



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

Lignin diszpergálhatóságának javítása polietilénben a stabilizáló hatás növelésére

TDK dolgozat

Készítette: Mezei Gábor

Témavezető: Dr. Földes Enikő

Konzulens: Kun Dávid

Budapest

2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Irodalmi háttér.....	3
2.1. Polietilén degradáció.....	3
2.1.1. Termikus degradáció.....	3
2.1.2. Termo-oxidatív degradáció.....	5
2.2. Polietilén stabilizálása.....	6
2.2.1. Primer antioxidánsok.....	7
2.2.2. Szekunder antioxidánsok.....	10
2.3. Lignin	11
2.3.1. Ligninről általánosan.....	11
2.3.2. Lignin kinyerésének technológiái.....	13
2.3.3. Lignin stabilizáló hatása polimerekben.....	17
2.4. Kapcsolóanyagok	19
3. A kutatás célja	21
4. Kísérleti rész	22
4.1. Kísérleti anyagok	22
4.2. Mintakészítés	23
4.2.1. Lignin diszpergálása	23
4.2.2. Mesterkeverék készítése	25
4.2.3. Kompaund készítés	30
4.3. Vizsgálati módszerek.....	32
4.3.1. Homogenitás vizsgálat	32
4.3.2. Reológiai vizsgálatok.....	32
4.3.3. Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés.....	33
4.3.4. Infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálat.....	33
4.3.5. Színmérés.....	33
4.4. Eredmények	33
4.4.1. Lignin diszperzitása	33
4.4.2. Mesterkeverék készítése	41
4.4.3. Kompaundok készítése	56
5. Összefoglalás	64
6. Köszönetnyilvánítás	66
Irodalomjegyzék.....	67

1. Bevezetés

A műanyagok a mindennapi életünk fontos részét képezik. Ott vannak az otthonunkban, a munkahelyünkön, minden nap találkozunk velük valamilyen formában. Emellett az ipar minden területén megtalálhatóak a mezőgazdaságtól az orvostudományig. A műanyag termékek jelentős részét tömeg műanyagokból készítik. Ezek olyan hőre lágyuló műanyagok, amelyeket olcsón és nagy termelékenységgel tudunk előállítani. Ilyen tömegműanyag a polietilén (PE), polipropilén (PP), poli-(vinil klorid) (PVC), és a polisztirol (PS), melyek közül felhasználásukat tekintve, az összfelhasználás 40-50%-át a polietilén teszi ki.

A polietilén termoplasztikus polimer, így feldolgozása az ezen alapuló eljárásokkal történik pl: extrúzió, fröccsöntés, vákuumformázás. A láncokon található hibahelyek miatt (telített kötések, elágazások) hő és oxigén hatására káros tönkremeneteli reakciók, degradáció játszódhat le a polimerben, amely során a szerkezet és a tulajdonságok is megváltoznak. Ezen változásoktól meg kell védenünk a polimert, stabilizálnunk kell.

A polietilén stabilizálása az elmúlt évtizedekben nagy múltú tett szer. Számos egyetem, vállalat, kutató csoport foglalkozik még ma is vele és próbálnak olyan új, hatékonyabb eljárásokat, adalékanyag rendszereket kidolgozni, amelyek hatékonyabban képesek megvédeni a polimert a külső hatásokkal szemben. Az iparban többnyire szintetikus stabilizátorokat alkalmaznak, ám ezen stabilizátorok reakciótermékeinek az emberi szervezetre gyakorolt hatásáról nagyon keveset tudunk annak ellenére, hogy hosszan tartó alkalmazásuk során vizes közegben kioldódhatnak és bekerülhetnek az ivóvízbe, ételekbe [1.1.1.1]. Ezen okból kifolyólag számos kutatás folyik a természetes antioxidánsokkal. Ilyen természetes antioxidáns a lignin.

A Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag- és Gumiipari Laboratóriuma és az MTA Természettudományi Kutatóközpont Anyag- és Környezetkémiai Intézet Polimer Fizikai Kutatócsoportja együttműködésben létrejött Közös Laboratóriumban hosszú évek óta folynak elméleti és alkalmazott kutatások a poliolefinok stabilizálására. Az elmúlt években különleges szerepet kaptak a természetes antioxidánsok (pl.: kurkumin [2,3], kvercetin [4],

lignin [5,6], stb.). A lignin nagy mennyiségben, olcsón hozzáférhető antioxidáns, azonban polietilénben csak igen kis koncentrációban oldódik és a diszpergálhatósága is rossz. Stabilizátorként való alkalmazásához a diszpergálhatóság javítása szükséges. A dolgozatban egy korábbi kutatómunka [6] alapján kiválasztott lignoszulfonát, valamint összehasonlításként egy gőzrobbantott lignin diszpergálhatóságának növelésére folytatott kísérleteket mutatom be. A munka során olyan eljárást dolgoztam ki, amellyel a lignoszulfonát optimálisan elosztható polietilénben a stabilizáló hatékonyság növelésére.

2. Irodalmi háttér

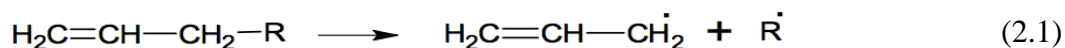
2.1. Polietilén degradációja

Szerves anyagokban oxigén, hő, agresszív közeg, UV besugárzás hatására kémiai változások történnek. Ezek a reakciók a polimereknél is megfigyelhetők, amelyeket összefoglaló néven degradációnak nevezünk. Degradáció során a polimerben olyan kémiai folyamatok játszódnak le, amelyek fontos tulajdonság romláshoz vezetnek. Több degradációs folyamat ismeretes, amelyeket a gyakorlatban nem lehet különválasztani, mivel a polimert egyszerre több külső hatás (oxigén, hő, nyíró erő és/vagy UV sugárzás) éri feldolgozás és alkalmazás során.

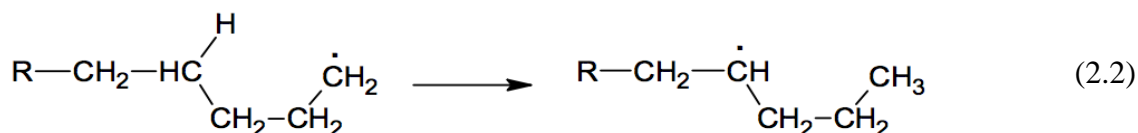
2.1.1. Termikus degradáció

A termikus degradáció az egyik legnagyobb mértékben kutatott degradációs típus volt az 1950-70-es években [7-19]. A polimer láncok termikus stabilitása kisebb, mint a telített szénhidrogéneké, mivel számos hibahely található a láncokon (telítetlen kötések, elágazások) [8]. Maga a folyamat gyökképződésen alapszik. A kialakuló gyök vagy egy C-H kötés, vagy a fő lánc C-C kötés hasításával jön létre, amelyet intermolekuláris hidrogén elvonás, majd β -hasadás követ [4]. Az iniciáló lépés még mindig vitatott, számos elmélet létezik a képződő elsődleges gyök kialakulására [20].

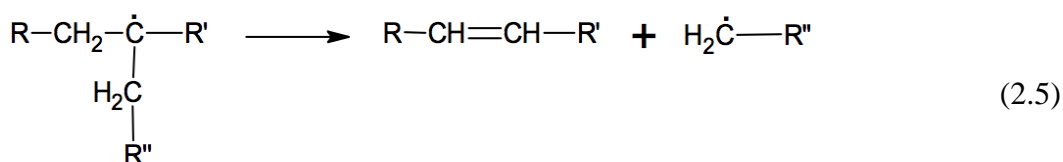
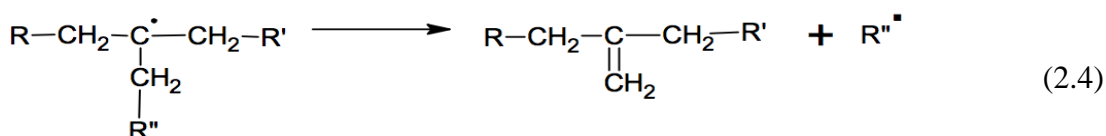
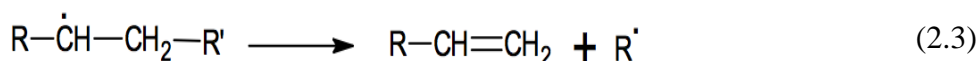
Holström és Sörvik [8,10-12] szerint a termikus degradáció egy C-C kötés felszakadásával kezdődik:



Az elsődleges gyök részt vehet inter- és intramolekuláris H-átadásban, valamint β -hasadás eredményeként depolimerizációs folyamatban. Az intramolekuláris H-elvonás révén az elsődleges gyök izomerizálódhat, és így stabilisabb szekunder gyök alakulhat ki. Az intramolekuláris H-átadás során a H atom az első szénatomról a 4. vagy 5. szénatomra kerül, így létrehozva a szekunder gyököt [13-19]:



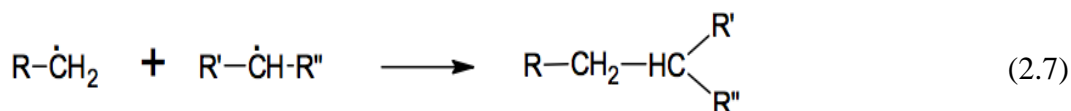
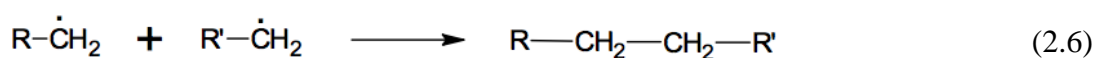
A H-eltávolítást β -hasadás követheti. A szekunder gyökök reakciói vinil-csoportok, míg a terciér gyökök vinilidén és vinilén csoportok kialakulásához vezethetnek [8,10,12,21]:



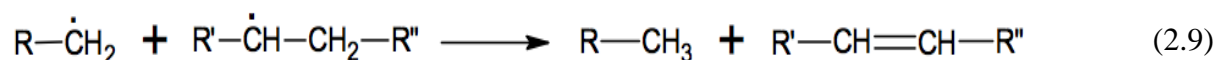
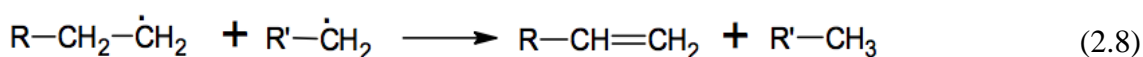
Holström és Sörvik [8] szerint az intermolekuláris H-eltávolítást követő β -hasadás a legfontosabb láncnövekedési reakció a polietilén degradációja során. Ezen reakciók a polimer átlagos molekulatömegének csökkenéséhez, és színes termékek kialakulásához vezetnek.

A lánczáródás rekombinációval (2.6-2.7), vagy diszproporcionálódással (2.8-2.9) következik be.

Rekombináció



Diszproporció



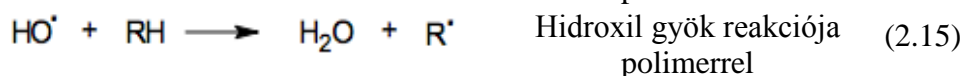
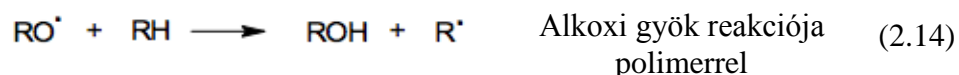
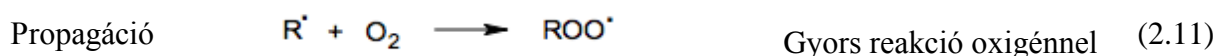
A rekombinációval történő lánczáródás a primer és a szekunder gyökök között 4-5-ször gyakoribb, mint a diszproporcionálódással történő lánczáródás [10]. A diszproporcionálódás lehetősége a hőmérséklet emelésével növekszik [9].

2.1.2. Termo-oxidatív degradáció

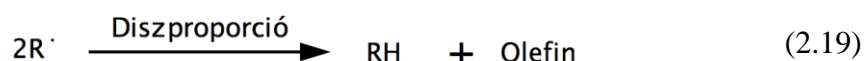
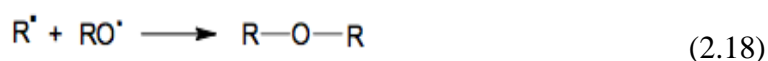
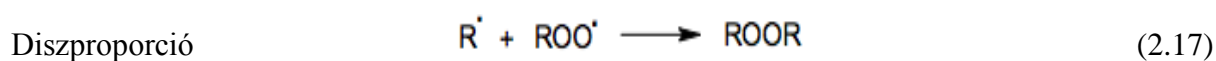
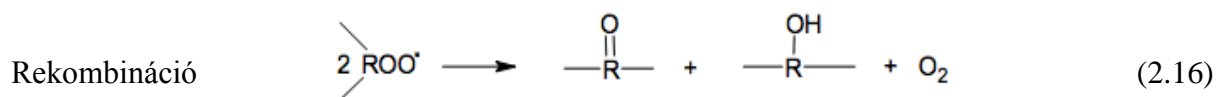
A folyamat a termikus degradációhoz hasonlóan egy H atom lehasadásával, vagy láncszakadással kezdődik és szintén iniciálás, propagáció (láncnövekedés) és termináció (lánczáródás) fő lépésekből áll. Az iniciálás a polimer gyenge pontjainak számító telítetlen csoportok mellett indul meg, mivel az α -helyzetű szénatomról a H atom könnyedén leszakadhatnak (2.10).



A reakciólánc növekedése az így keletkező alkil gyök ($\text{R}\cdot$) oxigénnel való reakciójával indul meg, amely során peroxi gyök képződik ($\text{ROO}\cdot$) (2.11). A peroxi gyök nagyon reaktív, így a polimer láncból egy újabb H atomot hasít le létrehozva egy újabb alkil gyököt és egy rendkívül bomlékony hidroperoxidot (ROOH) (2.12). A H-elvonási reakciók sebessége az alábbi sorrendben csökken: kettős kötés melletti α -helyzetű (allil) > benzil hidrogén, terciér hidrogén > szekunder hidrogén > primer hidrogén. A hidroperoxid azonnal alkoxi ($\text{RO}\cdot$) és hidroxil gyökre ($\cdot\text{OH}$) esik szét, amelyek a polimer lánc egy-egy újabb H atomjával lépnek kölcsönhatásba, így a reakció exponenciálisan felgyorsul és autooxidációhoz vezet (2.13-2.15) [22,23]. A hőmérséklet emelése, fém ionok jelenléte és/vagy UV sugárzás katalizálja a bomlást [20,24,25].

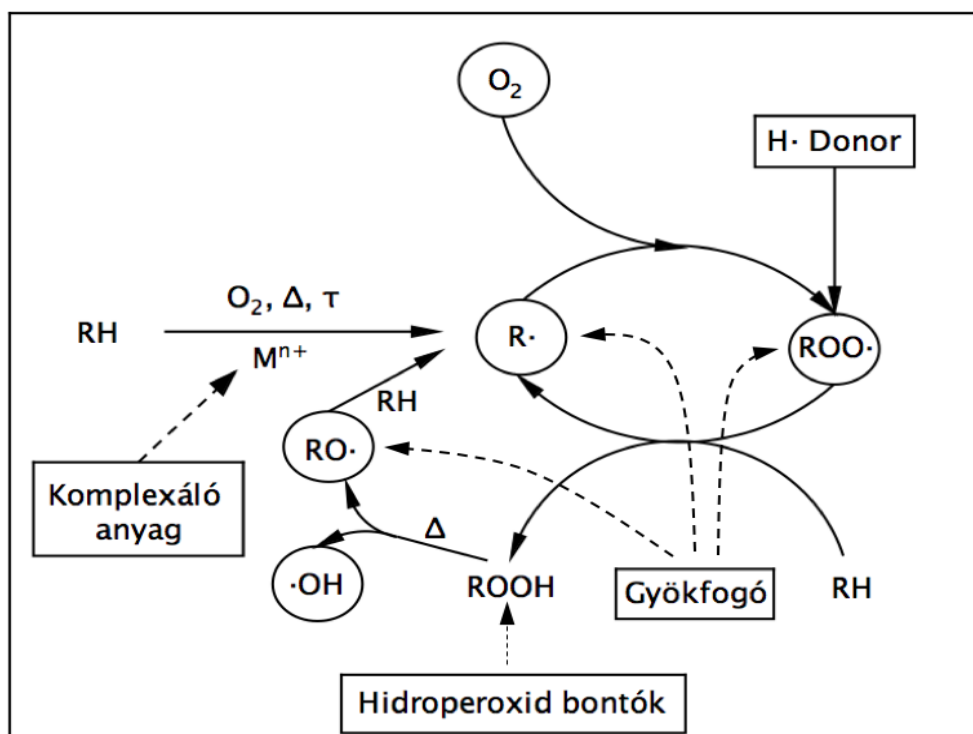


A lánczáródás a gyökök rekombinációjával vagy diszproporcionálódásával történik. A nagy oxigén koncentráció és közepes hőmérséklet a rekombinációval történő lánczáródásnak (2.16) kedvez, míg ha az alkil gyök koncentrációja nagyobb, mint a peroxi gyök koncentrációja, akkor a diszproporcionálódási reakciók dominálnak (2.17-19) [26]. Az alkil gyökök diszproporcionálódási reakciója során telítetlen csoportok képződhetnek (2.19), de a molekulatömeg változatlan marad.



2.2. Polietilén stabilizálása

A műanyagok feldolgozása során több külső tényező (hő, oxigén, nyíró erő) éri az anyagot. Ezek a fent tárgyalt degradációs folyamatokat indíthatják el, amelyek káros tulajdonságromláshoz vezetnek, bekövetkezésüket pedig stabilizálással igyekszünk elkerülni. Stabilizálás során a feldolgozandó polimerbe olyan kis mennyiségű anyagokat adagolunk (maximum 1-2 tömegszázalék (m/m%), amelyek képesek lassítani a degradáció során létrejövő kémiai reakciókat. A lassításnak két lehetséges módja van. Vagy reakcióba lépnek a reaktív (alkil, peroxi, alkoxi) gyökökkel és stabil vegyületté alakítják azokat, vagy elbonják a degradáció során létrejövő hidroperoxidot szintén stabil vegyületté. Azokat a vegyületeket, amelyek a jelenlévő gyökökkel lépnek reakcióba összefoglaló néven primer antioxidánsoknak, míg a hidroperoxid bontókat szekunder antioxidánsoknak nevezzük. A termo-oxidatív degradáció gátlásának általános sémája az 1. ábrán látható [20,28-29].



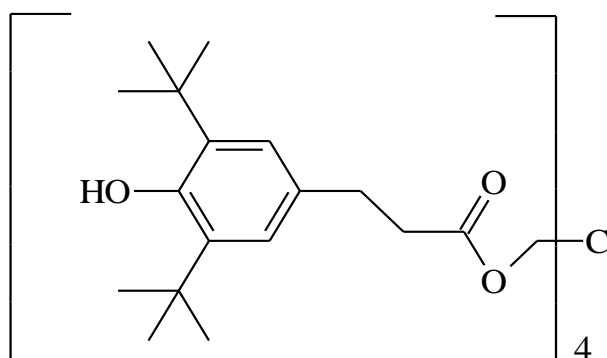
1. ábra A termo-oxidatív degradáció gátlásának általános sémája [20]

2.2.1. Primer antioxidánsok

Primer antioxidánsként használhatunk H-donorokat (*H-Donor*), vagy gyökfogókat (*Radical Scavenger*). A H-donor stabilizátorok olyan kémiai vegyületek, amelyek a polimer lánc mozgékony H atomjai helyett lépnek reakcióba az oxigén központú gyökökkel (peroxigyök (ROO•), alkoxi gyök (RO•)). Ilyen H-donor vegyületek a szterikusan gátolt fenolos antioxidánsok, szekunder aromás aminok, aromás diaminok, szterikusan gátolt aminok (HAS) és hidroxil-aminok.

A leggyakrabban alkalmazott H-donor vegyületek a szterikusan gátolt fenolos antioxidánsok [30-32]. Ezek olyan 2,4,6-triszubsztituált fenolok, amelyekben a szterikus gátlást a benzol gyűrű szubsztituensei eredményezik. Ezek kémiai jellege és helye nagymértékben befolyásolják az antioxidáns hatékonyságát, az OH csoport reaktivitását illetve magát a stabilizálási mechanizmust is. Minél szerteágazóbb, „alaktalanabb” a gátló csoport, annál nagyobb a gátló hatás, vagyis az OH csoport annál nehezebben adja le a hidrogénjét. A gátló csoportok másik fontos feladata, hogy megakadályozzák a képződő fenoxi gyökök dimerizációját [20]. Allen és munkatársai szerint [33], az orto helyzetben tercier-butil

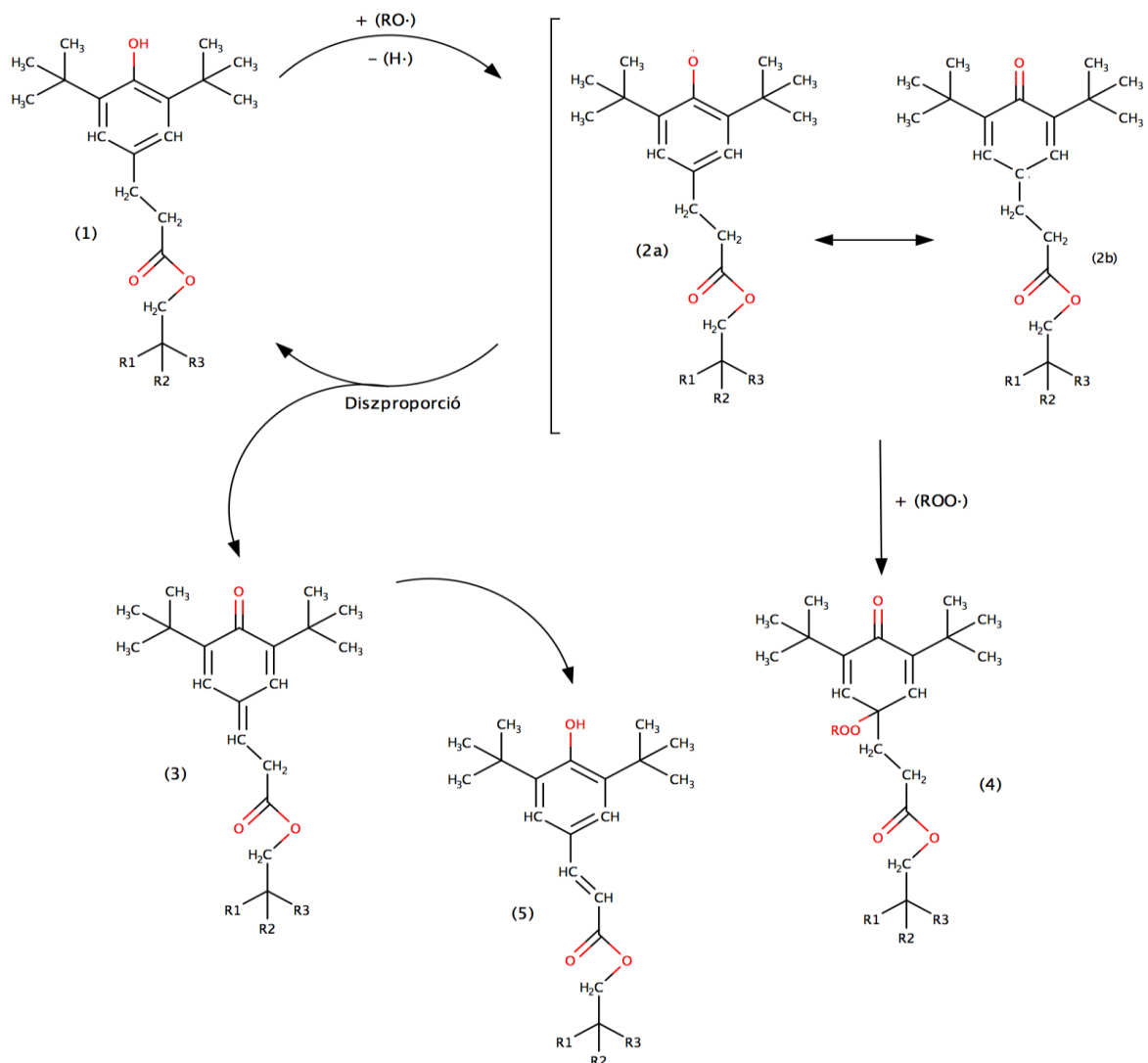
csoportokat tartalmazó fenolos antioxidánsok hatékonyabbak az úgynevezett részlegesen térgátolt fenoloknál. Ilyen sztérikusan gátolt fenolos vegyület látható a 2. ábrán.



2. ábra Egy sztérikusan gátolt fenolos primer antioxidáns kémiai szerkezete [34]

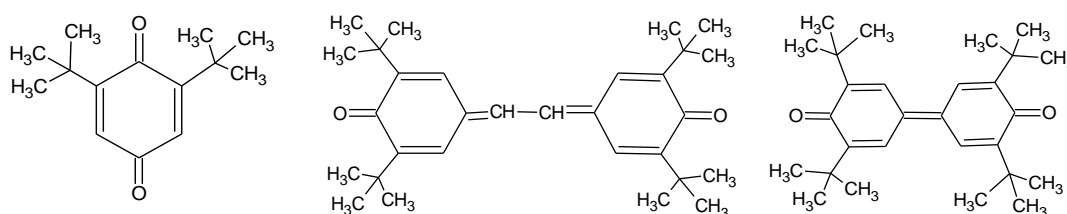
A Közös Laboratóriumban folytatott kutatások azonban azt bizonyítják, hogy a részlegesen vagy nem térgátolt antioxidánsok kis koncentrációban hatékonyabbak, mint a teljesen térgátolt társaik [4,35]. A koncentráció emelésével a sorrend megcserélődik, ugyanis a részlegesen térgátolt fenolos vegyületek hatékonysága nem nő lineárisan a koncentrációval. A jelenség a molekulák H-híd kötéses asszociációjával magyarázhatóak, melyek csökkentik a reakcióban részt vevő aktív csoportok számát.

A sztérikusan gátolt fenolos antioxidánsok stabilizálási mechanizmusának sémája a 3. ábrán látható [36]. A stabilizálási folyamat a fenolos OH csoport H-átadásával kezdődik. Az átadás során egy fenoxi gyök képződik (2a), amely egyensúlyi folyamatban átrendeződhet (2b). Ezek a gyökök diszproporcióval vagy visszaalakulnak a kiindulási vegyületté és kinon metid származékká (3), vagy rekombinációval elektronátadás révén peroxi gyököt kötnek meg (4). A kinon metid származék (3), illetve a cinnamát típusú szerkezeti izomerje (5) további stabilizálási reakcióban vehet részt.

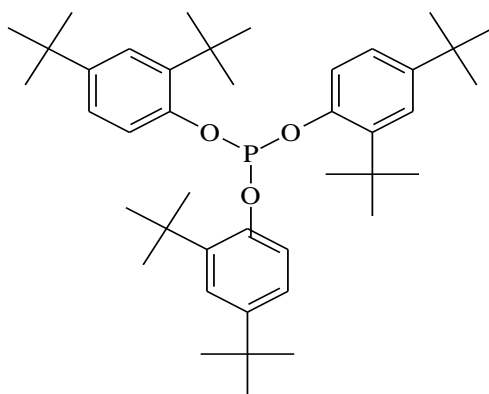


3. ábra Sztérikusan gátolt fenolos antioxidánsok általános stabilizálási mechanizmusa [36]

A fenolos antioxidánsok nagy hátránya a színező hatás. Bár a polietilén néhány termooxidatív terméke is színező hatású, a fenolos antioxidánssal stabilizált polimer elszíneződését elsősorban a stabilizátor reakciótermékei, a kinon-metid vegyületek (4. ábra) okozzák [20-38]. Az elszíneződés mértéke a fenolos átalakulási termékek szerkezetétől és koncentrációjától is függ.



