

# Természetes antioxidánsal módosított halloysit nanocső stabilizáló hatásának vizsgálata polietilénben

**Kocsis Kálmán**\* okleveles vegyészmérnök, **Polyák Péter**\* doktorandusz, **Hári József**\*\*,\*\* egyetemi tanársegéd, **Janecka Tünde**\*\*\* termék-fejlesztőmérnök, **Dr. Földes Enikő**\*\*,\*\* professor emeritus, **Dr. Pukánszky Béla**\*\*,\*\* tanszékvezető egyetemi tanár

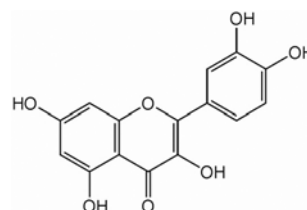
## 1. Bevezetés

A polietilén az egyik legnagyobb felhasználású tömegműanyag a világon. Széleskörű elterjedése kedvező tulajdonságainak köszönhető. Kiváló hő- és elektromos szigetelő, amorf részeinek üvegesedési hőmérséklete  $-80^{\circ}\text{C}$  körül van, ezért fagyállósága is kielégíti a mindennapi élet által támasztott követelményeket. Híg savak és lúgok oldatainak ellenáll, vegyszerállósága kitűnő. Vízfelvétele és gőzáteresztő képessége viszonylag kicsi. Gyakorlatilag bármilyen műanyag-feldolgozási eljárással alakítható. Fröccsöntéssel, extruzióval, film- és palackfűvással, hegesztéssel vagy rotációsöntéssel is állíthatnak elő belőle termékeket. A polietilénből készült termékek között megtalálhatók a zacskók, táskák, flakonok, nagyobb térfogatú – akár több köbméteres – üreges testek, dobozok, ládák, víz- és gázcsövek. Felhasználják kábel-szigetelésre és sokszor társított formában műszaki alkatrészek gyártásához is. Bár a polietilén termelése 2011-ben visszaesett az előző évhez viszonyítva, továbbra is a legnagyobb mennyiségben gyártott tömegműanyag hazánkban. A legnagyobb mennyiségű polietilént felhasználó ágazat a csomagolóipar.

Megfelelő stabilizálás nélkül azonban a polimerben degradációs folyamatok indulnak meg, amik a makroszkopikus tulajdonságok romlásához, végső soron a termék tönkremeneteléhez vezetnek. Bár az egyes felhasználási területek egymástól nagymértékben eltérő összetételű stabilizátor csomagok adagolását teszik szükségessé, a polimer feldolgozása során fellépő hőterhelés, nyírás és az oxigén jelenléte okozta degradációt minden esetben el kell kerülni. Erre a célra leggyakrabban egy fenolos és egy foszfit antioxidáns kombinációját alkalmazzák. A műanyagipar a szintetikus antioxidánsok széles skáláját hosszú idő óta használja, azonban a fenolszármazékok bomlástermékeinek az emberi szervezetre gyakorolt hatásaival kapcsolatban komoly aggályok merültek fel az elmúlt évtizedben [1]. Mivel a legtöbb kérdés máig nem került megválaszolásra, a kutatók egyre

több figyelmet fordítanak a természetes antioxidánsok hatásának tanulmányozására szintetikus polimerekben.

Számos, eltérő kémiai szerkezetű vegyületet felhasználtak laboratóriumi méretekben a polimerek feldolgozási stabilizálására. Az  $\alpha$ -tokoferol (E-vitamin) [2–5] vagy a kurkumin [6] hatékony antioxidánsnak bizonyult, és a lignin esetében is találtak stabilizáló hatásra utaló jeleket [7]. A telítetlen kötést tartalmazó különböző természetes olajoktól és a  $\beta$ -karotintól pedig alkil-gyök megkötő képességet várnak a kutatók. Bár a legtöbb esetben az egyes vegyületek vagy vegyület családok stabilizáló hatása bizonyítható, sokszor a szintetikus adalékokkal szemben alul teljesítenek, vagy az alkalmazásukkal járó feldolgozási problémák (inhomogenitás, kiválás, elszíneződés stb.) korlátozzák felhasználásukat. Egy másik természetes antioxidánsról, a kvercetinről (1. ábra) a közelmúltban bebizonyították, hogy hatékonysága a polietilén stabilizálásában összemérhető, vagy esetenként meg is haladja némelyik ipari gyakorlatban alkalmazott stabilizátorét [8]. Ez a flavonoidok családjába tartozó vegyület sok növényben is megtalálható, főként gyümölcsökben, zöldségekben, levelekben és magvakban fordul elő. Az emberi test életfunkcióira különösen jó hatással van, gyulladáscsökkentő és megvédi a szervezetet a káros oxidatív hatásoktól. A polietilén degradációja során keletkező hosszú láncú elágazások kialakulását már 50 ppm mennyiségben is megakadályozza, de magas olvadáspontja és korlátozott oldhatósága miatt nagyobb koncentrációnál (1000 ppm) kristályos formában kiválik a mátrixból [8]. Emellett erőteljes sárga színe is akadá-



