem.

Szeretném továbbá megköszönni konzulensemnek, Hári Józsefnek, hogy e dolgozat elkészülésében szakmai tanácsaival és támogatásával mindenkor készséggel állt rendelkezésemre.

Köszönetet mondok Cseke Lászlónak az MFI mérésekben nyújtott segítségéért. Ezen kívül köszönetet mondok Meskó Mónikának az OIT mérésekért, Erdőné Fazekas Ildikónak, hogy segített a kvercetines halloysite előállításában.

Köszönetet mondok Selmeci Erikának és Szauer Juditnak, hogy nagylelkűen segítettek az FT-IR mérésekben.

Külön köszönet illeti a Műanyag és Gumiipari Laboratórium munkatársait, hogy vizsgálataimat a labor berkein belül elvégezhettem és mindig készséggel segítettek a felmerülő problémák megoldásában.

Budapest, 2015.