4. ábra Kinon-metid vegyületek szerkezetek [20]

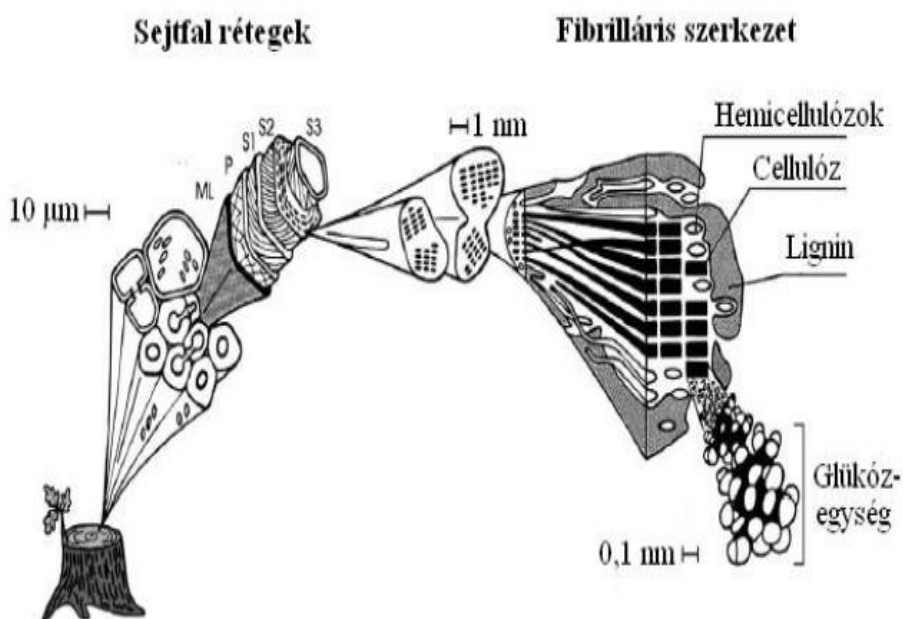


5. ábra Egy foszfit szekunder antioxidáns kémiai szerkezete [34]

2.3. Lignin

2.3.1. Ligninről általában

Amint a bevezetésben ismertettem, az iparban többnyire szintetikus fenolos antioxidánsokat alkalmaznak, ám ezen stabilizátorok reakciótermékeinek élelmezés egészségügyi hatásai nem ismeretesek [1]. Ezen okból kifolyólag számos kutatás folyik természetes antioxidánsokkal, köztük ligninnel.



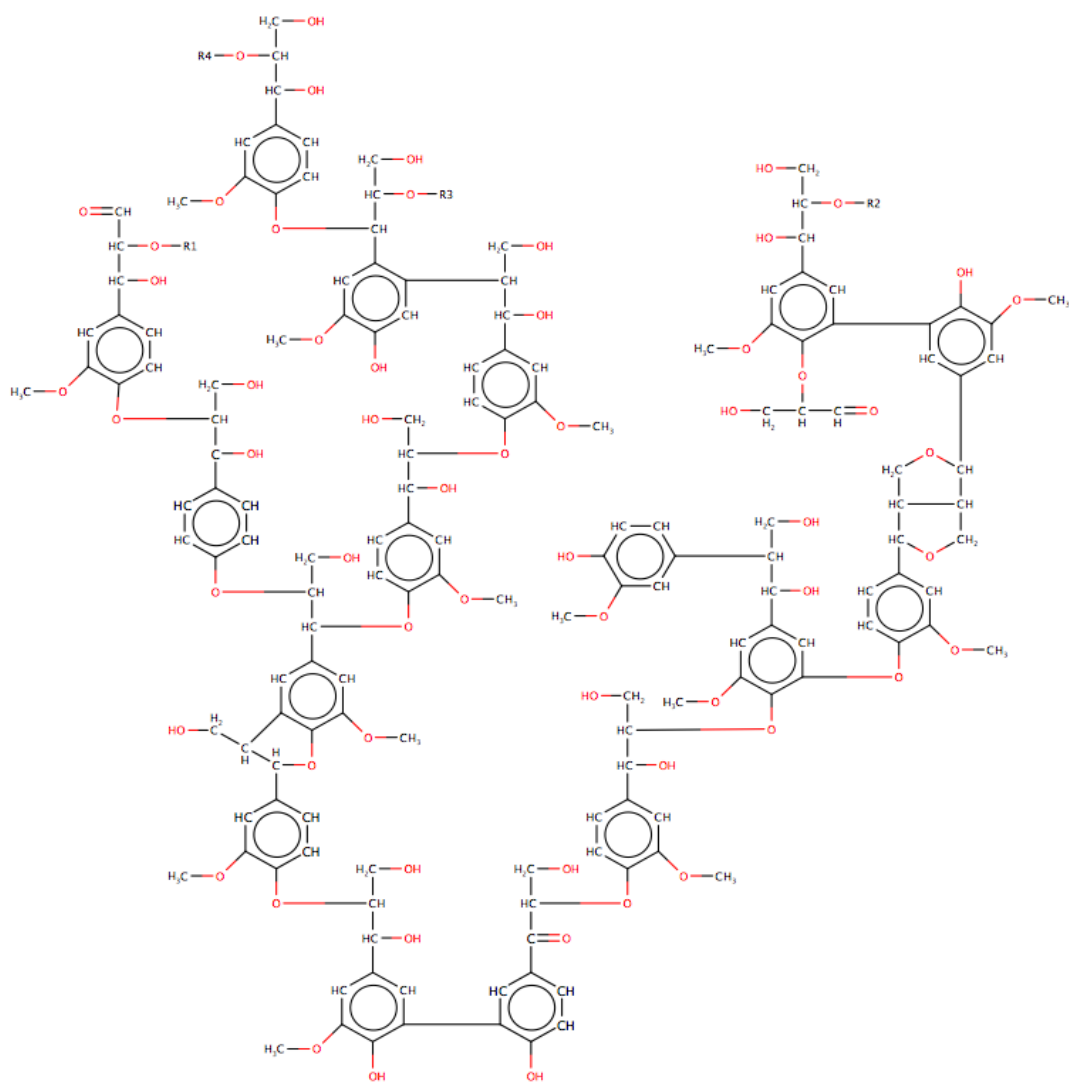
6. ábra A lignin szerepe a fás növényekben [44]

A lignin egy természetes polifenol, amely többnyire fás növényekben található. A cellulóz után a lignin a második legnagyobb mennyiségben elérhető alapanyag a természetben [44]. Számos biológiai funkció köthető hozzá: biztosítja a sejtfal merevségét, erősségét, hozzájárul a fás tulajdonságok kialakításához, hidrofóbbá teszi a sejtek falát ezáltal meggátolva a sejtek duzzadását vizes közegben, továbbá védi a növényt a mikrobiális degradációval szemben [45]. A sejtfalban található hemicellulózzal együtt körbefonják és beágyazzák a vázszerkezet kialakításáért felelős cellulózt (6. ábra).

Alkotórésze minden lignocellulóz tartalmú alapanyagoknak és ipari terméknek. Legnagyobb mennyiségben a papír- és bioetanol gyártás során képződik melléktermékként, ezért nagy mennyiségben, alacsony áron elérhető.

Szerkezetére számos modell létezik, Adler [46] a 7. ábrán látható modellszerkezetet alkotta meg a lucfenyőben található ligninre. A lignin térhálós polimer, ezért nem lehet feloldani vagy megömlasztani. Habár nagy mennyiségben megtalálható a növényekben, eredeti szerkezetében megbontás nélkül mind a mai napig nem tudták kinyerni. Ennek oka, hogy hőre és kémiai behatásra degradálódik, hasonlóan, mint a szintetikus térhálós polimerek. Ennek köszönhetően a kémiai szerkezete és moláris tömege egyaránt nagymértékben függenek a kinyerési eljárástól.

A lignint felhasználhatjuk társító, vagy adalékanyagként polimer rendszerekben, ezáltal javítva a polimer tulajdonságait az eredetihez képest. Például a lignint stabilizáló szerként alkalmazva a műanyag termékek később degradálódnak [47], míg társító anyagként javíthatjuk a polimer merevségét [48].



7. ábra A lucfenyőben található lignin kémiai szerkezete [46]

2.3.2. Lignin kinyerésének technológiái

A kinyerési technológia alapján a lignin kinyerését négy nagy csoportba sorolhatjuk: Kraft eljárás, szulfitos eljárás, organoszolv eljárás és gőzrobbantás. Ezek közül a Kraft- és szulfitos eljárásnak van ipari szintű jelentősége.

Kraft-eljárás

A fa feltárása során a feldolgozandó fához hidroxidot és hidrogén-szulfidot tartalmazó fehér lúgot adnak, amely először a hidrosztatikai nyomás révén a fa kapillárisaiba, majd diffúzió révén a fa sejtjeihez, sejtfalához jut el. Az eljárás során a fa belsejében többféle (addíciós, eliminációs, elektronátmenettel járó) kémiai reakció játszódik le. A reakciók során a fában található lignin degradációja mellett a hemicellulóz bomlása is megfigyelhető. A eljárást számos körülmény befolyásolhatja, mint például a fa minősége vagy a pH.

A feltárás végén a fához hozzáadott fehér lúg fekete lúggá alakul, amelyet egyszerű mosással és szűréssel távolítanak el a visszamaradt farostokról. Az így eltávolított fekete lúg a degradált lignin mellett hemicellulóz bomlási származékokat, szénhidrátokat és szerves savakat is tartalmaz. A lignint savas kicsapással lehet eltávolítani, amely során széndioxiddal és hőkezeléssel csökkentik a lúg pH értékét, ezáltal a lignin nagy része nátrium só formájában leválik. Az így kapott ligninre jellemző, hogy lúgban, acetonban, dimetil-formamidban jól oldódik, vörösesbarna színű és alacsony molekulatömeggel (2000-3000 g/mol) rendelkezik [49,50].

Habár ezen eljárással képződik a legtöbb lignin, a Kraft-lignin kereskedelmi forgalomban korlátozottan érhető el. Ennek oka, hogy a képződő fekete lúgot az eljárás végén bepárolják, majd elégetik, és az így nyert hőenergiát hasznosítják [44].

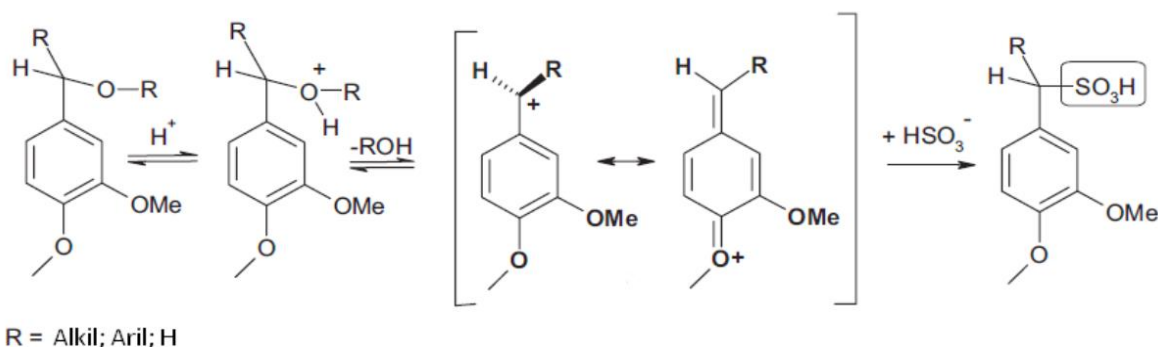
Szulfitos eljárás

A Kraft-eljáráshoz hasonlóan ezt az eljárást is a papíriparban, a cellulóz kinyerésére alkalmazzák, bár ennek a jelentősége kisebb. A szulfitos eljárás összefoglaló név, amely több ipari eljárást foglal magában. Ilyen a savas, a biszulfitos, a semleges és a bázikus eljárás, amelyekben az alkalmazott szulfid-tartalmú oldat pH-jában van különbség. Az eljárások közötti különbséget a 1. táblázatban láthatjuk.

1. táblázat: A szulfitos eljárások közötti különbségek

Eljárás neve	Kezdeti pH	Lehetséges bázisok	Aktív reagensek
Savas biszulfitos	1-2	Ca ²⁺ ;Mg ²⁺ ;Na ²⁺ ;NH ₄ ⁺	H ⁺ ;HSO ₃ ⁺
Biszulfitos	3-5	Mg ²⁺ ;Na ²⁺ ;NH ₄ ⁺	H ⁺ ;HSO ₃ ⁺
Semleges szulfitos	6-9	Na ²⁺ ;NH ₄ ⁺	SO ₃ ⁺ ;HSO ₃ ⁺
Alkáli szulfitos	10-13,5	NH ₄ ⁺	SO ₃ ⁺ ;OH ⁻

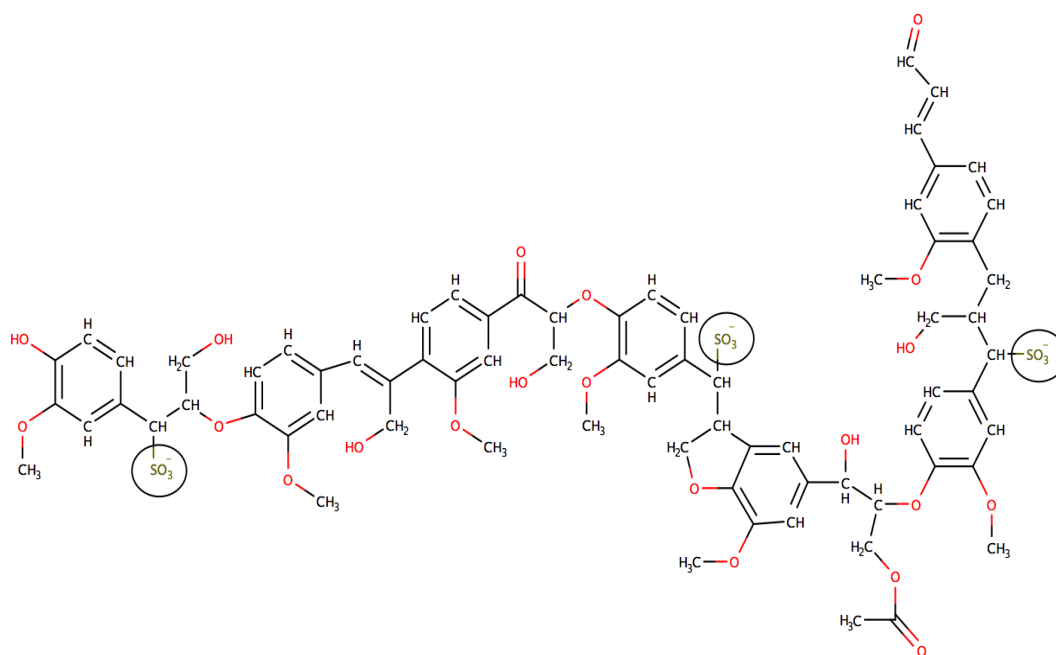
Alacsonyabb pH-n a leggyorsabb a szulfonálás. Ennek oka, hogy a savas pH-jú oldatok könnyebben jutnak át a sejtfalakon, ezáltal a diffúziókontrollált folyamatok sebessége is megnő [44]. A szulfitos eljárás három főlépésből áll: szulfonálás, hidrolízis és kondenzáció. A reakció közegétől függően lejátszódhatnak dehidratációs és tioszulfonálási reakciók, valamint oxidációs és redukciós átrendeződések is [45]. Savas közegben a szulfonálási reakciók dominálnak, így a protonálást követően a ligninből képződő kation könnyen elreagálhat a hidrogán-szulfittal (8. ábra).



8. ábra Ligninek sematikus szulfonálási reakciója savas körülmények között [44]

Ezt követően az átalakított lignint, amelyet már ligninszulfonátnak vagy lignoszulfonátnak nevezünk, bepárlással eltávolítják. Az így kinyert lignoszulfonát nagy mennyiségben tartalmazhat szennyeződések, pl.: cukrokat, szervesetlen sókat, amelyek mennyisége további kezelésekkel lecsökkenthető.

A lignoszulfonátok széles molekulatömeg-eloszlással rendelkeznek. Mivel maga a lignin sem rendelkezik pontosan definiált kémiai szerkezettel, így a lignoszulfonátok összetett szerkezetét is csak modell molekulákkal tudjuk szemléltetni (9. ábra) [51].



9. ábra Lignoszulfonát modell molekulája [51]

Organoszolv eljárás

Az organoszolv eljárás során egy feldolgozási pépből, szerves oldószer pl.: (etanol, metanol) segítségével extraháljuk ki a lignint. A ligninnel párhuzamosan kioldódhatnak a fa egyéb összetevői is (hemicellulóz, viaszok stb.). A szerves extraktum elválasztása centrifugálással történik. Az így kinyert ligninfajta átlagos molekulatömege 1000 g/mol, és lúgokban jól, semleges vagy savas pH-n rosszul oldódik [52].

Gőz robbantásos kinyerési eljárás

Ez egy viszonylag új technológiai eljárás a cellulóz kinyerésére. Az eljárás során a lignocellulóz tartalmú alapanyagot (amely lehet fa vagy egyéb más mezőgazdasági nyersanyag, hulladék, pl.: szalma, kukoricaszár) először 160-240 °C-on, nagy nyomású térben főzik egy ideig. Ezt követően a nyomást hirtelen lecsökkentik, így a növényi sejtek szétrobbannak. A folyamat során a sejtfal értékes frakciókra degradálódik kémiai vagy enzimatikus kezelés hatására, mint pl.: lignin, cellulóz, hemicellulóz, cukor, amelyek könnyen elválaszthatóak egymástól. A gőzrobbantott lignin átlagos molekulatömege lényegesen nagyobb, mint az előző eljárásokban [50,53]. A molekulatömeg függ az alapanyagtól.

A fent leírtak alapján látható, hogy a lignin számos módon kinyerhető. Ezen eljárások nem csak a kinyerés módjában, hanem a kinyert lignin szerkezetében és tulajdonságaiban is különböznek. A munkám során lignoszulfonáttal dolgoztam, mivel jól ismert tulajdonságokkal és modellezett szerkezettel (9. ábra) rendelkezik, míg referencia anyagként gőzrobbantott lignint használtam.

2.3.3. Lignin stabilizáló hatása polimerekben

A ligninek és származékaik adalékanyagként való alkalmazásának egyik fontos előnye, hogy az emberi szervezetben nem mutatnak toxikus hatást. Különböző ligninszármazékok citotoxikus vizsgálatairól készült tanulmányok alapján nem veszélyesek az emberi szervezetre [54].

A ligninek stabilizáló képessége már régóta ismeretes [55]. Különösen sok kutatás folyik a tömegműanyagokban való felhasználásukról, polimerek stabilitásának növelésére. A Közös Laboratóriumban végzett kutatások során kimutatták, hogy Phillips típusú polietilénben 0,1 m/m% gőzrobbantott lignin és 0,2 m/m% PEPQ szekunder antioxidáns keveréke a szintetikus antioxidánsokhoz hasonló módon megvédi a polimert a feldolgozás során lejátszódó degradációs reakcióktól [56].

A lignin hatékony ipari alkalmazása azonban nem terjedt el, ugyanis önmagában kis mennyiségben gyenge stabilizáló hatást lehet vele elérni, jelentősen színezi a polimert, továbbá nehezen diszpergálható, aggregátumokat képez, így nagyobb mennyiségeknél a polimer keverék mechanikai tulajdonságai nagymértékben romlanak [57,58]. Pouteau és munkatársai [59] különböző eredetű és molekulatömegű lignint vizsgáltak polimer mátrixban. Eredményeik alapján a jó diszpergálhatóság a kulcs lépés a hosszú oxidációs indukciós idő eléréséhez. Ehhez kis molekulatömegre, és kis OH csoport koncentrációra van szükség. Problémát jelent viszont, hogy kis molekulatömegű frakciót csak különböző oldószerekben történő oldással lehet kinyerni, ami igen költségessé és körülményessé teszi az ipari alkalmazást.

A lignin antioxidatív hatását polipropilénben García és munkatársai [59] is vizsgálták. Megállapították, hogy függetlenül a fenolos OH csoport számától, amely az antioxidánsok

legfontosabb jellemzője, a lignin molekulatömege és polidiszperzitása is döntően befolyásoló tényező: a polidiszperzitás csökkenésével nő a stabilizáló hatása.

A Közös Laboratóriumban több kísérletet végeztek az alkáli lignin diszpergálhatóságának javítására kémiai módosítással [35]. A módosításokkal sikerült növelni a lignin termikus stabilitását, tovább javult a diszpergálhatóság a szemcseméret csökkentésével, azonban a lignin feldolgozási stabilizáló hatása nem változott. Ezen eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a lignin diszpergálhatóságának javítása önmagában nem elegendő a stabilizálási hatékonyság javítására.

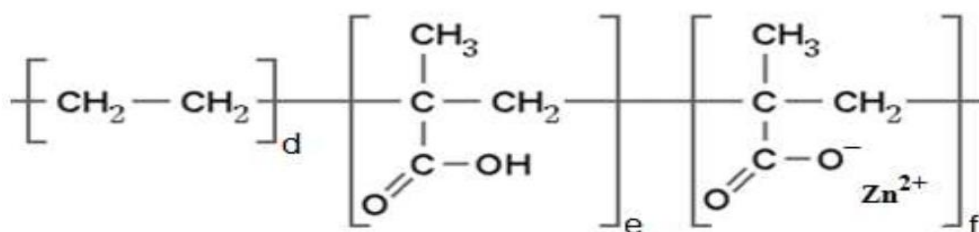
Más kutatások szerint a ligninek termikus stabilizáló hatása nagyban függ az alkalmazott lignin típusától, tisztaságától és a polimerben való eloszlásának hőmérsékletétől. Levon és munkatársai [55] három különböző típusú PE-hez adagoltak különböző lignineket, és figyelték a termikus stabilizáló hatásukat, valamint a polimer reológiai tulajdonságait. Az eredmények szerint a Kraft, a kénnel reagáltatott és a deszulfonált lignoszulfonát nem nyújtanak hatékonyak védelmet a termikus degradáció ellen. A lignoszulfonátok hatékonyan lépnek fel a termikus degradáció ellen, azonban hatékonyságukat különböző paraméterek befolyásolják. Ilyen paraméter a homogenizálási hőmérséklet. Minél magasabb hőmérsékleten történt a besőkeverőben a homogenizálás, annál jobb termikus stabilitást mutatott az anyag. A stabilitás 180 °C feletti hőmérséklet esetén már nem javul tovább. A lignin mennyiségének növelése a PE-ben azonban már nem emelte a termikus stabilitás hőmérsékletét azonos feldolgozási hőmérsékleten. Az eredmények azt is mutatták, hogy a lignin tisztasága is meghatározó. 95 % tisztaságú ligninnél, annak arányának növelése során a termikus stabilitás nem javult, viszont 80 % tisztaságú lignin mennyiségének növelésével már változott a stabilizáló hatás mértéke. A kísérletsorozat eredményei szerint, fontos a lignoszulfonát tisztasága, valamint a PE-ben való eloszlás hőmérséklete

A stabilizáló hatás javítására nem csak a szemcseméret csökkentésével és a tisztaság növelésével történtek kísérletek. Sailaja és munkatársai [60] olyan kissűrűségű polietilén/lignin rendszereket készítettek, amelyben maleinsavanhidriddel ojtott polietilént és észterezett lignint használtak a határfelületek jobb adhéziójához. Eredményeik alapján ezzel növelni tudták az adhéziót az LDPE és az észterezett lignin között, amivel együtt növekedett a szakítószilárdság, és javult a keverékek hőstabilitása is.

2.4. Kapcsolóanyagok

Amint a korábbiakban írtam, a lignin stabilizáló hatásának eléréséhez egyik kulcskérdés a megfelelő homogenitás, illetve diszperzitás elérése, azonban ez számos kihívást rejt magában, ugyanis a lignin poláris jellegének köszönhetően az apoláris polimerekkel nem kompatibilis. Ezen probléma megoldására úgynevezett kapcsolóanyagokat (pl.: maleinsav-anhidriddel módosított polietilént vagy polipropilént, ionomereket) alkalmazhatunk. Ezek olyan anyagok, amelyek apoláris láncsal és poláris funkciós csoportokkal rendelkeznek. A módosított polimer apoláris láncsal összeférhető az alifás polimerrel, míg a poláris funkciós csoportja specifikus kölcsönhatást alakít ki vagy kémiai reakcióba lép a poláris ligninnel, ezzel javítva a polimer/lignin keverék tulajdonságait.

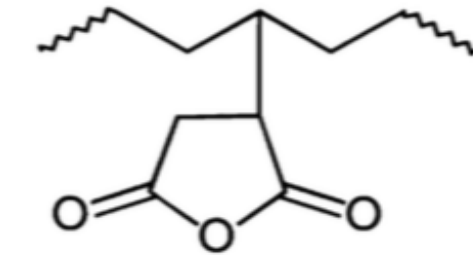
Rees és Vaughan [61] szerint az ionomerek olyan poliolefin alapú polimerek, amelyek kis százalékban ionos csoportokat tartalmaznak. A leggyakrabban előállított ionomerek olyan kopolimerek, amelyeket etilén és akrilsav, vagy etilén és metakrilsav kopolimerizációjával állítanak elő, majd valamilyen fém hidroxiddal (általában Na^+ vagy Zn^{2+}) részben semlegesítik. Egy lehetséges ionomer szerkezetét a 10. ábrán láthatjuk. Az így kialakított ionos szubsztituens nagymértékben hozzájárul a tulajdonságok kialakításához.



10. ábra Egy lehetséges cink-ionomer szerkezete [61]

Az ionomerek kristályos, összetett anyagok. Szerkezetüket tekintve többnyire 3 fő fázisból állnak: egy amorf és egy kristályos poliolefin részből, illetve az ionos fázisból (klaszterekből), amely karboxil csoportokból és pozitív töltésű ellenionokból áll. Minél több az ionos csoport, az ionomer annál merevebb, hiszen egyrészt nő a klaszterek száma, másrészt nő a klaszterek mérete. Az ionomerek átlátszóak, ami annak tudható be, hogy mind az ionos klaszterek, mind a kristallitok nagyon kicsik, így a fázisheterogenitás nem okoz számottevő fényszórást [62].

Az apoláris és a poláris polimerek közötti adhéziót maleinsav-anhidriddel ojtott poliolefinekkel pl.: maleinsav-anhidriddel ojtott polietilénnel (MAPE) is javíthatjuk, amelyet a polietilén szerkezetének módosításával hoznak létre. A módosítás során a polietilén hosszú láncaira maleinsav-anhidrid csoportokat ojtanak rá oldat vagy olvadék fázisban szabad gyökös polimerizációval [63, 64]. Az így elkészült MAPE szerkezetét a 11. ábrán láthatjuk.



11. ábra Maleinsav-anhidriddel ojtott polietilén szerkezete [65]

Mindkét kapcsolóanyag hagyományos hőre lágyuló feldolgozási eljárásokkal, azaz fröccsöntéssel, extrúzióval, egy vagy többrétegű fóliafúvással vagy akár bevonó extrúzióval is feldolgozható.

3. A kutatás célja

Az irodalomkutatás alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a lignin stabilizáló képességét polietilénben több tényező befolyásolja: a lignin kémiai szerkezete, szemcsemérete és elosztatásának homogenitása, továbbá a kompaundálási körülmények. A kutatás célja az volt, hogy tanulmányozzam a lignin homogenizálásának lehetőségeit polietilénben (PE) lágyítószeres és kapcsolóanyagok felhasználásával. A kísérleteket lignoszulfonáttal végeztem, összehasonlításként egy gőzrobbantott lignint vizsgáltam. A homogenizáláshoz a korábbi kutatás eredményei alapján polietilén-glikol és etilén-glikol lágyítószereket, továbbá maleinsav-anhidriddel módosított polietilén (MAPE) és cink ionomer (ION) kapcsolóanyagokat alkalmaztam. A lignin homogenizálását három lépcsőben végeztem. Első lépcsőben a lignin diszpergálhatóságát tanulmányoztam a kiválasztott oldószerekkel, illetve oldószer keverékekben. Mikroszkópos és reológiai vizsgálatokkal kiválasztottam az optimális lignin/oldószer összetételt. A kiválasztott diszperzióval polietilén-alapú mesterkeverékeket készítettem belső keverőben MAPE és ION kapcsolóanyagokkal. Meghatároztam a mesterkeverék összetételének hatását a lignin szemcseméretére, a reológiai jellemzőire és a színre. Az eredmények alapján kiválasztott mesterkeverékekkel különböző lignintartalmú PE kompaundokat készítettem extrúziós eljárással. A PE feldolgozási stabilitásának biztosítására foszfit szekunder antioxidánst is alkalmaztam. A kompaundok jellemzésére mikroszkópos módszerrel meghatároztam a lignin szemcsék méretét, a feldolgozási stabilitás jellemzésére mértem a polimer folyásindexét, valamint vizsgáltam a magas hőmérsékletű termo-oxidatív stabilitást. A dolgozatban részletesen ismertetem a kutatás menetét, az eredményeket és az azokból levonható következtetéseket.

4. Kísérleti rész

4.1. Kísérleti anyagok

Polietilén (PE):

Munkám során nagy sűrűségű polietilén port használtam. Kezeletlen, adalékanyagoktól mentes, por alakú készítményt, amely alkalmas új adalékanyagok hatásának vizsgálatára.

Nátrium-lignoszulfonát (NaLS vagy LS):

A kutatás egyik lignin forrásaként lignoszulfonátot (LS) használtam. A lignin komponenes szulfonát csoportjainak ellenionja a Na⁺-ion. A lignoszulfonátok lehetséges modell szerkezetét a 9. ábrán mutattam be. Ezt a lignoszulfonát típust többnyire ipari felületaktív anyagok, ragasztók, peszticidek, betonadalékok, festékek és pigmentek előállításához ajánlják.

Gőzrobbantott lignin (GL):

Gőzrobbantásos kinyerési technológiával előállított lignint vizsgáltam összehasonlításként. A kinyerési technológiának köszönhetően más szerkezettel és tulajdonságokkal rendelkezik, mint az LS, illetve azzal ellentétben ezen lignin fajta szerkezetéről kevés információval rendelkezünk.

Foszfít szekunder antioxidáns:

A PE feldolgozási stabilitásának vizsgálatára lignin mellett foszfít stabilizátort is alkalmaztunk, mert a Közös Laboratóriumban folytatott korábbi kutatások azt bizonyították, hogy használata elengedhetetlen a megfelelő minőségű termék előállításához, illetve a stabilizálás hatékonyságának szempontjából szinergikus hatást is kifejtethet a lignoszulfonátokkal.

Lignin diszperziók készítésére alkalmazott oldószerek:

Etilén-glikol (EG)

Polietilén-glikol A (PEG-A)

Polietilén-glikol B (PEG-B)

Kapcsolóanyagok:

Maleinsav-anhidriddel ojtott polietilén (MAPE)

Cink-ionomer (ION)

4.2. Mintakészítés

4.2.1. Lignin diszpergálása

Lágyítás száraz lignoszulfonáttal:

A lignoszulfonátot 24 órán keresztül 105 °C-on szárítottuk ventilációs szárítószekrényben. Ezt követően lágyított keverékeket készítettünk 60, 70, 80 és 90 m/m%-os lignintartalommal, majd adott összetételű (EG/PEG-A/PEG-B) oldatokat adtunk a lignoszulfonáthoz a 2. táblázatban leírt összetételek alapján. A komponenseket dörzsmozsárban homogenizáltuk, majd a lágyított paszta állagú keverékeket egy hétig pihentettük. Ezt követően mikroszkópiás tárgylemezre kentük, és egy másik tárgylemezzel összenyomtuk, majd 160 °C-os fűtött asztalon 1 kg terhelés alatt tartottuk 5 percig. A készített mintákon optikai mikroszkópiás és reológiai méréseket végeztünk.

2. táblázat: A szárított lignoszulfonáttal készített paszták összetétele

Etilénglikol (m/m%)	PEG-A (m/m%)	PEG-B (m/m%)	Lignintartalom (m/m%)
40	0	0	60
30	0	0	70
20	0	0	80
10	0	0	90
0	40	0	60
0	30	0	70
0	20	0	80
0	10	0	90
0	0	40	60
0	0	30	70
0	0	20	80
0	0	10	90
20	20	0	60
15	15	0	70
10	10	0	80
5	5	0	90
20	0	20	60
15	0	15	70
10	0	10	80
5	0	5	90
0	20	20	60
0	15	15	70
0	10	10	80
0	5	5	90
26,67	6,67	6,67	60
20	5	5	70
13,33	3,33	3,33	80
6,67	1,67	1,67	90
6,67	26,67	6,67	60
5	20	5	70
3,33	13,33	3,33	80
1,67	6,67	1,67	90
6,67	6,67	26,67	60
5	5	20	70
3,33	3,33	13,33	80
1,67	1,67	6,67	90
13,33	13,33	13,33	60
10	10	10	70
6,67	6,67	6,67	80
3,33	3,33	3,33	90

Lágyítás légnedves ligninnel:

A lágyítást a lignoszulfonát (LS) eredeti nedvességtartalma (10 m/m%) mellett is tanulmányoztuk annak megállapítására, hogy a nedvességtartalom milyen hatását fejt ki a keverékek homogenitására. Összehasonlításként 2 m/m% nedvesség tartalmú gőzrobbantott ligninnel (GL) is készítettünk pasztát. A pontos összetételeket a 3. táblázatban összegeztem.

3. táblázat: A légnedves ligninnel készített paszták összetétele

Lignin típusa	Szárazanyag tartalomra számított lignintartalom (m/m%)	Etilénglikol (m/m%)	PEG-A (m/m%)	PEG-B (m/m%)
LS	70	30	0	0
		0	0	30
		15	15	0
		20	5	5
		5	20	5
		5	5	20
	75	4,17	16,66	4,17
	80	3,33	13,34	3,33
85	2,5	10	2,5	
GL	85	2,5	10	2,5

A légnedves lignint 80 m/m% tartalomig dörzsmozsárban homogenizáltuk az oldószerekkel, majd felvittük egy tárgylemezre és egy fedő tárgylemezzel préseltük szét. Ezt követően 60 °C-os fűtött asztalra helyeztük a mintát, és két tárgylemez között 1 kg terhelés alatt tartottuk annak elkerülésére, hogy a víz elpárologjon. A 85 m/m% lignintartalmú minták esetén a paszta nagy viszkozitása miatt szobahőmérsékletű hengerszáron homogenizáltuk a komponenseket. A kész mintákon optikai mikroszkópiás és reológiai méréseket végeztünk.

4.2.2. Mesterkeverék készítése

A mesterkeverékek készítését megelőzően több előkísérletet végeztünk a megfelelő összetételű lágyított lignin és kapcsolóanyag kiválasztásához. Az összetétel mellett a mesterkeverék készítési körülményeinek hatását is tanulmányoztuk.

A feldolgozási körülmények hatása a MAPE tartalmú mesterkeverékek jellemzőire

Az előkísérletek célja az volt, hogy meghatározzuk a feldolgozási körülmények hatását a MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó kompozíciók homogenitására és jellemzőire. Feltételeztük, hogy a lignin nedvességtartalmának hatására a maleinsav-anhidrid csoport hidrolizálhat, ami befolyásolhatja a homogenitást és a komponensek közötti kölcsönhatás erősségét.

Az előkísérletekben a lignoszulfonátot különböző módon kevertük a polietilénhez, és a következő kérdéseket vizsgáltuk:

1. A lignoszulfonát diszpergálásának hatása a mesterkeverék készítmést megelőzően.
2. A komponenseknek a feldolgozó gépbe történő beadagolási sorrendjének fontossága.
3. A lignoszulfonát víztartalmának hatása a polietilén kompaund jellemzőire.
4. A lehető legnagyobb lignoszulfonát tartalmú paszta összetétel kiválasztása mesterkeverék készítésére.

Első előkísérlet

Az első előkísérletben szárított lignoszulfonátot (24 órán keresztül ventilációs szekrényben 105 °C-on) és MAPE (4 órán át 80 °C-on vákuum szárítószekrényben) kapcsolóanyagot használtunk. A szárított lignoszulfonát lágyítása során 70 m/m% lignintartalmú pasztát készítettünk 1:4:1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószer keverékkel dörzsmozsárban. Ezt követően a 4. táblázatban megadott összetételű és beadagolási sorrendű mesterkeverékeket készítettünk 1000 ppm foszfit szekunder antioxidánsal stabilizált polietilénnel 190 °C-on, 50 min⁻¹ fordulatszámra, és 5 perc homogenizálási idővel Brabender W 50 EHT belső keverőben, miközben rögzítettük a nyomatókat. A keverékekből ezt követően 1 mm vastag lapokat préseltünk Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 190 °C-on, 180 kN nyomóerővel, 2 perc préselési idővel, amit 3 perc hűtés követett 70 °C-ra. A prés lapokat Leica EM FC7 típusú mikroszeletelő gép segítségével ~2500 nm vastag mintákat szeleteltünk. A vágás üveg késekkel történt, folyékony nitrogén hűtés jelenlétében, -80 °C-os hőmérsékleten. A szeletelt minták felületét vizes közegben megmarattuk, majd pásztázó elektronmikroszkóp segítségével megvizsgáltuk.

4. táblázat Szárított lignoszulfonát tartalmú mesterkeverékek összetétele és készítési módja

Jelölés	Összetétel	Beadagolási sorrend a gyúrókamrába
PE/LS	70 tf% PE + 30 tf% LS	PE; megömlés után LS adagolás
PE/MAPE/LS	40 tf% PE + 30 tf% MAPE + 30 tf% LS	PE/MAPE keverék; megömlés után LS adagolás
PE/MAPE/paszta	33,7 tf% PE + 25,3 tf% MAPE + 41,0 tf% paszta	PE/MAPE keverék; megömlés után paszta adagolás
PE/paszta/MAPE		PE; megömlés után paszta adagolás, azt követően MAPE adagolás

Második előkísérlet

A második előkísérletben csökkentettük a homogenizálási hőmérsékletet és növeltük a homogenizálási időt, továbbá csökkentettük a mesterkeverék lignoszulfonát tartalmát, valamint légnedves lignint (n-paszta) is bevontunk a kutatásba a szárított lignin mellett. A mesterkeverékek összetétele és a gyúrókamrába történő beadagolási sorrend az 5. táblázatban látható. A polietilént ebben az esetben is stabilizáltuk 1000 ppm foszfit szekunder antioxidánsal.

5. táblázat Lignoszulfonát/MAPE tartalmú mesterkeverékek összetétele és készítési módja

Jelölés	Összetétel	Beadagolási sorrend a gyúrókamrába
PE/LS	99 m/m% PE + 1 m/m% LS	PE; megömlés után szárított LS adagolás
PE/MAPE/LS	98,4 m/m% PE + 0,6 m/m% MAPE + 1,0 m/m% LS	PE/MAPE keverék; megömlés után szárított LS adagolás
PE/MAPE/sz-paszta	98,0 m/m% PE + 0,6 m/m% MAPE + 1,4 m/m% paszta (szárított ligninnel)	PE/MAPE keverék; megömlés után szárított LS tartalmú paszta adagolás
PE/sz-paszta/MAPE		PE; megömlés után szárított LS tartalmú paszta adagolás, azt követően MAPE adagolás
PE/MAPE/n-paszta	98,0 m/m% PE + 0,6 m/m% MAPE + 1,4 m/m% paszta (légnedves ligninnel)	PE/MAPE keverék; megömlés után légnedves LS tartalmú paszta adagolás
PE/n-paszta/MAPE		PE; megömlés után szárított LS tartalmú paszta adagolás, azt követően MAPE adagolás

A komponensek homogenizálását belső keverőben 180 °C-on, 7 perc homogenizálási idővel végeztük. A mesterkeverékekből Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 180 °C-on 2 perc préseli és 3 perc hűtési idővel 1 mm vastag lapokat préseltünk. A prés lapokat Leica EM FC7 típusú mikroszeletelő gép segítségével ~2500 nm vastag mintákat szeleteltünk. A vágás üveg késekkel történt, folyékony nitrogén jelenlétében, -80 °C-os hőmérsékleten. A szeletelt minták felületét vizes közegben megmarattuk, majd pásztázó elektronmikroszkóp segítségével megvizsgáltuk.

Harmadik előkísérlet

A harmadik előkísérletben azt tanulmányoztuk, hogy a paszta lignoszulfonát tartalma, illetve a lignoszulfonát koncentráció hogyan befolyásolja a MAPE kapcsolóanyag tartalmú mesterkeverék jellemzőit. A pasztákhoz a lignoszulfonátot nem szárítottuk, légnedves állapotában (kb. 10 m/m% nedvességtartalom) vizsgáltuk. 70, 75, 80 és 85 m/m% lignoszulfonát tartalmú pasztákat készítettünk 1:4:1 összetételű EG/PEG-A/PEG-B oldószer keverékkel. A továbbiakban a pasztákra 70VP, 75VP, 80VP, 85VP jelöléseket (VP = vizes paszta) használom.

A PE-alapú mesterkeverékeket 4 órán át 80 °C-on vákuum szárítószekrényben szárított MAPE kapcsolóanyaggal, 10-40 m/m% lignintartalommal állítottuk elő Brabender W 50 EHT belső keverőben, 180 °C hőmérsékleten, 10 perc homogenizálási idővel, és 50 min⁻¹ fordulatszámmon. A polietilén porhoz 2000 ppm szekunder stabilizátort adtunk. A keverékekben a lignin és a MAPE térfogata megegyezett. A mesterkeverékek összetételét a 6. táblázatban összegeztem. A mesterkeverékekből Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 180 °C-on 2 perc préseli és 3 perc hűtési idővel 1 mm vastag lapokat préseltünk.

6. táblázat A légnedves lignoszulfonát tartalmú mesterkeverékek összetétele

Jelölés	Lignoszulfonát mennyisége a mesterkeverékben* (m/m%)	Lignoszulfonát mennyisége a pasztában* (m/m%)	PE (m/m%)	MAPE (m/m%)
PE_MAPE_70_VP_10	10	70	79,3	5,9
PE_MAPE_75_VP_10	10	75	80,2	5,8
PE_MAPE_80_VP_10	10	80	81,0	5,8
PE_MAPE_85_VP_10	10	85	81,6	5,8
PE_MAPE_70_VP_20	20	70	58,9	11,6
PE_MAPE_75_VP_20	20	75	60,7	11,6
PE_MAPE_80_VP_20	20	80	62,2	11,6
PE_MAPE_85_VP_20	20	85	63,5	11,6
PE_MAPE_70_VP_30	30	70	38,8	17,4
PE_MAPE_75_VP_30	30	75	41,4	17,3
PE_MAPE_80_VP_30	30	80	43,8	17,2
PE_MAPE_85_VP_30	30	85	45,8	17,2
PE_MAPE_70_VP_40	40	70	18,8	23,0
PE_MAPE_75_VP_40	40	75	22,5	22,9
PE_MAPE_80_VP_40	40	80	25,6	22,8
PE_MAPE_85_VP_40	40	85	28,4	22,7

*Száras lignoszulfonátra számolva

Mesterkeverék készítése különböző kapcsolóanyagokkal

A kísérletet különböző lignoszulfonát és kapcsolóanyag tartalmú mesterkeverékeket készítésével folytattuk a céljaink szempontjából legjobb összetétel kiválasztásához. A mesterkeverékekhez légnedves lignoszulfonátot tartalmazó pasztát használtunk fel, amely a szárazanyag tartalomra vonatkoztatva 85 m/m% lignoszulfonátot és 15 m/m% 1:4:1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószer keveréket tartalmazott. A paszták homogenizálását szobahőmérsékleten laboratóriumi hengerezéken és azt követő préseléssel végeztük a nagy viszkozitás miatt.

A mesterkeverékek készítését az előző kísérletben leírtak alapján végeztük különböző kapcsolóanyagokkal (MAPE, ION és 50/50 térfogat arányú keverékük). A mesterkeverékek szárazanyag tartalomra számított lignoszulfonát tartalma 10-50 m/m% között változott. Összehasonlításként mesterkeveréket készítettünk gőzrobbantott ligninnel is. A polietilén porhoz 2000 ppm foszfit stabilizátort kevertünk. A mesterkeverékek összetételét a 7. táblázatban láthatjuk. A homogenizált keveréket Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 1 mm vastag lemezzé préseltük 190 °C-on 180 kN terheléssel 2 percre, majd 3 perc hűtési idővel 70 °C-ra hűtöttük vissza.

7. táblázat A 85 m/m% légnedves ligninnel és az 1/4/1 tömegarányú 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B tartalmú pasztából és különböző kapcsolóanyaggal készült mesterkeverékek összetétele

Jelölés	LS tartalom a mesterkeverékben* (m/m%)	PE (m/m%)	MAPE (m/m%)	ION (m/m%)
PE_MAPE_10	10	82,3	5,9	-
PE_MAPE_20	20	64,7	11,8	-
PE_MAPE_30	30	47,0	17,7	-
PE_MAPE_40	40	29,4	23,5	-
PE_MAPE_50	50	11,7	29,4	-
PE_ION_10	10	82,4	-	5,8
PE_ION_20	20	64,8	-	11,6
PE_ION_30	30	47,2	-	17,5
PE_ION_40	40	29,7	-	23,3
PE_ION_50	50	12,0	-	29,1
PE_MAPE_ION_10	10	82,4	2,9	2,9
PE_MAPE_ION_20	20	64,8	5,9	5,8
PE_MAPE_ION_30	30	47,2	8,8	8,7
PE_MAPE_ION_40	40	29,5	11,8	11,6
PE_MAPE_ION_50	50	11,9	14,7	14,6
PE_MAPE_GL	20 GL	65,0	11,4	-

* száraz lignin tartalomra számolva

4.2.3. Kompaund készítés

A mesterkeverékek vizsgálati eredménye alapján a 20 m/m% (szárazanyag tartalomra vonatkoztatva) lignin tartalmú mesterkeverékeket választottuk a további kompaundálási kísérletekhez. A mesterkeverékek összetétele 8. táblázatban látható.

A 9. táblázatban megadott összetételű kompaundokat készítettünk extrúzióval a kiválasztott mesterkeverékekkel. A PE porhoz 2000 ppm foszfit stabilizátort és 2000 ppm Ca-sztearátot adagoltunk. Ezen komponenseket egy polietilén zacskóban kézzel ráztuk össze.

8. táblázat A kompaundálási kísérletekben felhasznált mesterkeverékek összetétele

Minta	Lignin mennyisége és típusa a mesterkeverékben (m/m%)	PE (m/m%)	MAPE (m/m%)	ION (m/m%)
PE_MAPE_20	20 LS	64,69	11,78	-
PE_ION_20	20 LS	64,81	-	11,66
PE_MAPE_ION_20	20 LS	64,75	5,89	5,83
PE_MAPE_GL_20	20 GL	65,04	11,43	-

9. táblázat Vizsgált kompaund összetételek

Lignin mennyisége a kompaundban (m/m%)	PE (m/m%)	Mesterkeverék (m/m%)
0,1	99,5	0,5
0,2	99,0	1,0
0,4	98,0	2,0
0,6	97,0	3,0
1,0	95,0	5,0
2,0	90,0	10,0
3,0	85,0	15,0
5,0	75,0	25,0
10,0	50,0	50,0

A kompaundokat 4 mm átmérőjű zsinórszerszámmal felszerelt Haake Rheocord EU 10V meghajtó egységhez kapcsolt Rheomex S 3/4 típusú egycsigás extruderen (csiga adatai: L/D = 25, konstans menetemelkedés, 3:1 kompresszió arány) állítottuk elő. Az alkalmazott fordulatszám 50 min^{-1} volt, a zóna hőmérsékletek pedig a garattól a szerszám felé 190, 200, 205, 210 °C voltak. A szerszámból kijövő 2,5-3,0 mm átmérőjű extrudátumot léghűtéssel hűtöttük szobahőmérsékletre, majd 2,5-3,0 mm hosszú darabokra vágtuk (granuláltuk). További vizsgálatokra 1 mm vastag lemezeket préseltünk 180 °C-on 180 kN terheléssel és 2 + 3 perc préselési idővel.

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Homogenitás vizsgálat

Paszták vizsgálata optikai mikroszkóppal

A lignintartalmú paszták homogenitását mikroszkóp tárgylemezek között, szobahőmérsékleten vizsgáltuk Keyence VHX 5000 digitális optikai mikroszkóppal, 100x, 200x, 500x, és 1000x nagyításokkal. A mikroszkópiás vizsgálat során készítettünk képfelvételeket polarizációs optikai feltétellel és anélkül is.

Szemcseméret meghatározás pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM)

A mesterkeverékekből és kompaundokból préselt lapokból Leica EM FC7 típusú mikroszeletelő gép segítségével ~2500 nm vastag mintákat szeleteltünk. A vágás üveg késekkel történt, folyékony nitrogénes hűtés jelenlétében, -80 °C-os hőmérsékleten. A szeletelt minták felületét vizes közegben marattuk a lignoszulfonát, illetve dimetilformamiddal a gőzrobbantott lignin esetén. Az előkészített minták felületét arany vákuumgőzöléssel kezeltük, majd egy energia-diszperzív detektorral ellátott JEOL JSM 6380LA típusú SEM készülékkel vizsgáltuk 1000x és 5000x-es nagyítással. A SEM felvételekből meghatároztuk az átlagos szemcseméretet és a szemcseméret-eloszlást.

4.3.2. Reológiai vizsgálatok

Rotációs viszkozimetria

A paszták reológiai jellemzőit Anton Paar Physica MCR 301 rotációs viszkoziméterrel mértük. A viszkozitás függését a nyírássebességtől kúp-lap elrendezéssel, állandó rotációs módban vizsgáltuk. Az alkalmazott hőmérséklet 160 °C, míg a mérési távolság 49 µm volt.

Dinamikus viszkozimetria

A mesterkeverékek komplex viszkozitását Anton Paar Physica MCR 301 típusú reométerrel 180 °C hőmérsékleten vizsgáltuk oszcilláló módban, 0,1-600 1/s körfrekvencia tartományban, lap-lap elrendezéssel, 1 % amplitúdával és 1 mm réstávolsággal.

Folyásindex (MFI) mérés

A PE kompaundok folyásindexének (MFI) meghatározása az ASTM D 1238-79 szabvány alapján történt. A minták folyóképességét 190 °C-on 2,16 kg terheléssel Göttfert MPS-D típusú MFI mérővel határoztuk meg, 5 párhuzamos mérést végeztünk mintánként.

4.3.3. Oxidációs indukciós idő (OIT) mérés

A termooxidatív stabilitásvizsgálatokhoz Perkin Elmer DSC-2 berendezést használtunk. A mérést 200 °C-on, oxigén áramban végeztük, mintánként 3 párhuzamos méréssel. A termooxidatív stabilitást az oxidáció kezdetéhez tartozó idővel (OIT) jellemeztük.

4.3.4. Infravörös spektroszkópiás (IR) vizsgálat

A polimer funkciós csoportjainak koncentrációjának változását Bruker Tensor 27-es típusú FT-IR spektrofotométerrel vizsgáltuk, az előzőleg préselt fóliákon. Mintánként 5 párhuzamos mérést végeztünk az alábbi vizsgálati körülményekkel:

Hullámszám tartomány:	4000 – 400 cm ⁻¹
Felbontás:	2 cm ⁻¹
Pásztázások száma:	16

4.3.5. Színmérés

Színmérést Hunterlab Colourquest 45/0 típusú készülékkel végeztük 1 mm vastag préslapokon. A mérés során a sárgasági (YI) és fehérségi (WI) index mellett a színkoordinátákat is rögzítettük (L*, a*, b*, és X,Y,Z). Mintánként 3 párhuzamos mérést végeztünk.

4.4. Eredmények

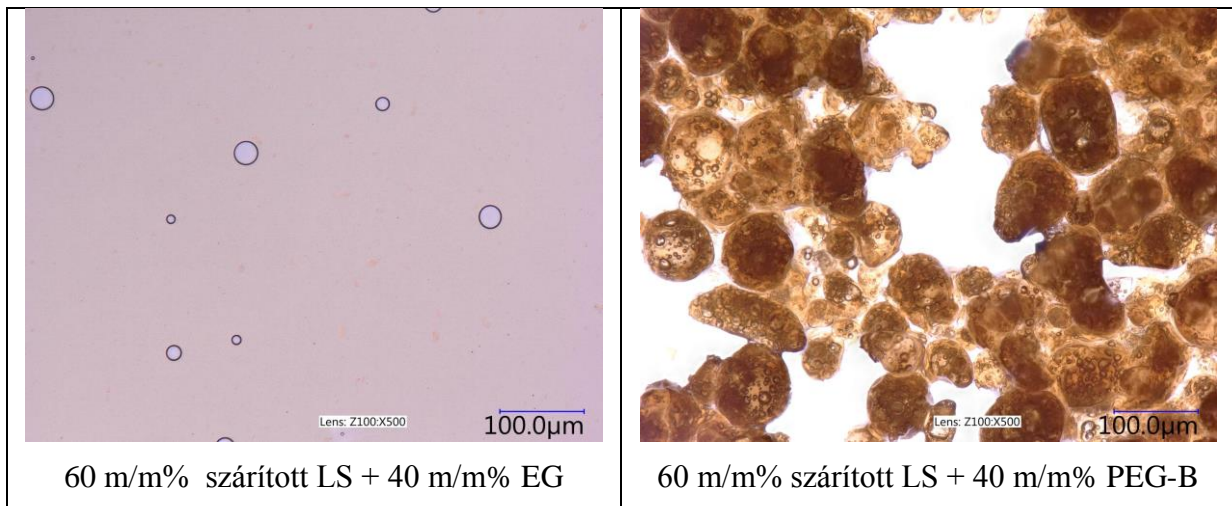
4.4.1. Lignin diszperzitása

A tárgylemezek közötti filmet optikai mikroszkóp segítségével vizsgáltuk polarizációs optikai feltétellel és anélkül. A képeket 100x, 200, 500x, és 1000x-es nagyításokban készítettünk. A vizsgálatot a száraz lignoszulfonáttal kezdtük. A három oldószert kipróbáltuk külön-külön, és egymás kombinációjaként is. A mikroszkópos képek alapján meghatározott 40 féle kombináció homogenitását a 10. táblázatban összegeztem.

10. táblázat EG/PEG-A/PEG-B/lignin keverékek szerkezete a mikroszkópos képek alapján.

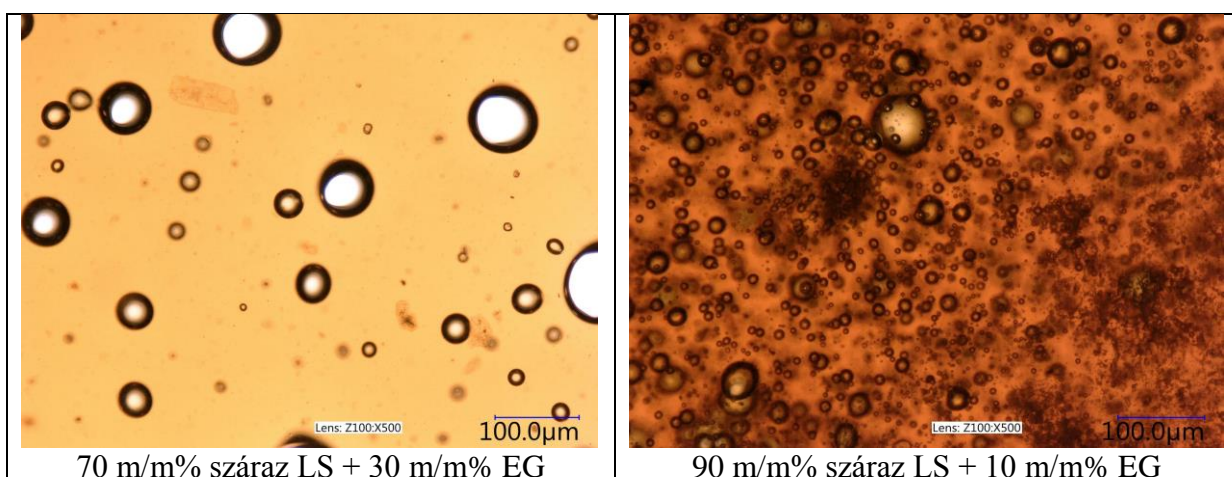
Etilénglikol (m/m%)	PEG-A (m/m%)	PEG-B (m/m%)	Lignintartalom (m/m%)	Szerkezet
40	0	0	60	homogén
30	0	0	70	homogén
20	0	0	80	kissé inhomogén
10	0	0	90	nagyon inhomogén
0	40	0	60	nagyon inhomogén
0	30	0	70	nagyon inhomogén
0	20	0	80	heterogén
0	10	0	90	heterogén
0	0	40	60	heterogén
0	0	30	70	heterogén
0	0	20	80	heterogén
0	0	10	90	heterogén
20	20	0	60	homogén
15	15	0	70	kissé inhomogén
10	10	0	80	nagyon inhomogén
5	5	0	90	nagyon inhomogén
20	0	20	60	homogén
15	0	15	70	nagyon inhomogén
10	0	10	80	nagyon inhomogén
5	0	5	90	heterogén
0	20	20	60	heterogén
0	15	15	70	heterogén
0	10	10	80	heterogén
0	5	5	90	heterogén
26,67	6,67	6,67	60	homogén
20	5	5	70	kissé inhomogén
13,33	3,33	3,33	80	nagyon inhomogén
6,67	1,67	1,67	90	heterogén
6,67	26,67	6,67	60	kissé inhomogén
5	20	5	70	kissé inhomogén
3,33	13,33	3,33	80	nagyon inhomogén
1,67	6,67	1,67	90	heterogén
6,67	6,67	26,67	60	kissé inhomogén
5	5	20	70	nagyon inhomogén
3,33	3,33	13,33	80	nagyon inhomogén
1,67	1,67	6,67	90	heterogén
13,33	13,33	13,33	60	kissé inhomogén
10	10	10	70	nagyon inhomogén
6,67	6,67	6,67	80	nagyon inhomogén
3,33	3,33	3,33	90	heterogén

A három oldószer közül az EG-nak a legjobb, míg a PEG-B-nek a legkisebb a homogenizáló hatékonysága lignoszulfonát esetében. Szemléltetésként a 12. ábrán bemutatom a 60 m/m% lignoszulfonát tartalmú, EG-vel és PEG-B-vel homogenizált paszták mikroszkópos képét. A vizsgálati eredmények (10. táblázat) alapján megállapíthatjuk, hogy homogén keverék készítése nem lehetséges csak PEG-A és PEG-B használatával.



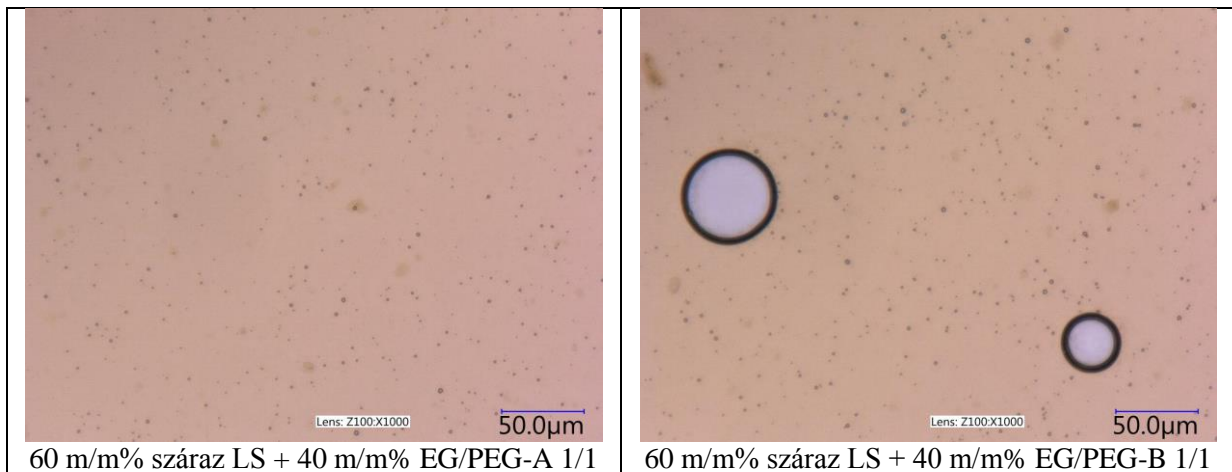
12. ábra Az EG és a PEG-B homogenizáló hatása száraz lignoszulfonátot tartalmazó pasztában. A képeken látható sötét karimájú világos körök légbuborékok.

A paszta lignoszulfonát mennyiségének növelésével csökken a homogenitás, még az EG esetében is. Különböző lignoszulfonát/EG tartalmú paszták mikroszkópiás képei láthatók a 13. ábrán szemléltetésként.

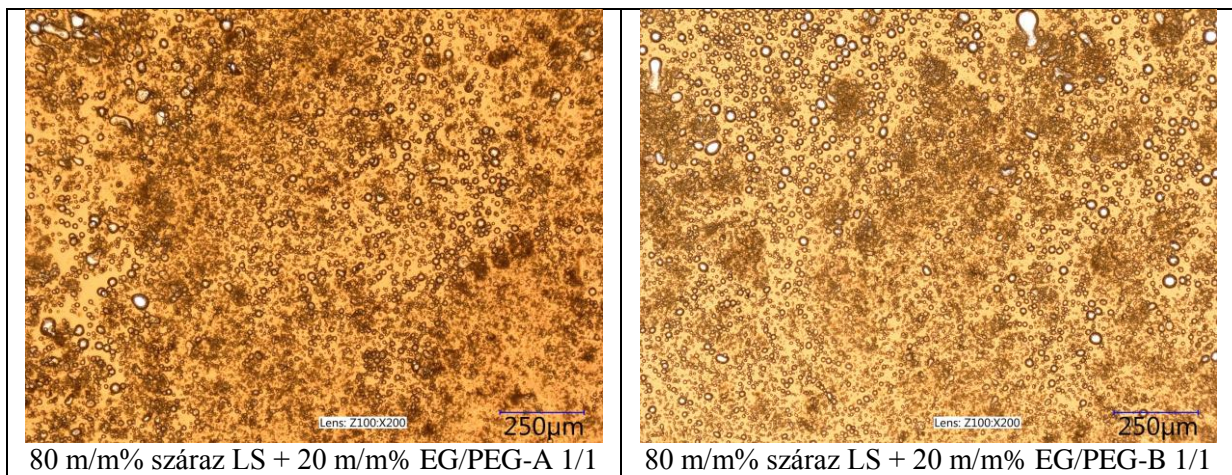


13. ábra Különböző lignoszulfonát/EG tartalmú paszták optikai mikroszkóppal meghatározott szerkezete.

Az oldószerek hatékonyságának vizsgálatát a két- és háromkomponensű oldószerkeverékek használatával folytattuk. Homogén pasztát 60 m/m% az EG/PEG-A és EG/PEG-B 1/1 arányú oldószer kombinációkkal kaptunk (14. ábra). A lignoszulfonát mennyiség növekedésével a paszta szerkezete heterogén lett (15. ábra). A PEG-A/PEG-B 1/1 arányú oldószer kombinációval csak heterogén szerkezeteket kaptunk.

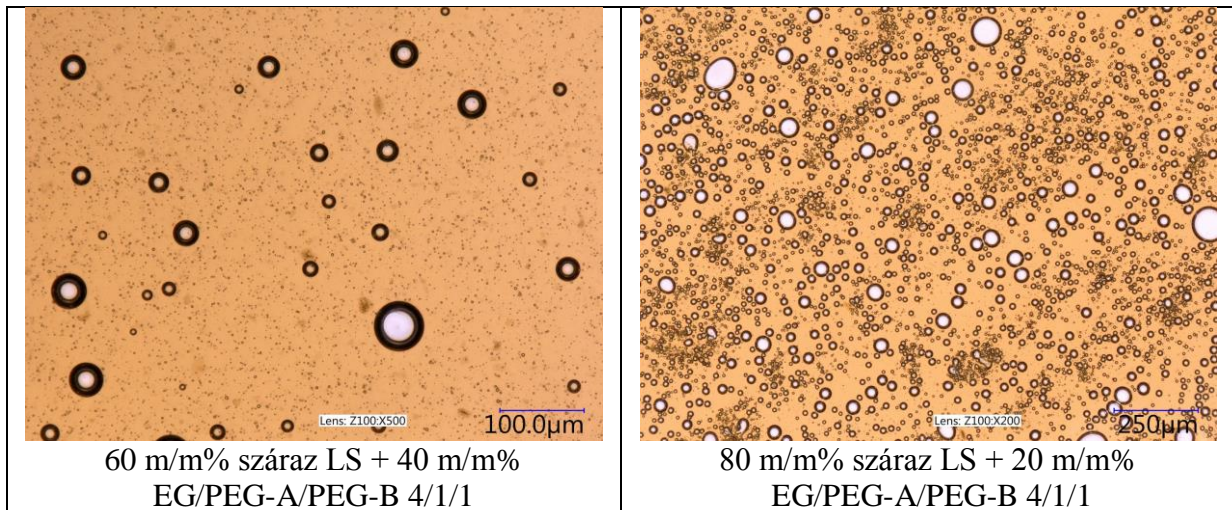


14. ábra Kétkomponensű oldószer elegyekkel készített lignoszulfonát paszták optikai mikroszkóp képe.



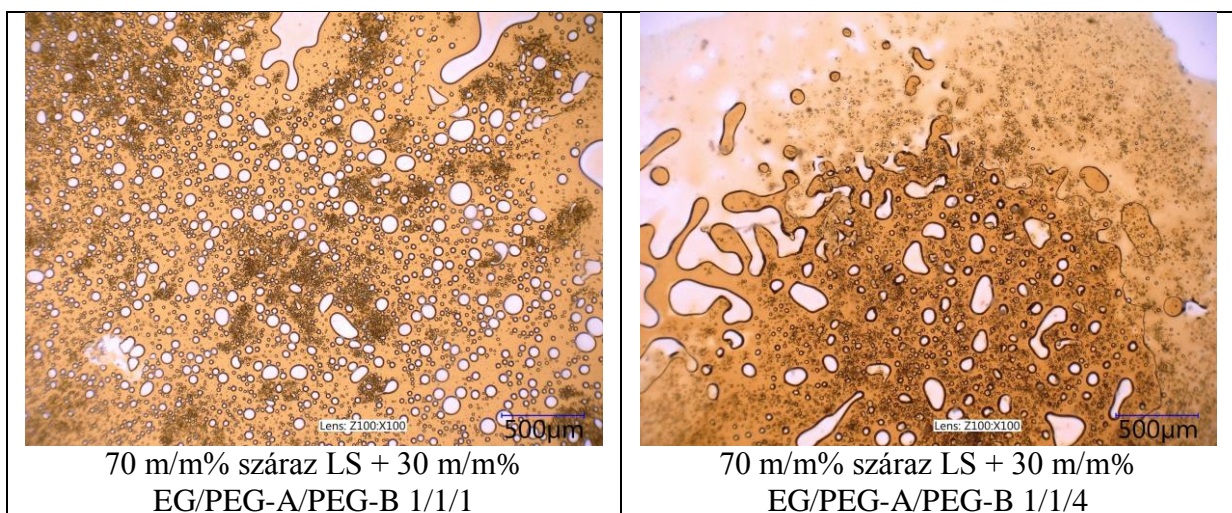
15. ábra Nagyobb lignoszulfonát tartalmú és kétkomponensű oldószer elegyek keverékének optikai mikroszkóppal meghatározott szerkezete.

A háromkomponensű oldószer kombinációk változó heterogenitást eredményeztek. Homogén pasztát csak a 60 m/m% lignoszulfonátot és 4/1/1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószer elegy kombinációt tartalmazó minta eredményezett. A lignoszulfonát koncentrációjának növelésével csökkent a homogenizáló hatás (16. ábra).



16. ábra *Eltérő mennyiségű lignoszulfonát és háromkomponensű oldószer elegyek keverékének optikai mikroszkóppal meghatározott szerkezete.*

Az EG mennyiségének csökkentése és a PEG-B mennyiségének növelése az oldószer elegyben a paszták inhomogenitásának növekedését eredményezte (17. ábra).



17. ábra *Lignoszulfonát és az eltérő összetételű háromkomponensű oldószer elegyek keverékének optikai mikroszkóppal meghatározott szerkezete.*

A paszták viszkozitása nőtt a lignoszulfonát tartalom növekedésével. Rotációs viszkozimetriás vizsgálatokkal azonban nem minden pasztát tudtuk jellemezni. Nagyon nagy viszkozitás esetén (nagy lignoszulfonát tartalom és/vagy nagy PEG-B koncentráció az oldószer elegyben) a 49 µm vizsgálati réstávolságot nem tudtuk elérni, Más esetben a nyírás sebességet nem lehetett szabályozni (pl.: 20 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 4/1/1).

Figyelembe véve, hogy a víz oldja a lignoszulfonátot, a száraz lignoszulfonát tartalmú paszták vizsgálata után a légnedves lignoszulfonátot tartalmazókat is megvizsgáltuk. A paszták 70 m/m% lignoszulfonátot tartalmaztak száraz lignoszulfonátra számolva. A különbség nagyon látványos: a nedvességtartalom jelentős mértékben javítja a homogenitást (11. táblázat). Szemléltetésként két oldószer eleggyel készített paszta optikai mikroszkóp felvételeit mutatom be a 18. és 19. ábrákon.

11. táblázat Száraz és a légnedves lignoszulfonátot tartalmazó paszták szerkezete, különböző oldószerek jelenlétében

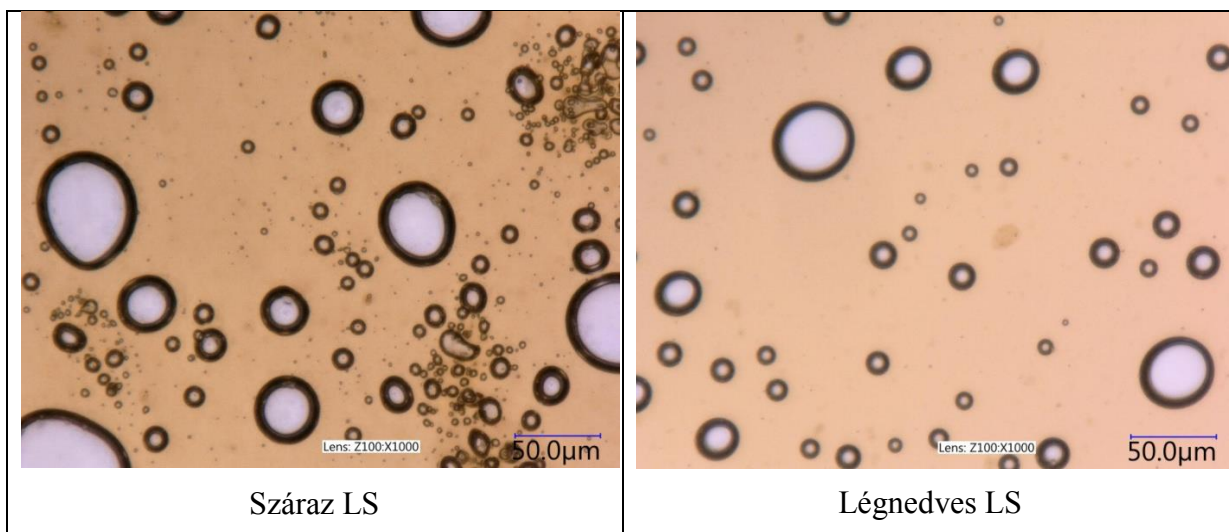
Lignoszulfonát tartalom* (m/m%)	EG tartalom (m/m%)	PEG-A tartalom (m/m%)	PEG-B tartalom (m/m%)	Szerkezet	
				Száraz LS	Légnedves LS
70	30	0	0	homogén	homogén
	0	0	30	kissé inhomogén	heterogén
	15	15	0	homogén	kissé inhomogén
	20	5	5	homogén	kissé inhomogén
	5	20	5	homogén	kissé inhomogén
	5	5	20	homogén	nagyon

* száraz lignoszulfonátra számolva

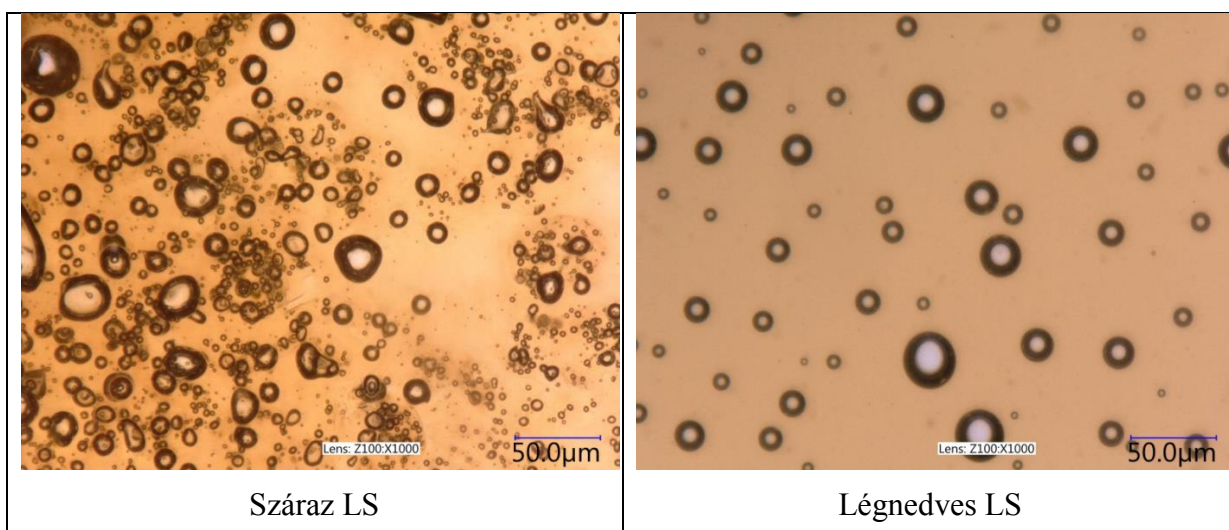
A mesterkeverék készítéshez a következő szempontokat vettük figyelembe a megfelelő összetételű paszta kiválasztásánál:

1. A paszta homogenitása
2. A lehető legnagyobb lignoszulfonát koncentráció
3. A lehető legkisebb EG koncentráció

Az optikai mikroszkópiás képek, és a reológiai eredmények alapján légnedves lignoszulfonátot és 1/4/1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószerelegyet tartalmazó pasztát választottuk.



18. ábra A száraz és a légnedves lignoszulfonát tartalmú paszták szerkezete 70 m/m% LS + 30 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 összetétel esetén.



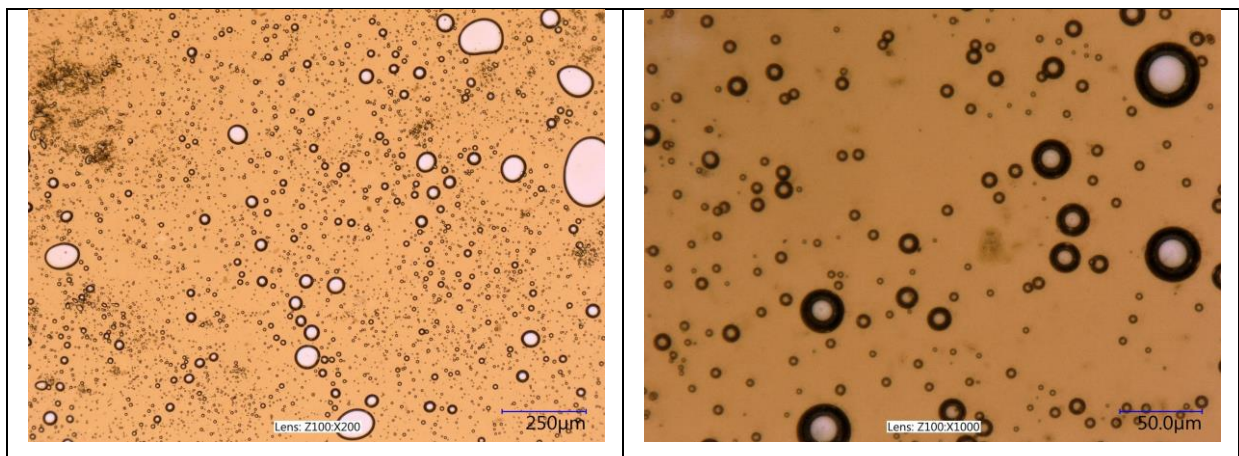
19. ábra A száraz és a légnedves lignoszulfonát tartalmú paszták szerkezete 70 m/m% LS + 30 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 összetétel esetén.

A további kísérletekben a paszta lignoszulfonát koncentrációjának optimalizálása volt a cél (12. táblázat). Bár a 85 m/m% lignoszulfonát és 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 oldószer elegy tartalmú paszta kissé inhomogén (20. ábra), de a lignoszulfonát jól diszpergált, és várható, hogy a mesterkeverék készítés, valamint kompaundálás során alkalmazott hőmérsékletén és nyíróerőknél tovább javul a homogenitás.

12. táblázat Légnedves lignoszulfonát tartalmú paszták szerkezete EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 összetétel esetén

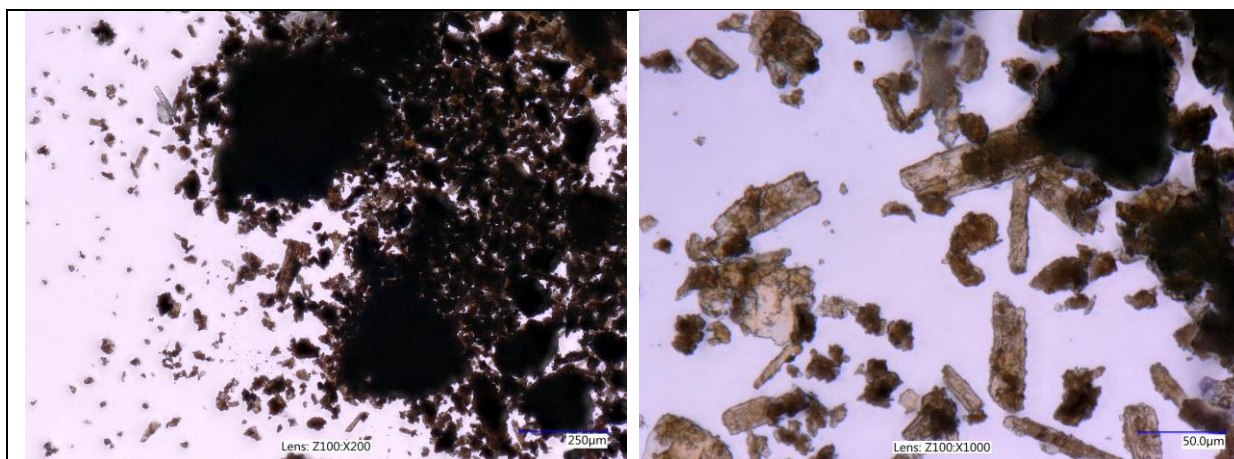
Lignoszulfonát tartalom* (m/m%)	EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 tartalom (m/m%)	Szerkezet
70	30	homogén
75	25	homogén
80	20	kissé inhomogén
85	15	kissé inhomogén

* száraz lignoszulfonátra számolva



20. ábra 85 m/m% LS + 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 összetételű paszta különböző nagyítással mért optikai mikroszkóp képe

Referencia mintaként készítettünk egy légnedves gőzrobbantott (GL) ligninből készült pasztát, amit összehasonlítottunk a lignoszulfonáttal előállított pasztákkal. A termogravimetrikus mérés alapján a gőzrobbantott lignin 2 m/m% vizet tartalmazott. A 85 m/m% gőzrobbantott lignint (száraz ligninre számolva) és a 15 m/m% 1/4/1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószerkeletből álló keveréket dörzsmozsárban homogenizáltuk. A referencia minta eltérő nagyítású optikai mikroszkóp felvételeit a 21. ábrán láthatjuk. Megállapítható, hogy a gőzrobbantott ligninnek készített paszta szerkezete erősen heterogén.



21. ábra 85 m/m% légnedves gőzrobbantott lignint és 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 oldószer elegyet tartalmazó paszta különböző nagyítással mért optikai mikroszkópos képei.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a légnedves lignoszulfonát jobban oldódik EG-ban, PEG-A-ban, PEG-B-ben és a keverékekben, mint a szárított lignoszulfonát. A vizsgált gőzrobbantott lignin sokkal kevésbé diszpergálható, mint a lignoszulfonát. A vizsgálati eredmények alapján a 85 m/m% légnedves lignint és 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 arányú oldószer elegyet tartalmazó pasztát választottuk a további mesterkeverék készítési kísérletekhez.

4.4.2. Mesterkeverék készítése

Első előkísérlet

Az első előkísérletben a 4. táblázatnak megfelelően azt vizsgáltuk, hogy a lignoszulfonát előzetes diszpergálása, valamint a komponensek beadagolási sorrendje a gyúrógépbe hatással van-e a szárított lignoszulfonát tartalmú mesterkeverék jellemzőire. A vizsgált minták homogenizálása során mért nyomaték és anyaghőmérséklet értékeket a 13. táblázatban összegeztem.

13. táblázat A szárított lignoszulfonáttal 190 °C kamrahőmérsékleten homogenizált mesterkeverékek készítése során mért végső nyomaték és anyaghőmérséklet értékek

Jelölés	Nyomaték (Nm)	Hőmérséklet (°C)
PE/LS	28,7	206,2
PE/MAPE/LS	33,4	209,8
PE/MAPE/paszta	2,3	179,9
PE/paszta/MAPE	1,1	177,2

A belső keverő által regisztrált plasztográfiai adatokból jól látható, hogy MAPE adagolása a PE/LS keverékhez növelte a végső nyomaték és hőmérséklet értékeket. Ebből arra következtettünk, hogy a lignin és MAPE között létrejövő kölcsönhatások növelik a viszkozitást. Ezeknél a mintáknál a végső anyaghőmérséklet nagyobb, mint a gyúrókamra kezdeti beállított hőmérséklete. A pasztát tartalmazó keverékek esetén a viszkozitás értékek jelentősen lecsökkentek, ami a lágyítószer jelenlétének tulajdonítható. Olyan mértékben lecsökkentek a belső keverőben kialakuló nyíróerők, hogy a komponensek nem homogenizálódtak. További megfigyelésünk volt, hogy a pasztát tartalmazó keverékek habosodtak, amikor kinyitottuk a belső keverőt homogenizálás után. Ez vélhetően annak a következménye volt, hogy 190 °C-on a pasztában található etilén-glikol elpárologott, ami felfújta az anyagot.

Ezen eredmények alapján a második előkísérletben csökkentettük a mesterkeverékben a paszta mennyiségét, továbbá a feldolgozási hőmérsékletet.

Második előkísérlet

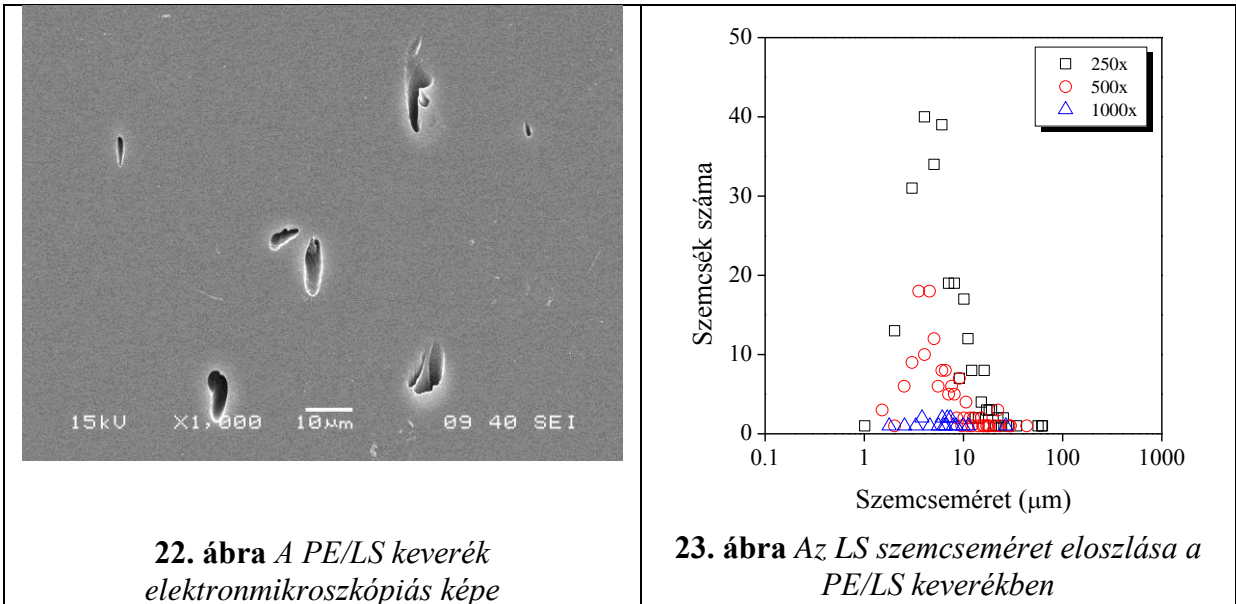
A második előkísérletben a komponensek beadagolási sorrendje mellett a lignin kötött víz tartalmának hatását is vizsgáltuk a mesterkeverék jellemzőire. A mintakészítés menetét az 5. táblázat tartalmazza részletesen. A 180 °C-on végzett mesterkeverék készítés során mért végső nyomaték és anyaghőmérséklet értékeket a 14. táblázatban összefoglalva mutatom be.

14. táblázat A 180 °C kamrahőmérsékleten homogenizált mesterkeverékek gyúrása során mért végső nyomaték és anyaghőmérséklet értékek

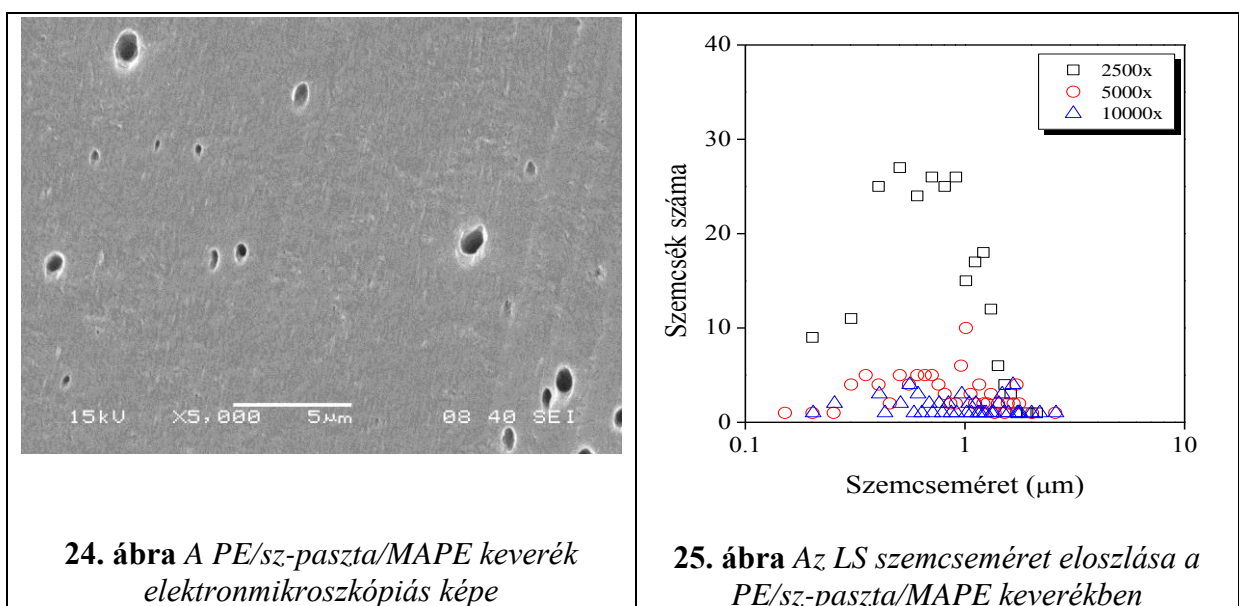
Jelölés	Nyomaték (Nm)	Hőmérséklet (°C)
PE/LS	27,7	199,0
PE/MAPE/LS	26,7	198,1
PE/MAPE/sz-paszta	27,1	198,8
PE/sz-paszta/MAPE	27,5	198,1
PE/MAPE/n-paszta	27,7	195,7
PE/n-paszta/MAPE	28,1	197,6

A belső keverő által regisztrált nyomaték és hőmérséklet adatokból látható, hogy a frikció jelentős mértékben tovább melegítette a mintákat a beállított 180 °C-ról. A vizes pasztát tartalmazó minták (n-paszta) esetén a hőmérséklet kisebb volt a többi mintához képest, ami valószínűleg a víz endoterm párolgásának köszönhető. A hőmérsékletváltozások mellett más jelentős különbségeket nem tapasztaltunk az egyes minták esetén.

A keverékekben megtalálható lignoszulfonát szemcsék méretét és szemcseméret-eloszlását elektronmikroszkóp segítségével határoztuk meg. A PE/LS keverék elektronmikroszkópiás képét a 22. ábrán, míg a szemcseméret-eloszlást a 23. ábrán láthatjuk. Megállapítható, hogy nagy lignoszulfonát szemcsék maradtak a mesterkeverékben. Az átlagos szemcseméret $>7 \mu\text{m}$.



MAPE adagolása a PE/LS keverékhez nem csökkentette a lignoszulfonát szemcsék méretét. A lágyított paszta alkalmazása során a lignoszulfonát szemcsemérete lényegesen lecsökkent. Ezt láthatjuk a PE/sz-paszta/MAPE keverék esetén a 24. és 25. ábrán.

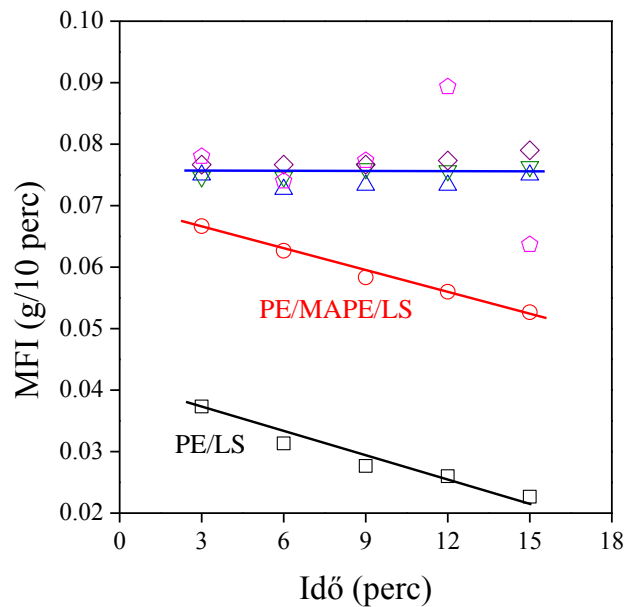


Az egyes lignoszulfonát tartalmú keverékek átlagos szemcseméretét a 15. táblázatban láthatjuk. Megállapítható, hogy a lignoszulfonát előzetes homogenizálása lágyítószerekkel a szemcsék méretének egy nagyságrendű csökkenését eredményezte a mesterkeverékben. A pasztával készült mesterkeverékekben a lignoszulfonát átlagos szemcsemérete nem különbözik jelentősen, azonban az elmondható, hogy a MAPE beadagolása a pasztát megelőzően, és a lignoszulfonát kötött nedvességtartalma kissé csökkentette az átlagos szemcseméretet.

15. táblázat *A lignoszulfonát átlagos szemcseméret értékei a mesterkeverékekben*

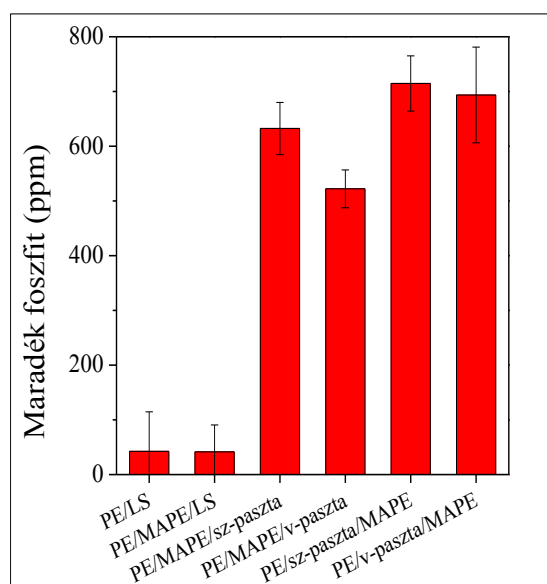
Jelölés	Átlagos szemcseméret (μm)		95 % konfidencia intervallum (μm)
	Érték	Szórás	
PE/LS	7,34	5,94	0,54
PE/MAPE/LS	7,82	6,89	0,64
PE/MAPE/sz-pasztá	0,69	0,41	0,03
PE/sz-pasztá/MAPE	0,87	0,42	0,04
PE/MAPE/v-pasztá	0,59	0,32	0,02
PE/v-pasztá/MAPE	0,67	0,34	0,02

Az MFI értékeket a 26. ábra mutatja a mérési idő függvényében. Jól látható, hogy a lignoszulfonáttal közvetlenül kevert mesterkeverékekben jelentős volt az MFI csökkenés a belső keverős homogenizálás után, valamint a mérés során is. A polietilén por értékéhez (0,51 g/10 perc) viszonyítva a legnagyobb MFI csökkenés a PE/LS keverék esetén történt, amikor az LS-t közvetlenül kapcsolóanyag nélkül adtuk a keverékhez. MAPE kapcsolóanyag használata esetén (PE/MAPE/LS keverék) kisebb volt az MFI csökkenés a homogenizálás után, de a mérés során hasonlóan csökkent az MFI, mint a PE/LS mintánál. A pasztával készített mesterkeverékek folyásindexe kevésbé csökkent homogenizálás hatására és nem változott a mérés során. A vizes és száraz pasztát tartalmazó minták MFI értékei között nincs érdemi különbség, és a komponensek beadagolási sorrendje a gyúrókamrába sem befolyásolta a mesterkeverékek MFI értékét.



26. ábra A mesterkeverékek MFI értékei a mérési idő függvényében. A nem jelölt szimbólumok a pasztával készült mesterkeverékeken mért értékek.

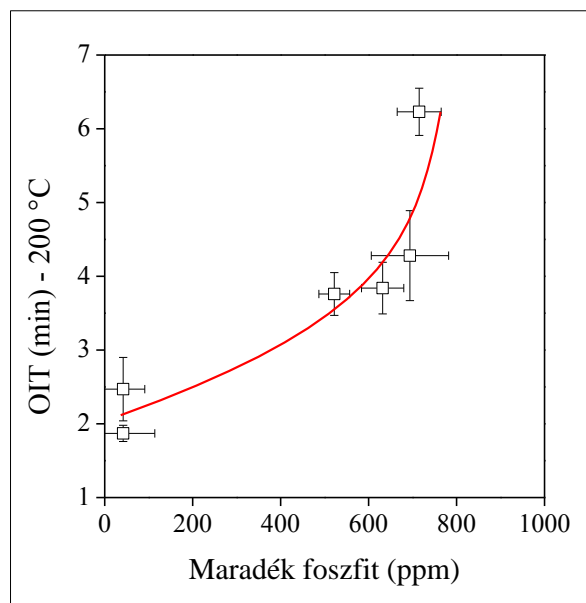
Az MFI értékek jelentős csökkenése a homogenizálás után arra utal, hogy a foszfit feldolgozási stabilizátor gyúrás során elfogyott a PE/LS és a PE/MAPE/LS mesterkeverékekben. Ezt megerősítik a mesterkeverékekből préselt fóliák FT-IR spektrumából meghatározott maradék foszfit értékek. A 27. ábra jól mutatja, hogy a pasztával készített mesterkeverékekben >500 ppm foszfit maradt gyúrás után, míg a PE/LS és PE/MAPE/LS mintákban gyakorlatilag elfogyott a homogenizálás során.



27. ábra A mesterkeverékek foszfit tartalma belső keverőben való homogenizálást követően

A pasztában előzetesen homogenizált lignoszulfonát hozzájárult a polimer stabilizálásához, ezért a foszfit stabilizátor fogyásának mértéke lényegesen csökkent a feldolgozás során. A foszfit stabilizátor fogyását a komponensek beadagolás sorrendje, és a lignoszulfonát nedvességtartalma is befolyásolta. Feldolgozás során a mesterkeverékben a foszfit tartalom akkor csökkent a legkevésbé, amikor a PE-hez először a lignoszulfonátos pasztát, majd a MAPE-t adtuk. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a lignoszulfonát stabilizáló hatása már a komponensek beadagolása során érvényesült. A száraz LS-hez képest a légnedves LS alkalmazása némi csökkenést eredményezett a mesterkeverék maradék foszfit tartalmában, de a különbség a mérés hibahatárán belül maradt, ha a pasztát előbb kevertük a polietilénhez, mint a MAPE-t.

A jelen kutatás eredményei alátámasztják a korábbi kísérleteket, amelyek azt mutatták, hogy a polietilén magas hőmérsékletű termooxidatív stabilitását nem csak a fenolos antioxidáns befolyásolja, hanem a maradék foszfor stabilizátor mennyisége is [66]. A 28. ábra jól szemlélteti, hogy az OIT nő a mesterkeverék maradék foszfit tartalmával.



28. ábra A mesterkeverékek OIT értékei a feldolgozás utáni maradék foszfit tartalom függvényében

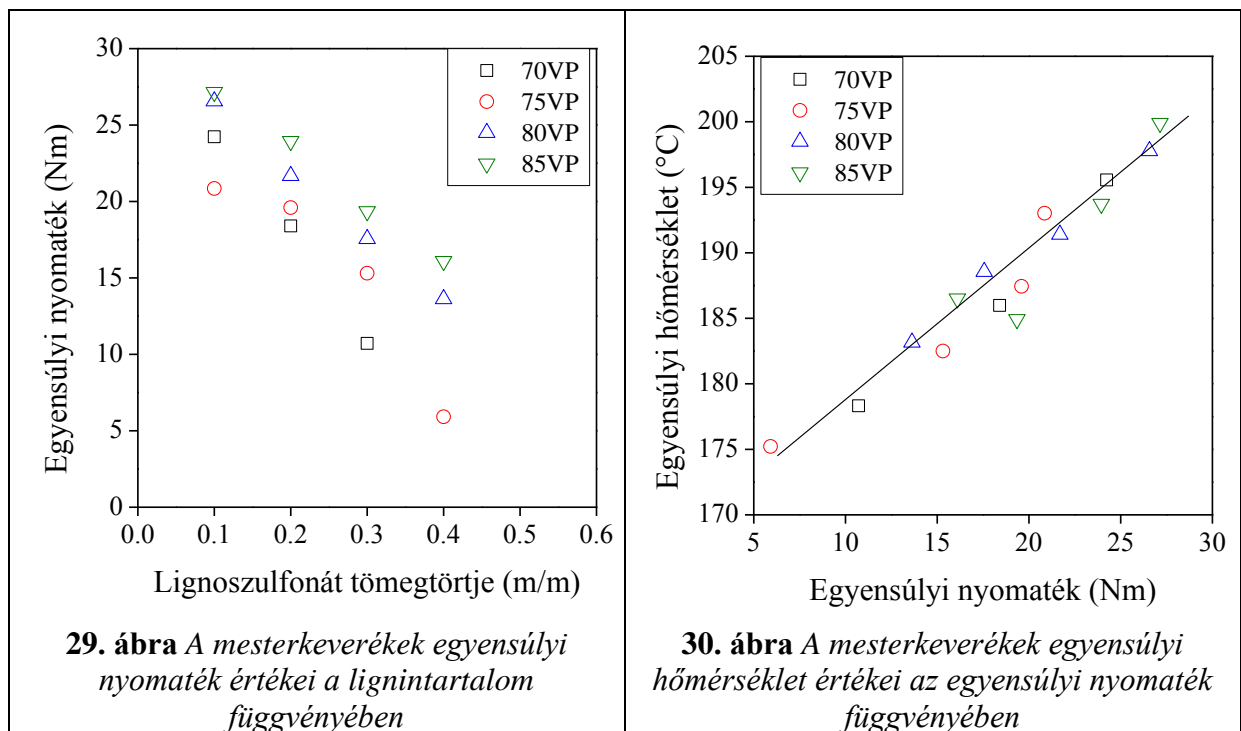
Összességében az eddigi eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a mesterkeverék készítéshez a lignoszulfonátot paszta formában kell alkalmaznunk. A pasztát tartalmazó keverékek MFI értékei számottevően nem függenek a beadagolás sorrendjétől, vagy a paszta nedvességtartalmától. Bár a paszta adagolása a PE/MAPE keverékhez növelte a lignoszulfonát eloszlásának homogenitását a polimer mátrixban, ugyanakkor a foszfor

stabilizátor fogyása is nőtt a feldolgozás alatt ahhoz viszonyítva, amikor a pasztát a polietilénhez kevertük és legutoljára kevertük hozzá a MAPE-t. A lignoszulfonát adszorbeált víztartalmának hatása hasonló volt: növelte a homogenitást, de kissé csökkentette a maradék foszfit mennyiségét.

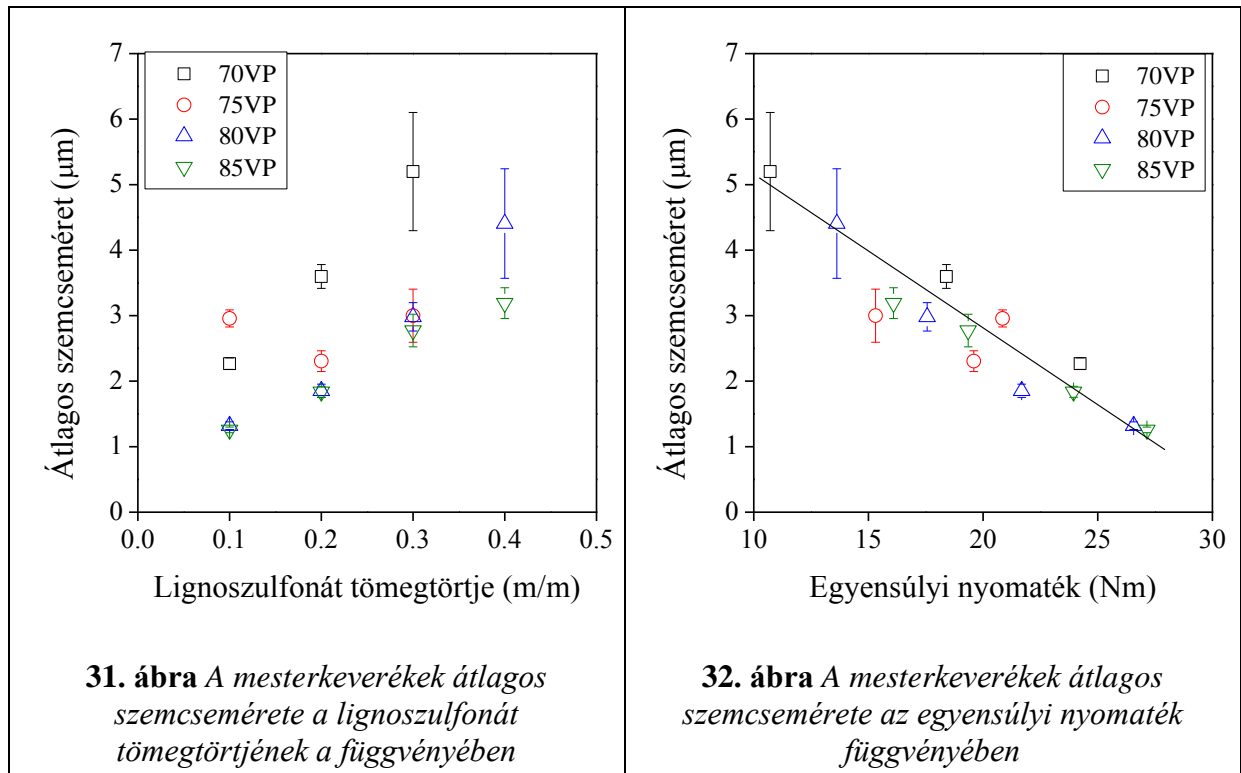
Harmadik előkísérlet

Ennek az előkísérletnek az volt a célja, hogy meghatározzuk az optimális lignoszulfonát koncentrációt a mesterkeverék készítéshez alkalmazott pasztában, illetve a mesterkeverékben. A kísérleteket 70-85 m/m% légnedves lignoszulfonátot tartalmazó pasztákkal és MAPE kapcsolóanyaggal végeztük. A mesterkeverék lignoszulfonát koncentrációját 10-40 m/m% tartományban változtattuk (6. táblázat).

A gyúrás során mért egyensúlyi nyomaték értékeket a 29. ábra szemlélteti a lignintartalom függvényében. A mesterkeverék lignoszulfonát tartalmának növelésével csökkent, míg a paszta lignintartalmának növelésével nőtt az egyensúlyi nyomaték és hőmérséklet. Ez az eredmény két okra vezethető vissza: a paszta lignoszulfonát tartalmának növelésével növekszik a rendszer átlagos viszkozitása, míg a mesterkeverék lignoszulfonát koncentrációjának növelésével nő a lágyító tartalom, ami csúsztató hatást fejt ki. A frikciónak köszönhetően szoros összefüggés áll fenn az egyensúlyi nyomaték és hőmérséklet között, ami a 30. ábrán látható.



A lignoszulfonát szemcsék mérete nő a mesterkeverékben a lignoszulfonát tartalom növekedésével (31. ábra), ugyanakkor azonos lignoszulfonát tartalom esetén a szemcseméret a nagyobb LS koncentrációjú pasztánál (85VP) kisebb, mint egy alacsonyabb koncentrációjú mintánál (70VP). A szemcseméret csökkenés elsősorban a nyírőerők növekedésének tulajdonítható, amit a 32. ábrán bemutatott összefüggés igazol.

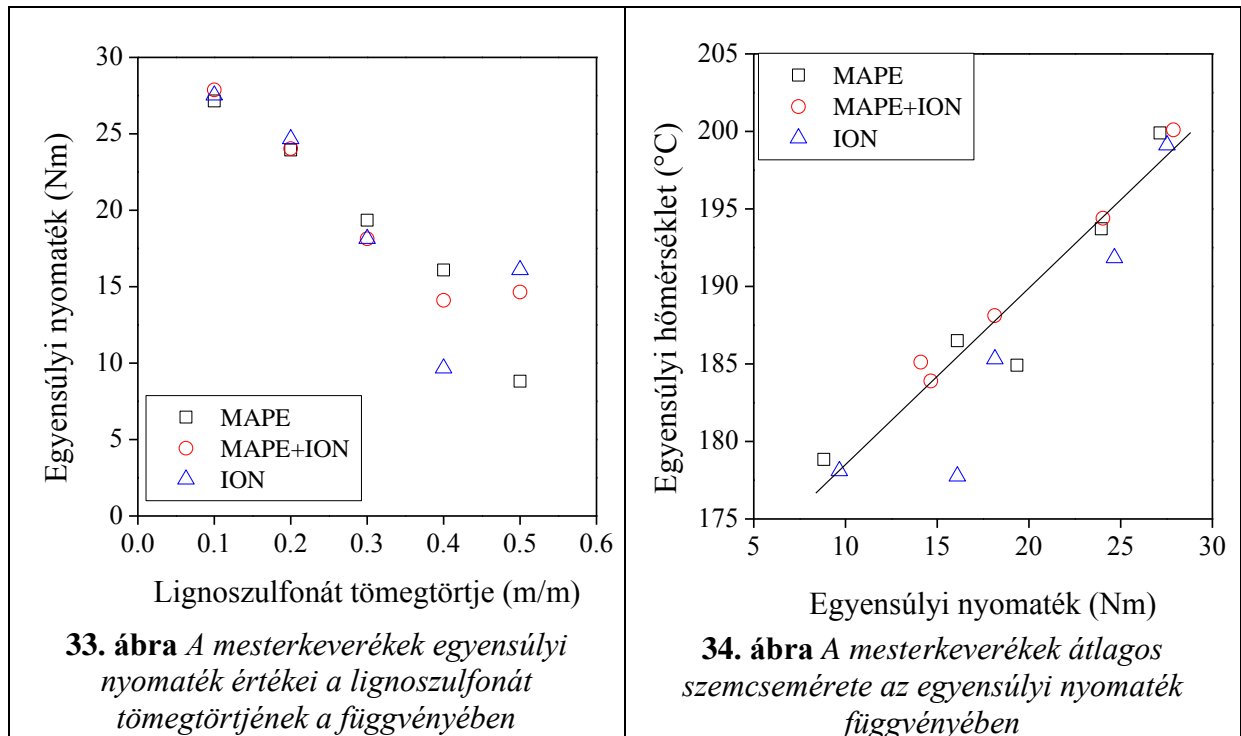


Az eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a lignoszulfonát szemcsemérete kisebb és eloszlása diszperzebb a mesterkeverékekben, ha nagyobb a koncentrációja a pasztában (80 és 85 m/m% LS tartalomnál), mint a kisebb koncentrációk esetén. Mivel a cél a lignoszulfonát/lágyítószer arány növelése, a további kísérletekhez a 85 m/m% LS tartalmú pasztát választottuk.

Mesterkeverék készítése különböző kapcsolóanyagokkal

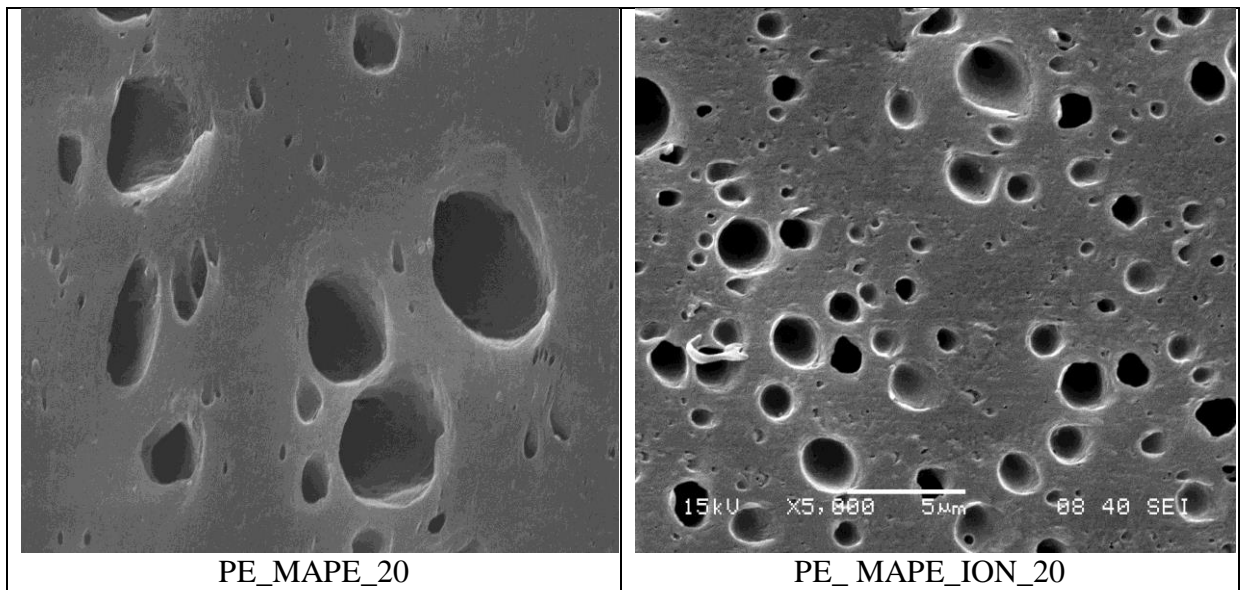
Az előkísérletek alapján levont következtetések alapján a mesterkeverék kísérleteket 85 m/m% (száraz lignoszulfonát tartalomra vonatkoztatva) légnedves lignoszulfonátot + 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 oldószer keverék összetételű paszta, valamint MAPE, ION és MAPE/ION 1/1 tömegarányú keverék kapcsolóanyagok felhasználásával folytattuk. A lignoszulfonát koncentrációt 10-50 m/m% koncentrációtartományban változtattuk (7. táblázat), a homogenizálást 180 °C-on végeztük gyúrókamrában.

A gyúrás során mért egyensúlyi nyomaték értékeit a lignoszulfonát tömegtörtjének függvényében a 33. ábrán láthatjuk. A nyomaték csökkent a lignoszulfonát mennyiségének növekedésével, amit az egyensúlyi hőmérséklet csökkenése kísért. A két jellemző változása összefügg, amint a 34. ábra szemlélteti.

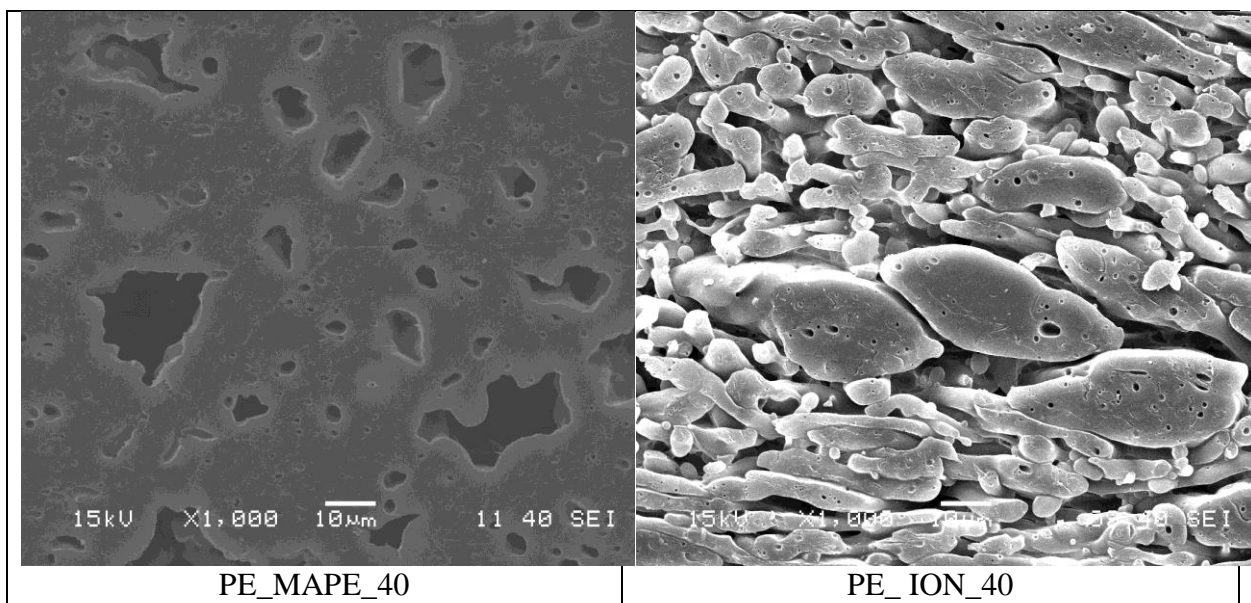


Az elektronmikroszkópiás képek azt mutatják, hogy a kapcsolóanyag típusa és mennyisége egyaránt befolyásolja a keverékek szerkezetét. Az alacsonyabb LS tartalmú mesterkeverékek szerkezetét egy homogén mátrixszal, és egy diszperz fázissal tudjuk leírni (35. ábra).

Az LS tartalmú paszta koncentrációjának növelésével nő az átlagos szemcseméret is. Nagyobb paszta tartalom esetén a mesterkeverék szerkezete sokkal komplexebbé vált (36. ábra). A különböző típusú kapcsolóanyagok eltérően befolyásolják a mátrixban lévő LS szemcsék méretét (35. ábra), és a mesterkeverék szerkezetét nagyobb paszta tartalomnál (36. ábra).



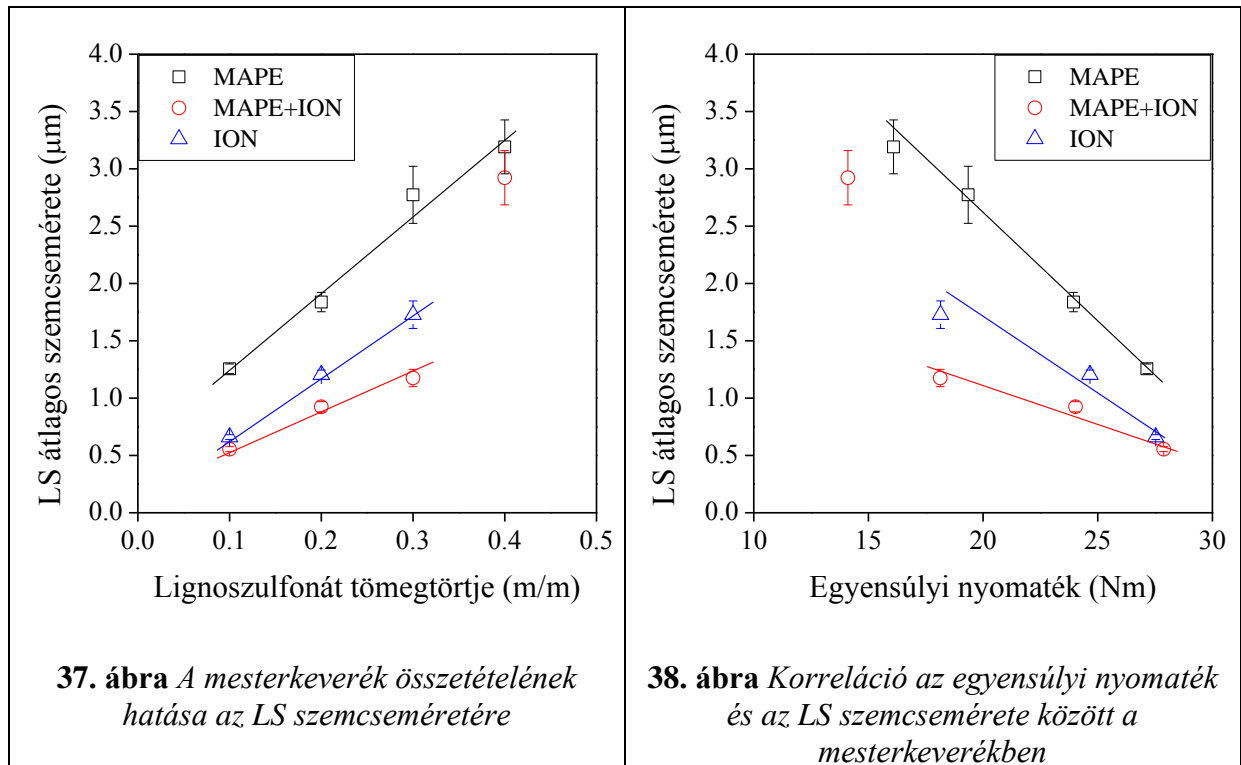
35. ábra 20 m/m% LS tartalmazó mesterkeverékek 5000x-es nagyítással mért elektronmikroszkópiás képei



36. ábra 40 m/m% LS tartalmazó mesterkeverékek 1000x-es nagyítással mért elektronmikroszkópiás képei

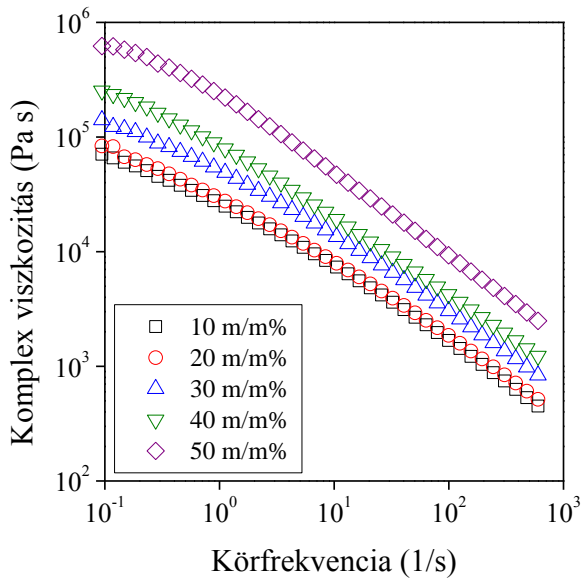
A lignoszulfonát átlagos szemcseméretének változását a tömegtörtjének a függvényében a 37. ábrán mutatom be a különböző kapcsolóanyagot tartalmazó mesterkeverékekre. Az LS tömegtörtjének növekedésével a diszpergált szemcsék mérete is növekedett, amely részben a nyíró erők csökkenésének köszönhető (38. ábra). Az LS tartalom mellett a kapcsolóanyagok típusa is nagymértékben befolyásolja a szemcsék méretét. MAPE kapcsolóanyaggal kaptuk a legnagyobb átlagos szemcseméretet, míg ionomer alkalmazásával közepesen nagy értékeket kaptunk. Két kapcsolóanyag együttes használatakor szinergikus hatást tapasztaltunk, ugyanis

a legkisebb szemcseméretet az 1/1 arányú MAPE/ION kapcsolóanyag keverék eredményezte. Ezen eredmények azt jelzik, hogy az LS homogenizálódása a mesterkeverékben részben a nyírőfeszültségtől, részben a komponensek között kialakuló kölcsönhatásoktól függ.

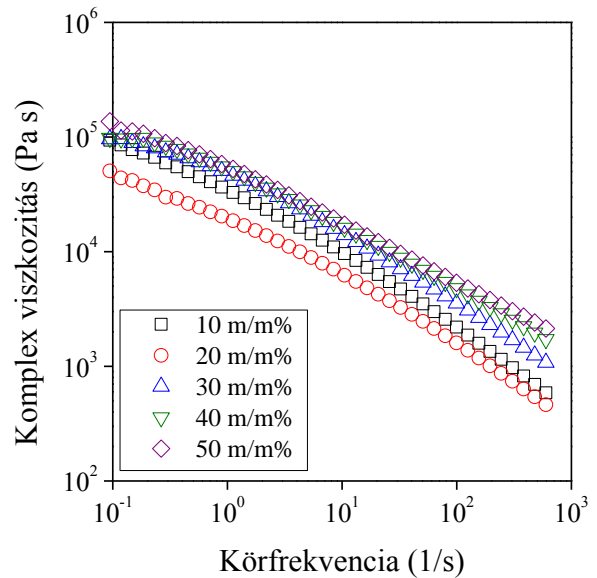


A kis nyírősebességeknél mért komplex viszkozitást és a viszkozitás frekvencia függését az LS tartalom és a kapcsolóanyag típusa egyaránt befolyásolta. A legnagyobb komplex viszkozitás értéket a MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó mesterkeverékeknél mértük (39. ábra), míg a legkisebbet az ionomer tartalmúaknál (40. ábra). Az LS tartalom növekedése a komplex viszkozitás növekedését eredményezte (41. ábra). Ez a hatás elsősorban a mesterkeverék heterogén fázisszerkezetének tulajdonítható. A diszperz fázis méretének növekedésének velejárója a viszkozitás növekedés (42. ábra).

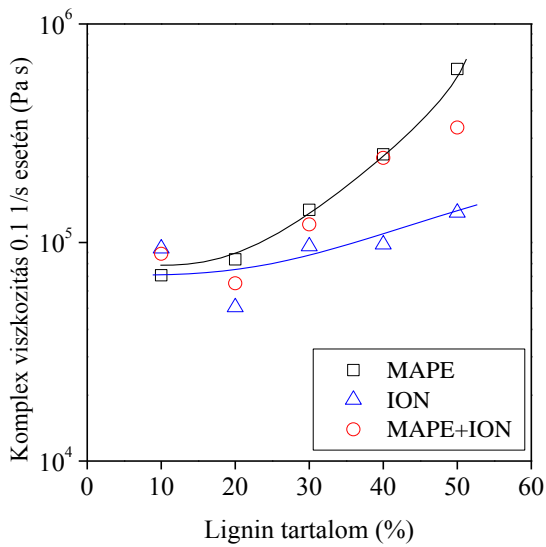
A komplex viszkozitás valódi (η') és képzetes (η'') összetevői közötti összefüggés (Cole-Cole diagram) bizonyítja, hogy a mesterkeverékek heterogenitása MAPE kapcsolóanyaggal (43. ábra) nagyobb, mint ionomerrel (44. ábra) és nő az LS tartalom növekedésével.



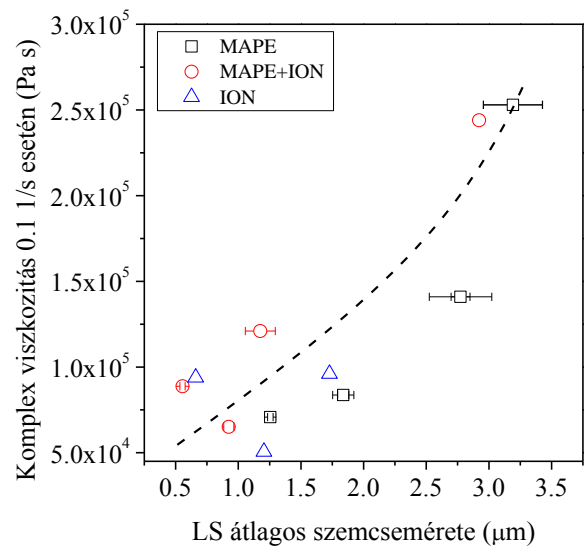
39. ábra *Eltérő LS tartalmú, MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó mesterkeverékek körfrekvencia függése*



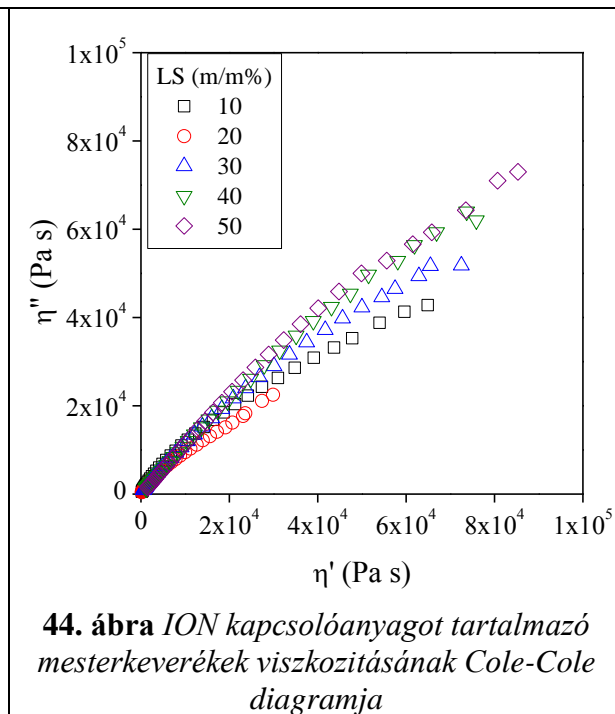
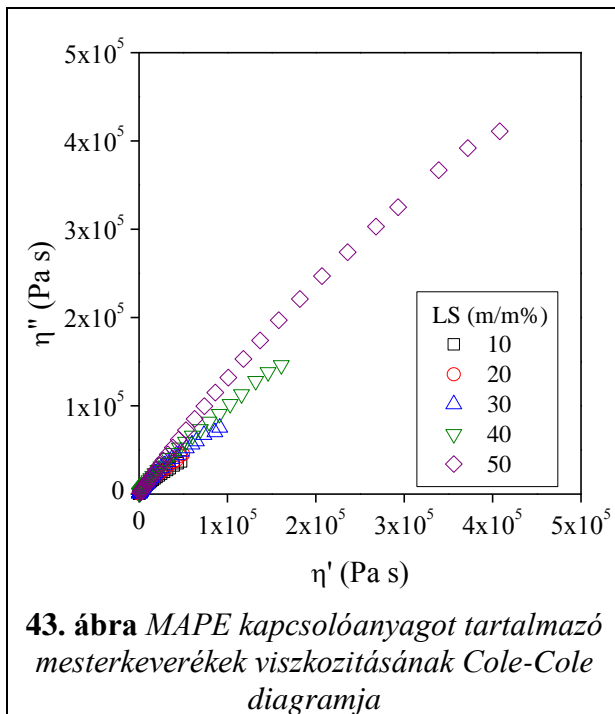
40. ábra *Eltérő LS tartalmú, ION kapcsolóanyagot tartalmazó mesterkeverékek körfrekvencia függése.*



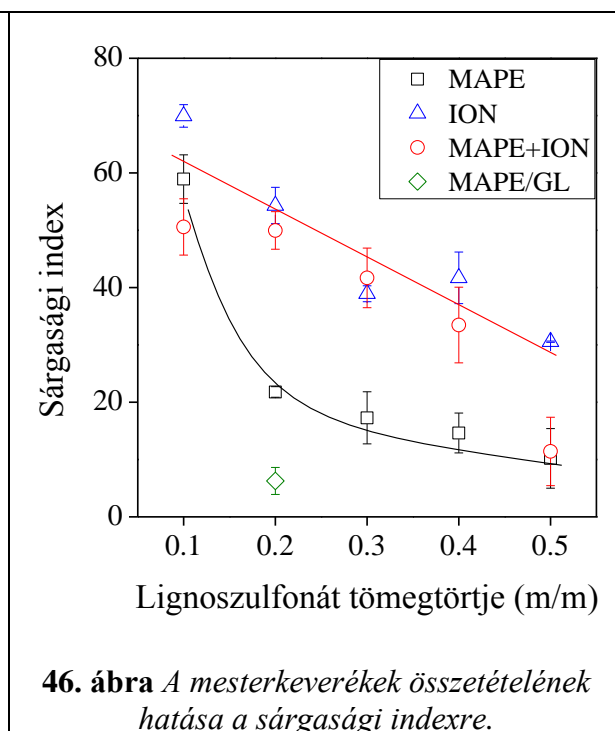
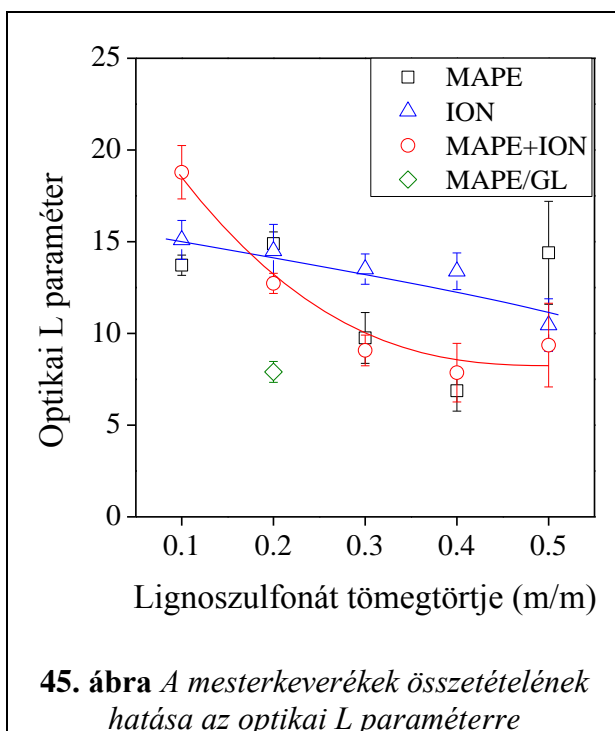
41. ábra *A kapcsolóanyag típusának és a lignin koncentrációjának hatása a mesterkeverékek alacsony frekvenciájú komplex viszkozitására*



42. ábra *Összefüggés az LS szemcsemérete, és a mesterkeverékek alacsony frekvenciás komplex viszkozitása között*

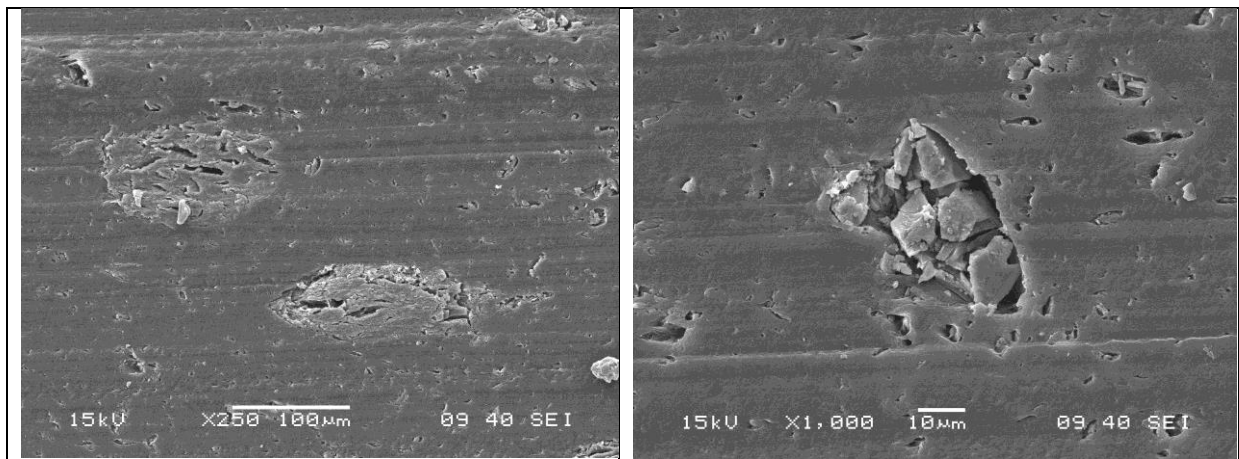


A mesterkeverékek optikai L paraméterét az LS tartalom függvényében a 45. ábrán láthatjuk. Az L paraméter alacsony értéke az LS sötét színének köszönhető. Ez az érték kissé csökken az LS tartalom növekedésével, ezért ezen jellemző nem ad információt a diszpergált LS fázis eloszlásáról. A sárgasági index (YI) minden mesterkeverék esetén nagy volt (46. ábra). A YI csökken az LS tartalom növekedésével, de a fázis homogenitására nem tudunk következtetni ezen értékek változásából.



Referenciaként vizsgáltunk egy gőzrobbantott lignin (GL) tartalmú mesterkeveréket is. Légnedves gőzrobbantott lignint tartalmazó pasztát készítettünk, amely a szárazanyag tartalomra vonatkoztatva 85 m/m% GL és 15 m/m% 1:4:1 tömegarányú EG/PEG-A/PEG-B oldószer keveréket tartalmazott, amit MAPE kapcsolóanyaggal társítottunk a mesterkeverékben. A mesterkeverék összetétele: 65 m/m% HDPE + 20m/m% GL (szárazanyagra számolva) + 11,4 m/m% MAPE volt (7. táblázat). A homogenizálást és a mintakészítést a lignoszulfonáttal stabilizált mesterkeverékekhez hasonló módon végeztük.

A SEM képeket azután készítettük, hogy a préselt lapokból kivágott mintákból dimetil-formamiddal kioldottuk a lignint. Ezen képek azt mutatták, hogy a GL-el készített mesterkeverékek szerkezete nagyon heterogén (47. ábra).

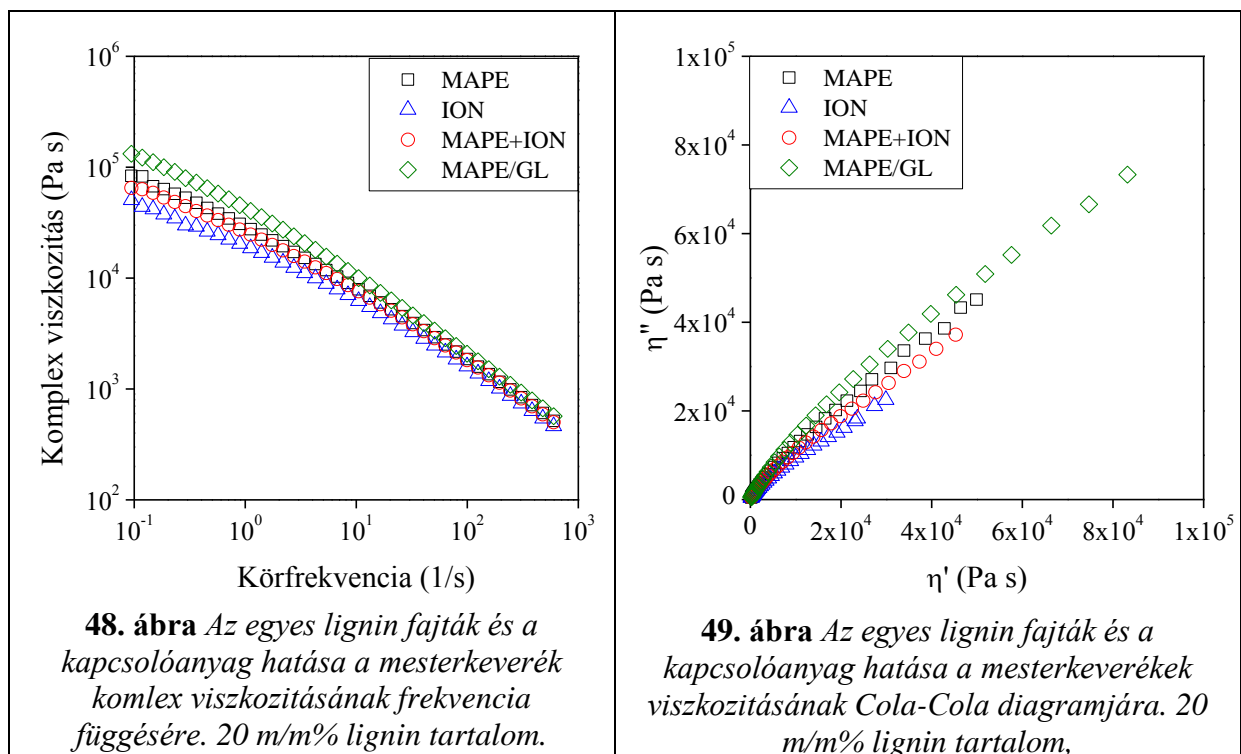


47. ábra 20 m/m% GL-el és MAPE kapcsolóanyaggal készített mesterkeverék elektronmikroszkópiás képe különböző nagyításokkal

A lignin és a kapcsolóanyag típusának hatása a komplex viszkozításra a 48. ábrán látható a 20 m/m% LS-ot és GL-t tartalmazó mesterkeverékek esetén. A GL-t tartalmazó mesterkeverék komplex viszkozitása nagyobb volt, mint az LS-el készült mintáké, különösen a kis frekvenciáknál. Ez a nagyobb heterogenitásra vezethető vissza. A Cole-Cole diagram viszkozitási adatai is jól tükrözik, hogy a gőzrobbantott ligninnel készült mesterkeverék szerkezete lényegesen heterogénebb, mint a lignoszulfonáttal készült mesterkeveréké (49. ábra).

A 20 m/m% gőzrobbantott ligninnel készült mesterkeverék optikai L paraméterét korábban a 41. ábrán, míg a sárgasági indexét (YI) a 42. ábrán láthattuk. A GL-el készült

mesterkeverékek L paramétere és sárgasági indexi kisebb volt, mint a lignoszulfonáttal készült mesterkeverékeké.



Összefoglalás

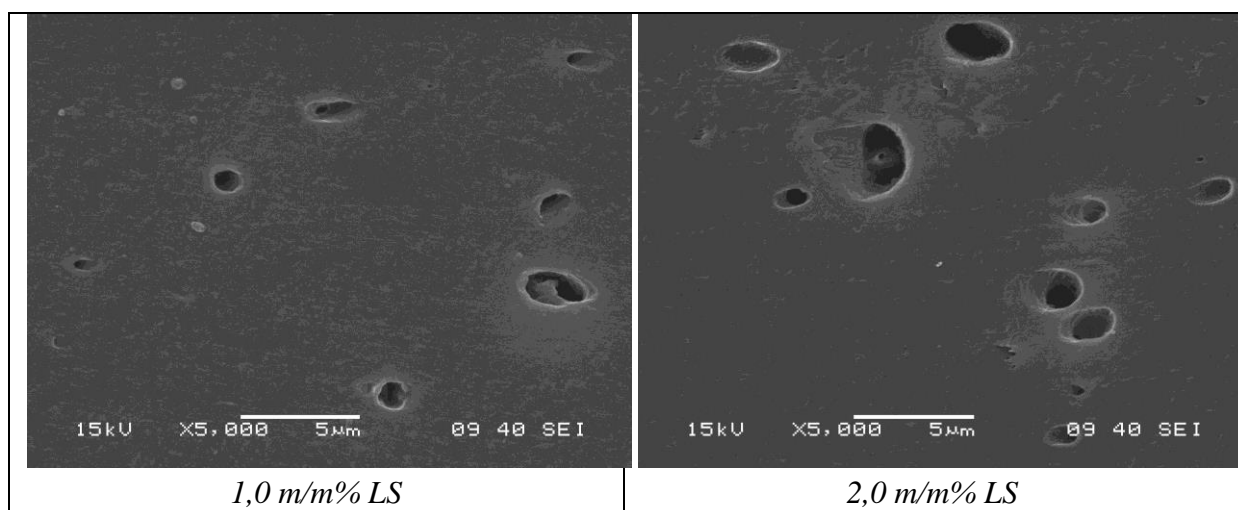
A PE + LS + MAPE összetételű mesterkeverékekkel végzett előkísérletek azt bizonyították, hogy stabilizáló hatás csak akkor érhető el, ha a lignoszulfonátot a mesterkeverék készítését megelőzően diszpergáljuk lágyítókkal. A pasztával készült mesterkeverékek tulajdonságait több tényező befolyásolja: a lignin fajtája (LS vagy GL), a paszta és a mesterkeverék paszta LS tartalma, a víz jelenléte a ligninben, valamint a kapcsolóanyag típusa. A feldolgozási paraméterek és a reológiai tulajdonságok változnak az LS szemcseméretével, amelyre hatással van a kapcsolóanyag típusa. MAPE alkalmazásával nagyobb szemcseméretet értünk el, mint az ionomer, vagy MAPE + ionomer kapcsolóanyagokkal. Az LS mennyiségének növelése a mesterkeverékben növelte a szemcseméretet és a heterogenitást. Az eredmények alapján a 20 m/m% LS-t tartalmazó mesterkeverékeket választottuk a kompaundálási kísérletekhez.

A gőzrobbantott ligninnel 20 m/m% GL tartalomú és MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó mesterkeveréket készítettünk. Megállapítottuk, hogy a gőzrobbantott ligninnel lényegesen heterogénebb szerkezet alakul ki, mint a lignoszulfonáttal.

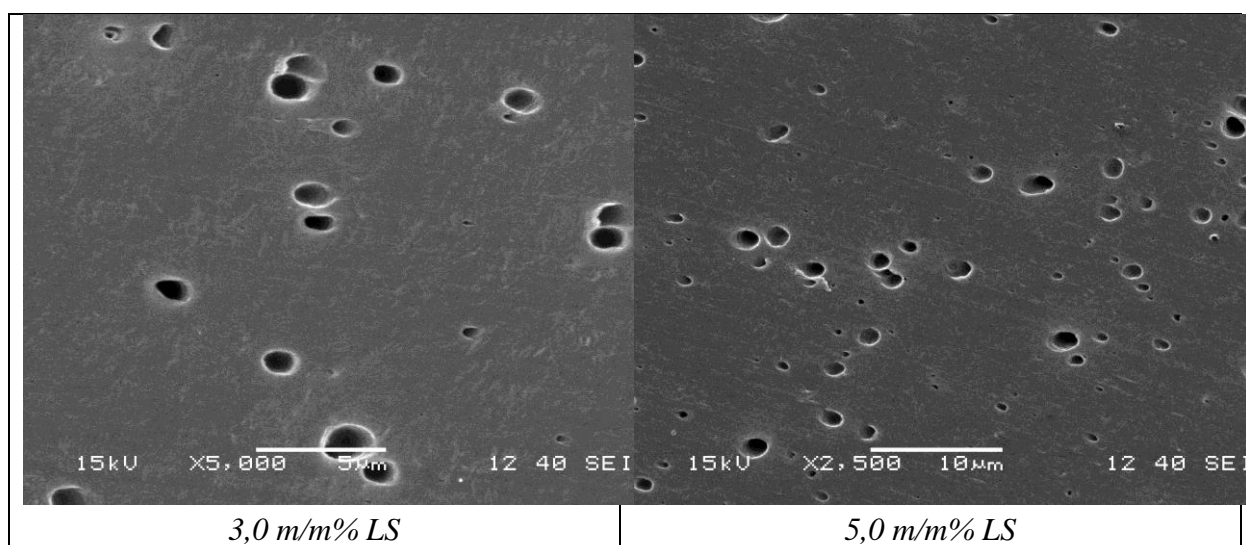
4.4.3. Kompaundok készítése

Az előző fejezetben leírt kísérletek eredményei alapján 20 m/m% lignint tartalmazó mesterkeverékeket választottunk, majd készítettünk a kompaundálási kísérletekhez. A mesterkeverékek összetételét a 8. táblázat tartalmazza. Vizsgáltuk a lignin és a kapcsoló anyag típusának hatását az extrúzióval előállított kompaundok jellemzőire. A kompaundok lignin tartalmát 0,1 és 10 m/m% között változtattuk.

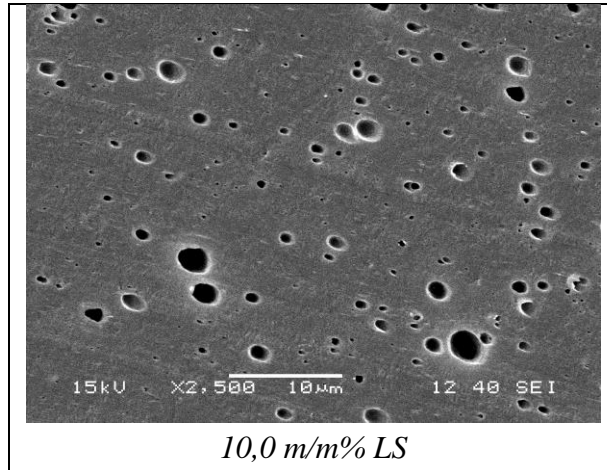
Az eltérő kapcsolóanyag tartalmú, és az 1, 2, 3, 5 és 10,0 m/m% LS-ot tartalmazó kompaundok elektronmikroszkópiás képei az 50-58. ábrákon, míg az átlagos szemcseméreték a lignoszulfonát tartalom függvényében az 59. ábrán láthatók.



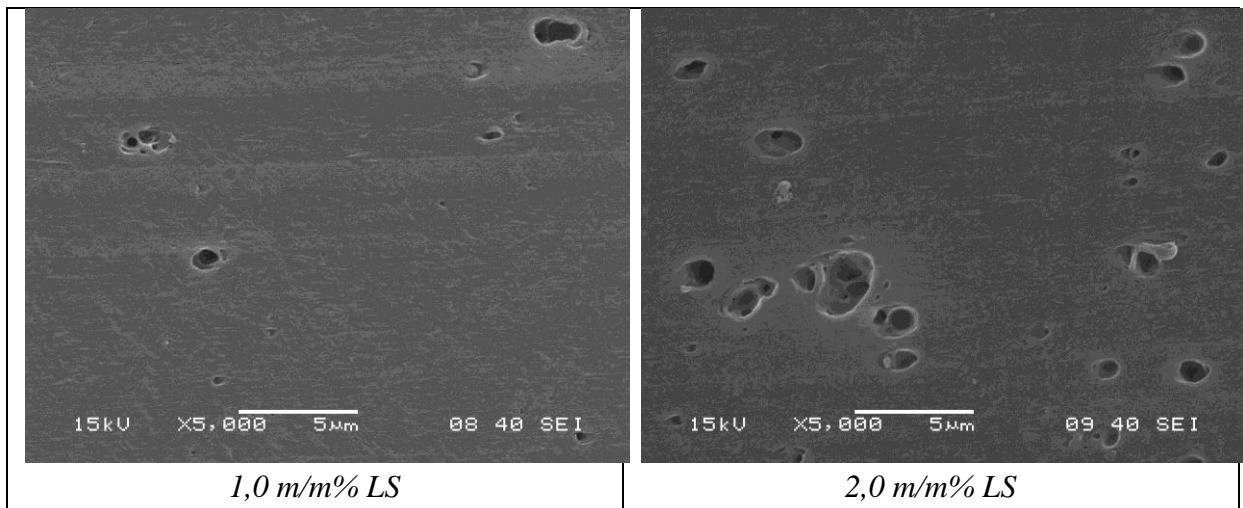
50. ábra Az 1 és 2 m/m % LS-t és MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



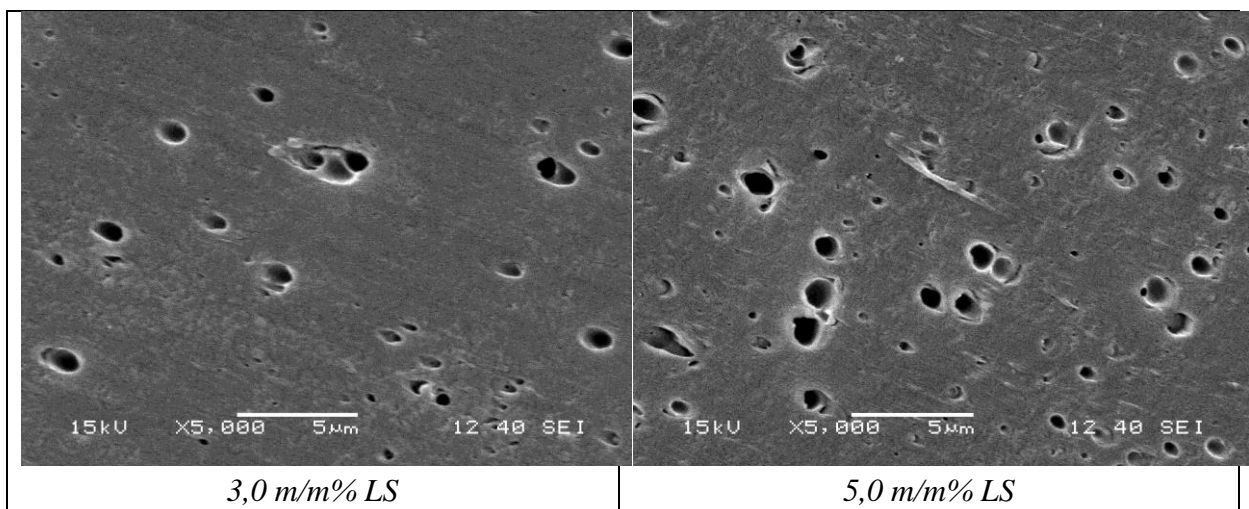
51. ábra A 3 és 5 m/m % LS-t és MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



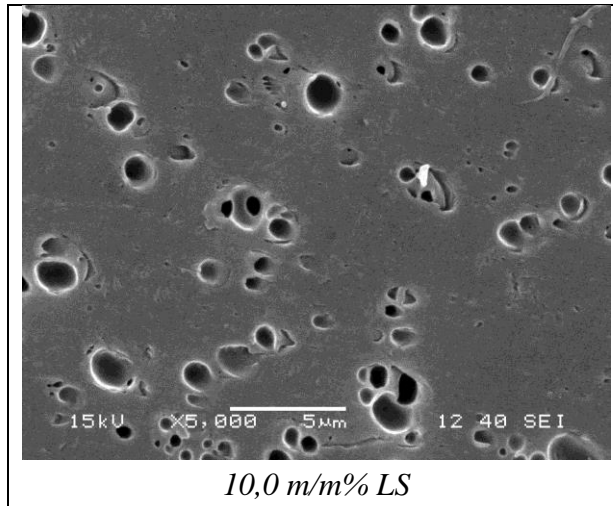
52. ábra A 10 m/m % LS-t és MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaund elektronmikroszkópiás képe



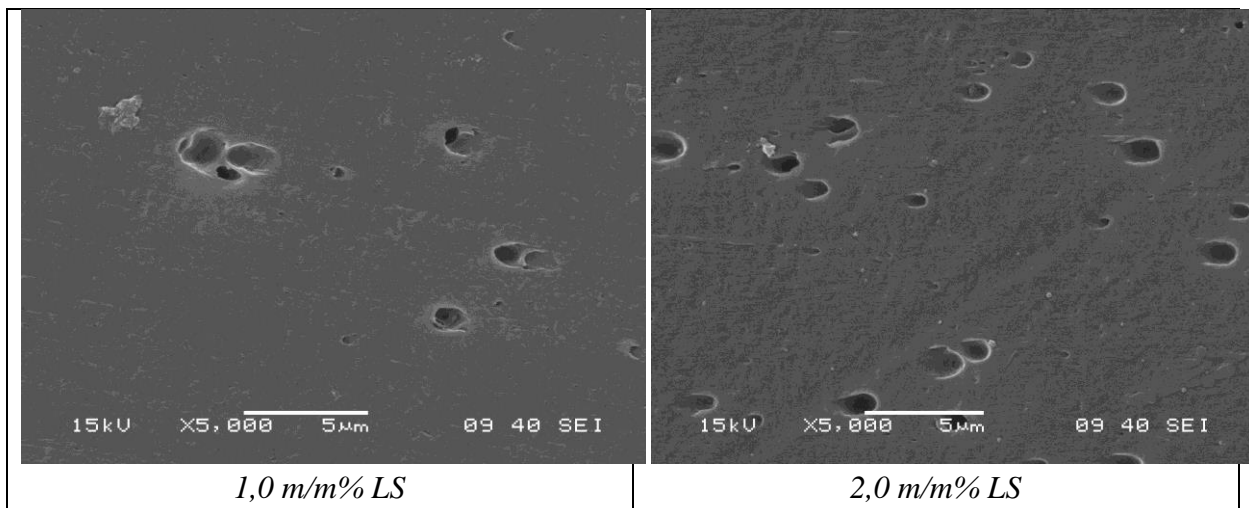
53. ábra Az 1 és 2 m/m% LS-t és ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



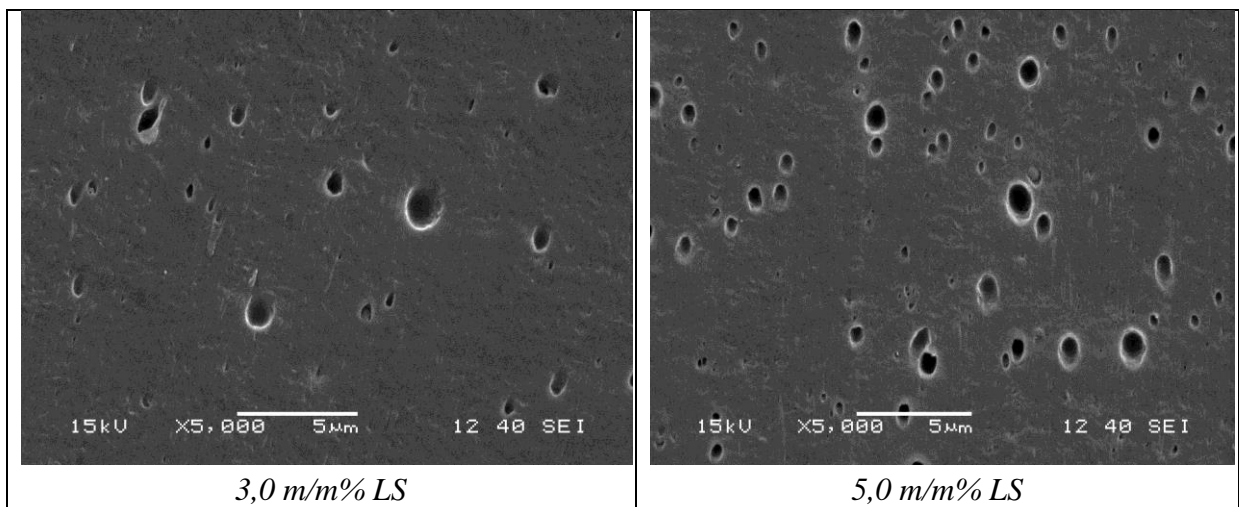
54. ábra A 3 és 5 m/m% LS-t és ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



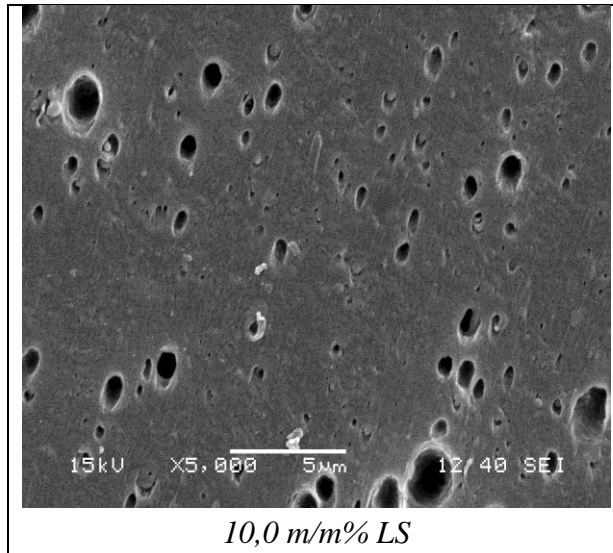
55. ábra A 10 m/m% LS-t és ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaund elektronmikroszkópiás képe



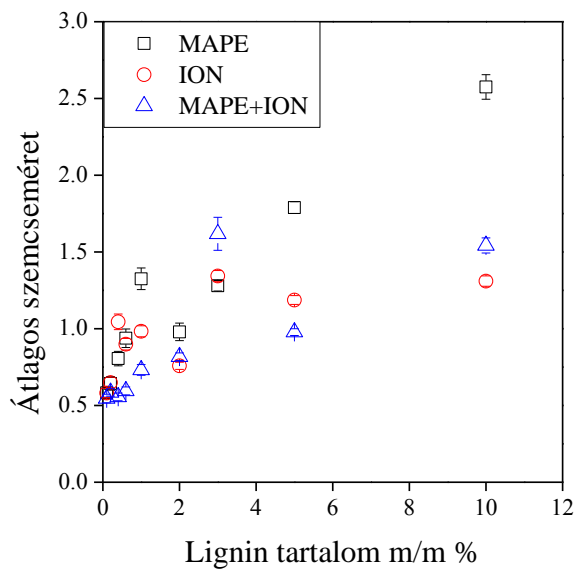
56. ábra Az 1 és 2 m/m % LS-t és MAPE + ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



57. ábra A 3 és 5 m/m % LS-t és MAPE + ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei



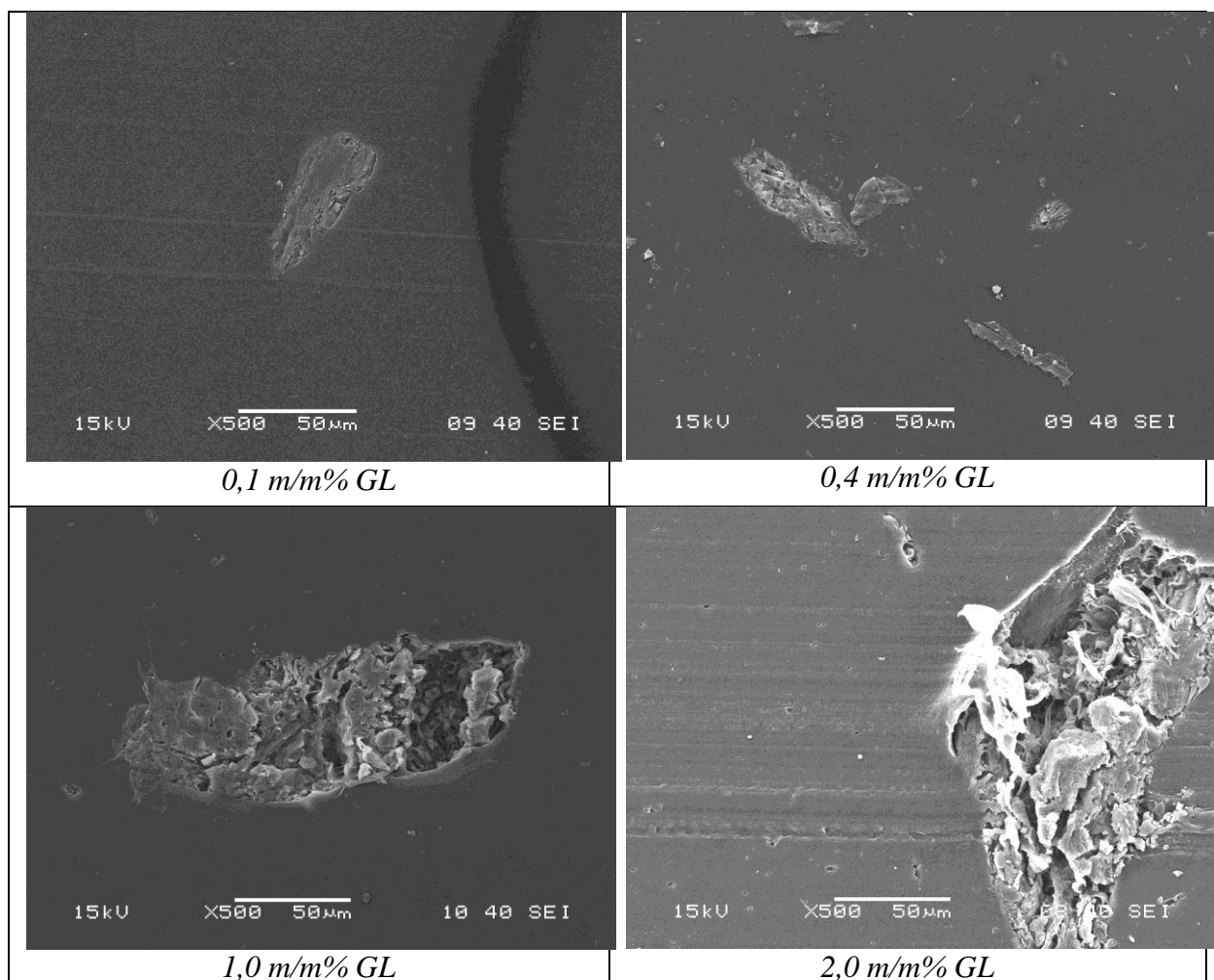
58. ábra A 10 m/m% LS-t és MAPE + ionomer kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaund elektronmikroszkópiás képe



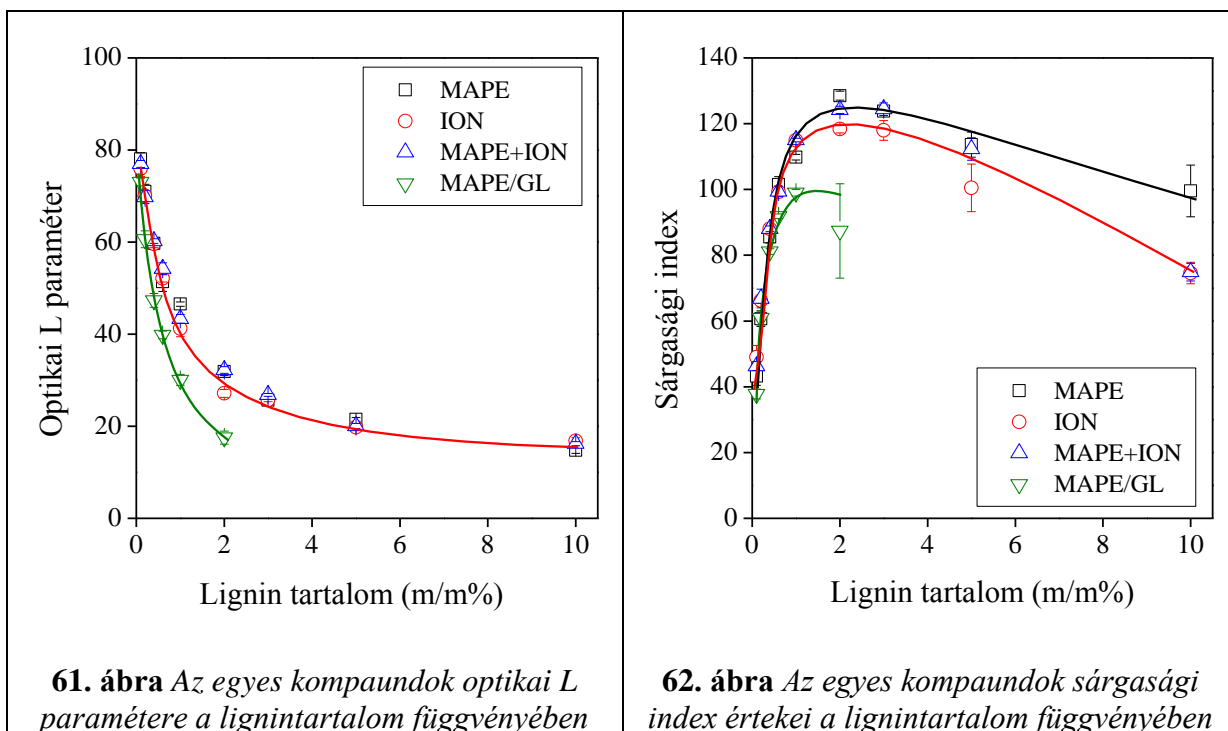
59. ábra Az LS átlagos szemcsemérete a kompaundokban

Az eredmények azt mutatják, hogy a lignintartalommal növekvő tendenciát mutat az átlagos szemcseméret. Az átlagos szemcseméret a MAPE minta esetén volt a legnagyobb, a legkisebb pedig a MAPE+ION mintákhoz rendelhető. A lignoszulfonát diszperzitása a kisebb LS-ot tartalmazó kompaundok esetén jobb volt, mint a 3, 5, 10 m/m% LS-t tartalmazó minták esetén.

A gőzrobbantott ligninnel készült kompaundok elektronmikroszkópiás képei az 60. ábrán láthatók. Ezen kompaundok heterogén szerkezettel rendelkeznek, nagy szemcsékkel a mátrixban, még alacsony koncentráció esetén is. Ez a heterogenitás, még szabad szemmel is látható. A GL-t nem tudtuk teljesen kioldani a PE mátrixból dimetil-formamid segítségével, mivel a nagyon nagy molekulatömegű és/vagy térhálós szerkezet nem oldódik egyetlen oldószerben sem. Az elektronmikroszkópiás képeken a zárványokban látható aggregátumok ennek az oldhatatlan résznek tulajdoníthatók. A polimerben oldódó GL frakció elszínezi a PE-t, még jobban, mint az LS (61. ábra), míg az oldhatatlan nagy szemcsék világos színűek és csökkentik a sárgasági indexet az LS-t tartalmazó kompaundokhoz viszonyítva (62. ábra).



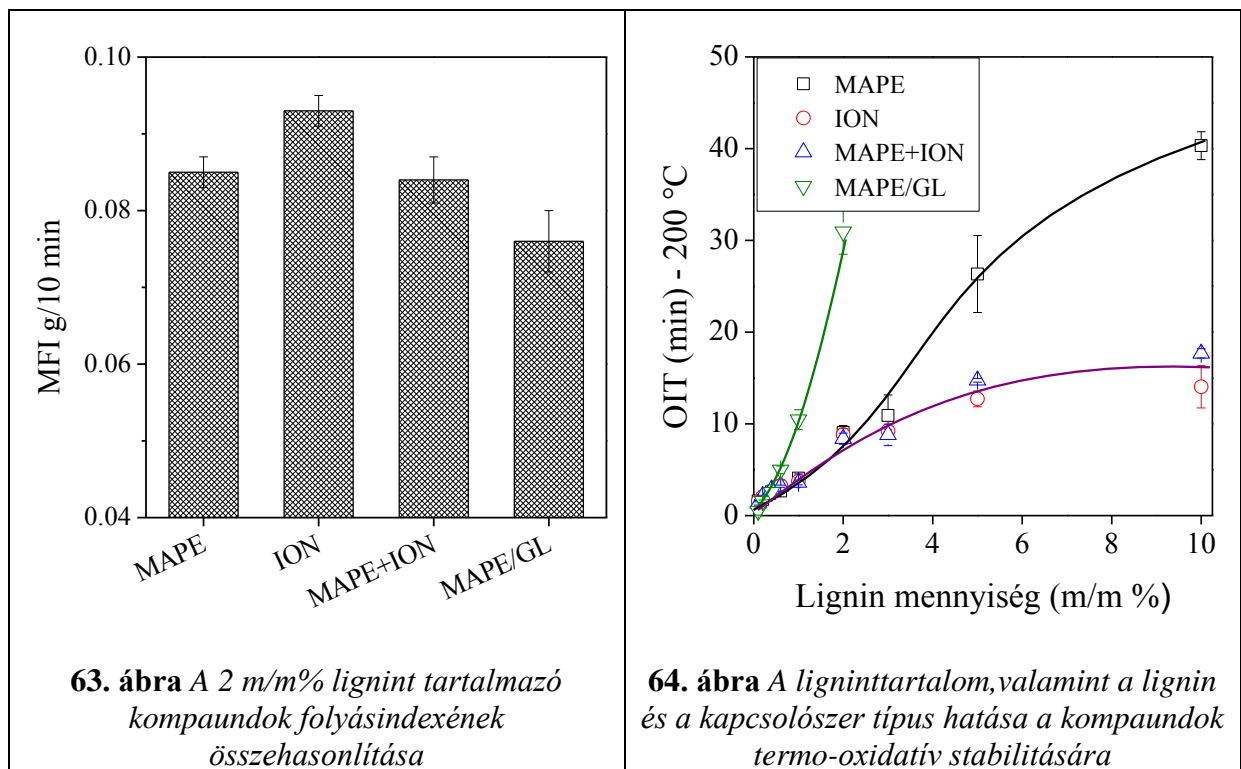
60. ábra Gőzrobbantott lignin és MAPE kapcsolóanyagot tartalmazó PE kompaundok elektronmikroszkópiás képei 500x-es nagyítással



Az optikai L paraméter folyamatosan csökkent a kompaund lignin tartalmának növekedésével, de 2 m/m% lignintartalom felett a változás mértéke lelassult (61. ábra). A sárgasági index értékek maximumot adnak 2 m/m% lignoszulfonát koncentrációnál, e fölött kissé csökkennek (62. ábra). A MAPE kapcsolóanyaggal készült kompaundok YI értékei 1 m/m% LS tartalom felett nagyobbak, mint az ION és ION+MAPE tartalmú kompaundoké.

A lignin feldolgozási stabilizáló hatását a 2 m/m% lignint tartalmazó kompaundok MFI mérésével vizsgáltuk és az 63. ábrán hasonlítjuk össze. Bár az értékek között nincs nagy eltérés, azért néhány különbség megállapítható. Az LS-al stabilizált kompaundok MFI értékei nagyobbak, mint a gőzrobbantott lignint tartalmazó polimeré. A lignoszulfonátot és ionomert tartalmazó kompaund folyásindexe volt a legnagyobb. Az legkisebb és legnagyobb szórással rendelkező MFI értékeket a GL-el stabilizált minták esetében mértük. Ebben az esetben az MFI fokozatosan csökkent 0,081-től 0,073 g/10 perc értékig a vizsgálat során az idő előrehaladtával. Ez utóbbi eredmény azt jelzi, hogy a gőzrobbantott ligninnel stabilizált mintában teljesen, vagy csaknem teljesen elfogyott a foszfit feldolgozási stabilizátor a kompaundálás során.

A 200 °C-on mért OIT értékek változása a lignintartalom függvényében az 64. ábrán látható. A különböző kapcsolóanyag tartalmú, lignoszulfonáttal stabilizált kompaundok OIT értékei 2 m/m% LS tartalomig hasonlóak. Nagyobb lignoszulfonát tartalmaknál a kapcsolóanyag típusa is befolyásolta az OIT-t. A MAPE tartalmú kompaundok OIT értékei nagyobb mértékben nőttek az LS tartalom növekedésével, mint az ION és ION+MAPE kapcsolóanyag tartalmú mintáké. A GL termikus oxidációval szembeni stabilizáló hatása lényegesen nagyobb volt, mint a lignoszulfonaté minden vizsgált koncentrációban. 2 m/m% GL tartalmazó minta OIT értéke 30 perc, míg az ugyanilyen összetételű lignoszulfonáttal stabilizált kompaundé csak 9 perc volt. Ez az eredmény a két lignin típus eltérő kémiai szerkezetével magyarázható. Bár a GL-t tartalmazó minták esetén kevesebb lignin oldódott a polimerben, mint a lignoszulfonátból, az oldódott rész termikus oxidációval szembeni stabilizáló hatása jobb volt a heterogén szerkezet ellenére.



Összefoglalva, a különböző kapcsolóanyagot és lignin típust tartalmazó kompaundok vizsgálati eredményeit megállapítható, hogy a lignoszulfonátot jobban el tudjuk diszpergálni a polimer mátrixban, mint a gőzrobbantott lignint. Azt is megállapítottuk, hogy a lignintartalommal növekvő tendenciát mutat az átlagos szemcseméret. A polimer termo-oxidatív stabilitását 2 m/m% lignin tartalom felett a kapcsolóanyag típusa is befolyásolja.

A GL-el stabilizált kompaundok heterogén szerkezettel rendelkeznek, nagy oldhatatlan szemcsékkel. A 2 m/m% lignint tartalmazó kompaundok MFI értékei nem különböznek jelentősen egymástól, bár a GL tartalmú minták mérése során tapasztalt fokozatos MFI csökkenés kisebb termikus stabilitást jelez. A ligninnel stabilizált minták OIT értéke nő a lignin tartalom növekedésével, Bár a gőzrobbantott ligninnel stabilizál kompaundok heterogén szerkezetűek, az OIT értékek nagyobbak voltak a lignoszulfonát tartalmú mintákhoz viszonyítva. Ez az eltérés az eltérő kémiai szerkezetnek tulajdonítható.

5. Összefoglalás

A polietilén (PE) stabilizálása elengedhetetlen ahhoz, hogy megakadályozzuk a polimer káros kémiai reakcióit (degradációját) feldolgozás és alkalmazás során. Stabilizátorként olyan antioxidánsok alkalmazhatók, amelyek a polimerből képződő reaktív (alkil, peroxi, oxí) gyökökkel reakcióba lépnek, vagy elbontják a degradáció kezdeti szakaszában képződő hidroperoxidot stabil vegyületté. A stabilizátorokkal szembeni követelmény, hogy kellő kémiai hatékonysággal rendelkezzenek, jól oldódjanak a polimerben, továbbá a belőlük képződő reakciótermékek ne vigyék tovább a degradációt és ne legyenek káros hatásúak. A gyakorlati életben legalább két stabilizátor kombinációját, egy hidrogén donor fenolos antioxidánst és egy peroxid bontó szerves foszforvegyületet alkalmaznak. Az utóbbi években kétségek merültek fel a szintetikus fenolos antioxidánsok átalakulási termékeinek az emberi egészségre gyakorolt hatásával kapcsolatban, ezért egyre szélesebb körben tanulmányozzák a természetes antioxidánsok alkalmazásának lehetőségeit a polimerek stabilizálására. A lignin egy természetes polifenol, a fa alkotórésze, a papírgyártás mellékterméke, ezért nagy mennyiségben, olcsón hozzáférhető. Különböző eljárással nyerik ki fából vagy egyéb mezőgazdasági nyersanyagból (pl.: szalma, kukoricaszár). A növényekben megtalálható lignin térhálós, keresztkötésekkel rendelkező molekula, amelyet nem lehet feloldani, vagy megömleszteni. Szerkezete és funkciós csoportjai nagymértékben függenek a kinyerési eljárástól. A szakirodalmi adatok és a Közös Laboratóriumban folytatott korábbi kutatások azt mutatták, hogy a lignin stabilizáló hatással rendelkezik polietilénben (PE), de szükséges a homogén eloszlátása a polimer mátrixban. Kutatásom célja eljárás kidolgozása volt a lignin megfelelő diszpergálására polietilénben ahhoz, hogy kellő stabilizáló hatékonyságot érjünk el.

A munka során különböző adalékanyagok felhasználásával tanulmányoztuk a lignin diszpergálhatóságát polietilénben. A kísérleteket egy lignoszulfonát típusal végeztük, összehasonlításként egy gőzrobbantott lignint is vizsgáltunk. A kutatás első szakaszában tanulmányoztuk a lignin diszpergálhatóságát etilén-glikolban (EG) és két polietilén-glikolban (PEG-A és PEG-B), illetve keverékeikben. A kísérleteket szárított és légnedves ligninnel is elvégeztük. Az eredmények azt mutatták, hogy a légnedves lignin jobban diszpergálható, mint a szárított. A megfelelő stabilizáló hatás eléréséhez olyan diszperzió (paszta) kidolgozása volt a cél, ami a lehető legnagyobb mennyiségben tartalmazza a lignoszulfonátot és a lehető legkevesebb mennyiségben az etilén-glikolt.

Az eredmények alapján 85 m/m% (szárazanyag tartalomra vonatkoztatva) légnedves lignoszulfonátot és 15 m/m% EG/PEG-A/PEG-B 1/4/1 tömegarányú oldószerkeveréket tartalmazó pasztát választottuk és készítettük el a további kísérletekhez. Összehasonlításként gőzrobbantott ligninnel is készítettünk egy ugyanilyen összetételű pasztát. A kutatás második fázisában mesterkeverékeket készítettünk kapcsolóanyagok felhasználásával néhány előkísérlet után. Az előkísérleteket maleinsav anhidriddel ojtott PE (MAPE) kapcsolóanyaggal végeztük. Tanulmányoztuk a lignoszulfonát nedvességtartalmának, a lignin direkt bekeverésének vagy előzetes diszpergálásának (paszta alkalmazásának), a paszta lignoszulfonát tartalmának, valamint a komponensek beadagolási sorrendjének hatását a mesterkeverék jellemzőire. Az előkísérletek azt bizonyították, hogy a lignin megfelelő homogenizálásához elengedhetetlen előzetes diszpergálása a mesterkeverék készítése előtt. Különböző összetételű, PE-alapú mesterkeverékeket gyártottunk a kiválasztott összetételű paszta, valamint MAPE, cink-ionomer (ION) és egy-egy arányú keverékük, mint kapcsolóanyagok felhasználásával. A mesterkeverék lignin tartalmát 10-50 m/m% arányban változtattuk. Megállapítottuk, hogy a mesterkeverék fázisszerkezetét és jellemzőit a lignintartalom, továbbá a lignin és a kapcsolóanyag típusa is befolyásolja. A lignoszulfonát tartalmú mesterkeverékek lényegesen homogénebbek, mint a gőzrobbantott ligninen készítették. A kísérleti eredmények alapján 20 m/m% lignin és különböző kapcsolóanyag tartalmú mesterkeverékeket választottunk a további munkához. A kutatás harmadik szakaszában a kiválasztott mesterkeverékekkel 0,1 – 10,0 m/m% lignin tartalmú polietilén mintákat (kompaundokat) gyártottunk extrúziós eljárással. A PE feldolgozási stabilitásának biztosításához foszfit típusú szekunder antioxidánst is alkalmaztunk. A kompaundok jellemzése alapján megállapítottuk, hogy a polimer termo-oxidatív stabilitását 2 m/m% lignin tartalom felett a kapcsolóanyag típusa is befolyásolja. Bár a gőzrobbantott lignin lényegesen kevésbé homogenizálható, mint a lignoszulfonát, a termo-oxidatív stabilizáló hatékonysága jobb. Ez az eltérés a két lignin típus eltérő kémiai szerkezetével magyarázható.

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a témavezetőmnek, Dr. Földes Enikőnek és konzulensemnek, Kun Dávidnak a rám áldozott időt, támogatást és a sok hasznos tanácsot, mellyel segítettek az elmúlt idők közös munkája során. Hálás vagyok a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumában dolgozó összes embernek az ötletekért, segítségért és biztatásért, amit a munkám során kaptam tőlük. Szeretném továbbá megköszönni Szabó Gábor és Bozsódi Brúnó áldozatos munkáját a szemcseméreték meghatározása során. Köszönöm továbbá a családomnak és barátaimnak a támogatást, ami nélkül ez a dolgozat nem születhetett volna meg. Külön köszönöm páromnak a türelmét és segítőkészségét, amivel hozzájárult a dolgozat elkészültéhez.

Irodalomjegyzék

1. Brocca D., Arvin E., Mosbæk H., Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water Research* 2002;36:3675-80.
2. Tátraaljai D., Kirschweng B., Kovács J., Földes E., Pukánszky B., Processing Stabilization of PE with a Natural Antioxidant, Curcumin, *European Polymer Journal* 2013;49(6):1196-203.
3. 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* 2015;118:17-23.
4. Tátraaljai D., Földes E., Pukánszky B., Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant, *Polymer Degradation and Stability* 2014;102:41-8.
5. Frank Attila: Lignin kémiai módosítása és feldolgozási stabilizáló hatásának vizsgálata polietilénben, Szakdolgozat, BME FKAT MGL, Budapest, 2011.
6. Erdős Balázs: Polietilén feldolgozási stabilizálása lignoszulfonátok alkalmazásával, Szakdolgozat, BME FKAT MGL, Budapest, 2013.
7. Holmström A., Sörvik E., Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content: I, Changes in molecular weight distribution, *Journal of Chromatography* 1970;53:95–108.
8. Holmström A., Sörvik E., 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%, *Journal of Applied Polymer Science* 1974;18:761-78.
9. Kuroki T., Sawaguchi T., Niikuni S., Ikemura T., Mechanism for long-chain branching in the thermal degradation of linear high-density polyethylene, *Macromolecules* 1982;15:1460-4.
10. Holström A., Sörvik E., Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content, III, Structural changes occurring in low- density polyethylene at oxygen contents below 1.2%, *Journal of Applied Polymer Science* 1974;18:779-804.

11. Holström A., Sörvik E., Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content, III, Structural changes occurring in low-density polyethylene at oxygen contents below 1,2%, *Journal of Applied Polymer Science* 1974;18:3153-78.
12. Holmström A., Sörvik E., Thermal degradation of polyethylene in a nitrogen atmosphere of low oxygen content, IV, Structural changes occurring in different types of high-density polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 1976;57:33-53.
13. Grassie N., *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, London: Butterworths Scientific Publications, 1956;68.
14. Bailey W. J., Liotta C. L., *Polymers*, VII, Mechanism of thermal degradation of polypropylene and polyethylene, *ACS Polym Prepr* 1964;5:333-45.
15. Bailey W. J., Baccei L. J., Mechanisms for the thermal decomposition of polyethylene, *ACS Polymer Preparation* 1971;12:313-8.
16. Tsuchiya Y., Sumi K., Thermal decomposition products of polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 1968;6:415-24.
17. Tsuchiya Y., Sumi K., Thermal decomposition products of polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 1968;6:357-61.
18. Van Schooten J., Evenhuis J. K., Pyrolysis-hydrogenation-GLC of poly-olefins, *Polymer* 1965;6:343-60.
19. Van Schooten J., Evenhuis J. K., Pyrolysis-hydrogenation-GLC of alpha olefin copolymers, *Polymer* 1965;6:561-77.
20. Zweifel H., *Stabilization of Polymeric Materials*, Berlin: Springer, 1998.
21. Oakes W. G., Richards RB, The thermal degradation of ethylene polymers, *Journal of the American Chemical* 1949;2929-35.
22. Howard J. A., Schwalm W. J., Ingold K. U., Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation, VII, Reactivities of peroxy radicals toward hydrocarbons and hydroperoxides, *Advances in Chemistry series* 1968;75:6-23.
23. Howard J. A., Ingold K. U., Symonds M. S., Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation, VIII, The reactions of cumylperoxy radicals, *Canadian Journal of Chemistry* 1968;46: 1017-22.
24. Chirinos-Padrón A. J., Hernández P. H., Chávez E., Allen N. S., Vasiliou C., Depoortere M., Influences of unsaturation and metal impurities on the oxidative degradation of high density polyethylene, *European Polymer Journal* 1987;23:935-40.

25. Piiraja E. K., Lippmaa H. V., Low-temperature oxidation of unstabilized low-density polyethylene, *Acta Polymerica* 1985;36:196-9.
26. Russel G. A., Deuterium isotope effects in the autoxidation of aralkyl hydrocarbons, Mechanism of the interaction of peroxy radicals, *Journal of the American Chemical Society* 1957;79:3871-7.
27. Hoàng E. M., Allen N. S., Liauw C. M., Fontán E., Lafuente P., The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes: Part 2: Thermal oxidation in the melt state, *Polymer Degradation and Stability* 2006;91:1363-72.
28. Epacher E., Tolvéth J., Kröhnke C., Pukánszky B., Processing stability of high density polyethylene: effect of adsorbed and dissolved oxygen, *Polymer* 2000;41:8401-8.
29. Al-Malaika S., Peng X., Effect of structure of metallocene-LLDPE polymers on their oxidation during processing and their melt stabilisation, Abstracts 27th Polymer Degradation Discussion Group Meeting, Aston University, Birmingham, UK, 2007;14-5.
30. Pospíšil J., Mechanistic action of phenolic antioxidants in polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability* 1988;20:181-202.
31. Pospíšil J., Scott G., editor, *Developments in Polymer Stabilization*, Vol, 1, London: Applied Science Publishers, 1979;1.
32. Klein E., Lukaš V., Cibulková Z., On the energetics of phenol antioxidants activity, *Petroleum Coal* 2005;47:33-9.
33. Parrondo A., Allen N. S., Edge M. C., Liauw M., Fontán E., Corrales T., *Journal of Vinyl and Additive Technology* 2002;8:75-89.
34. Kriston I., Orbán-Mester Á., Nagy G., Staniek P., Földes E., Pukánszky B., Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part I: The role of phenolic and phosphorous antioxidants, *Polymer Degradation and Stability* 2009; 94:719-29.
35. Földes E., Lohmeijer J., Relationship between chemical structure and performance of primary antioxidants in PBD, *Polymer Degradation and Stability* 1999;66:31-9.
36. Drake W. O., Pauquet J.R., Zingg J., Zweifel H., *Polymer Degradation and Stability* 1993;34:174- 75.
37. Voigth W., Todesco R., *Polymer Degradation and Stability* 2002;77:397-402.
38. Pospíšil J., *Polymer Degradation and Stability* 1993;39:103-115.
39. Walling C., Rabinowitz R., The reaction of trialkyl phosphites with thiyl and alkoxy radicals, *Journal of the American Chemical Society* 1959;81:1243-9.

40. Schwetlick K., König T., Rüger C., Pionteck J., Habicher W. D., Chain-breaking antioxidant activity of phosphite esters, *Polymer Degradation and Stability* 1986;15:97–108.
41. Neri C., Costanzi S., Riva R. M., Farris R., Colombo R., *Polymer Degradation and Stability* 1995;49:65-69.
42. Bauer I., Habicher W. D., Korner S., Al-Malaika S., *Polymer Degradation and Stability* 1997;55:217-224.
43. Cote W. A., Koran Z., Day A. C, *Tappi* 1964;47:477-484.
44. Herbert S., *Handbook of Pulp*, Wiley-VCH, Weinheim 2006.
45. Sarkanen K. V, Ludwig C. H.: *Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions*, John Wiley & Sons, Inc, New York 1971.
46. Adler T., *Wood Science and Technology* 1977;11:69-218.
47. Pouteau C., Dole P., Cathala B., Averous L., Boquillon N., *Polymer Degradation and Stability* 2003;81:9-18.
48. Romhányi V., A kölcsönhatások szerepe termoplasztikus polimer/lignin keverékek tulajdonságainak meghatározásában, *szakdolgozat* 2012.
49. Sixta H., *Alkalinity of white and black liquor*, Lenzig AG, Lenzig 2004.
50. Lebo J. S., Gargulak J., McNally T., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons Inc, 2001;15:1-32.
51. Kun D., *Lignoszulfonátok jellemzése*, Diplomamunka, BME Budapest 2012.
52. Lora J. H. and co-workers, *ACS Symposium Series*, Washington DC, 1989;397:312.
53. Galbe M., Zacchi G., *Advances Biochemical Engineering/Biotechnology* 2007;108:41-65.
54. Vanessa U., Monseratt M., Maria P. V., *Comparative antioxidant and cytotoxic effects of lignins*, *Bioresurce Techonolgy*, 2008;99:6683-6687.
55. Levon K., Huhtala J., Malm B., and Lindberg J. J., *Improvement of the thermal stabilization of polyethylene with lignosuphonate* ; *Polymer* 1987;28:745-750.
56. Diaz S., *A lignin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben*, Diplomamunka, BME Budapest 2011.
57. Alexy P., Kosikova B., Podstránska G., *Polymer* 2000;41:4901–4908.
58. Pucciariello R., Villani V., Bonini C., D'Auria M., Vetere T., *Polymer* 2004;45;4159-4169.

59. Pouteau C., Dole P., Cathala B., Averous L., Boquillon N., *Polymer Degradation and Stability* 2003;81:9-18. García A., Toledano A., Andrés M. Á., Labidi J., *Process Biochem* 2010;45:935-940.
60. Sailaja R. R. N., Deepthi M. V., *Materials and Design* 2010;31:4369–4379.
61. Rees R. W., Vaughan D. J., *Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem*, 1965;6:287-295.
62. Chen J. C., Lee H. I., Visioli D., *Packaging presence: a soft and flexible, but scratch resistant ionomer*, *Plastics Engineering* 2011.
63. Gaylord N. G., Mehta R., *Journal of Applied Polymer Science* 1989;38:359–371,
64. Heinen W., Rosenmoller C. H., Wenzel C. B., de Groot HJM, Lugtenburg J, van Duin M, *Macromolecules* 1996;29:1151–1157.
65. Moad G., *Progress in Polymer Science* 1999;24:81.
66. Kriston I., Orbán-Mester Á., Nagy G., Staniek P., Földes E., Pukánszky B., *Melt stabilisation of Phillips type polyethylene, Part II: Correlation between additive consumption and polymer properties. Polymer Degradation and Stability* 2009;94:1448-56.