1. ábra. A kvercetin molekula szerkezeti képlete

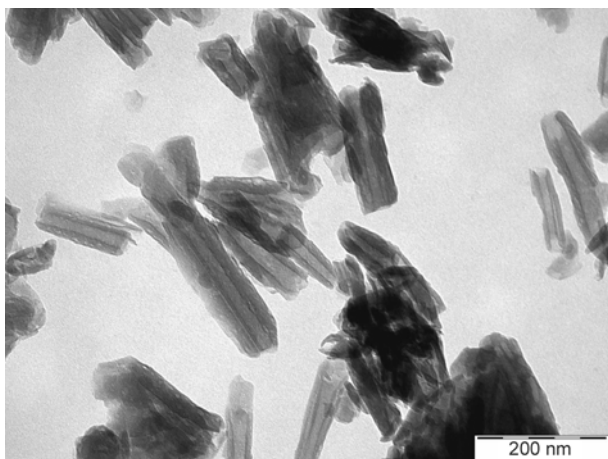
\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

\*\*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

\*\*\*Tiszai Vegyi Kombinát Nyrt.

lyozhatja ipari alkalmazását. A probléma egyik megoldása egy olyan szilárd hordozó lehet, amelynek felületén adszorbeálódva aktív marad az antioxidáns, de lehetőséget teremt a homogénebb diszperzió elérésére, és időben elnyújtott hatóanyag leadásra is képes.

Szervetlen hordozóanyagként nanoméretű halloysit ásványt tanulmányoztunk, amely szerkezetét tekintve 1:1 típusú, dioktaéderes rétegásvány, a kandit-ásvány-csoport tagja [9]. Kémiai összetétele és szerkezete a kaolinéhoz hasonlít, összegképletük azonos  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . A természetben is nagy mennyiségben fordul elő, főbb lelőhelyei Észak-Amerika, Kína, Új-Zéland, Franciaország, Belgium [10]. A keletkezési körülmények és a geológiai előfordulás sokszínűségéből kifolyólag három eltérő morfológiát is megkülönböztethetünk: csőszerű, gömbszerű, illetve lemez. Ezek közül a cső a leggyakoribb, ami egyedi halloysit lemezek spirális felcsavarodásával jön létre (2. ábra). Attól függően, hogy a felcsavarodás tengelye melyik kristálytani-tengellyel esik egybe, ~25 és ~50 nm a létrejövő csövek elméleti minimális átmérője [9]. A csövek külső átmérője és hossza széles határok között változik. Tipikusan 30–50 nm-es külső átmérőről és 100–3000 nm-es hosszról olvashatunk [10, 11]. Az egyedülálló tulajdonságaira tekintettel (csöves szerkezet, nagy alakú tényező, jelentős pórustérfogat, felületi hidroxil csoportok kis sűrűsége) felmerült alkalmazásának lehetősége polimer nanokompozitokban és hatóanyag hordozóként.



2. ábra. Halloysit nanocsövek (transzmissziós elektronmikroszkópos felvétel)

Feltételezéseink szerint, ha a kvercetin a halloysit nanocsövek (HNT) belsejében is adszorbeálható, akkor elkerülhető az oldhatóságnál nagyobb mennyiségű antioxidáns kiválása a polimerben, és nagyobb stabilizátor tartalom esetén akár elnyújtott, szabályozott leadás is megvalósítható. Emellett az is elképzelhető, hogy hordozó alkalmazásával csökkenthető a kvercetin erőteljes, sárgára színező hatása. Hipotézisünk ellenőrzéséhez részletesen

tanulmányoztuk a halloysit ásvány szerkezetét, és vizsgáltuk a kvercetin adszorpcióját az ásványi csövek felületén. Megállapítottuk, hogy a halloysit nanocsövek képesek megkötni az antioxidáns a belső felületükön is. Ez lehetőséget teremthet az antioxidáns időben elnyújtott leadására. Jelen munkánkban – korábbi adszorpciós kísérleteink eredményeire alapozva – meghatározott mennyiségű kvercetint tartalmazó halloysitet (Q-HNT) állítottunk elő, majd ezt polietilénbe kevertük, és különböző módszerrel vizsgáltuk feldolgozási-stabilizáló hatását.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Felhasznált anyagok, mintakészítés, vizsgálati módszerek

Adszorpciós előkísérleteink eredménye alapján, az 1,5 m/m% kvercetin tartalmú halloysit port választottuk a stabilizáló hatás vizsgálatához. A bekeverésekhez elegendő Q-HNT előállítását 10 g/cm<sup>3</sup>-es etanolos halloysit (*Dragonite-XR*, APPLIED MINERALS) szuszpenzióban végeztük, amibe bemértük a szükséges mennyiségű kvercetint (SIGMA-ALDRICH) is. A szuszpenziót mágneses keverővel homogenizáltuk. Az adszorpciós idő letelte után a szuszpenziók etanol tartalmát rotadesztillálással eltávolítottuk, és a kapott por mintát egy éjszakára 40°C-os vákuumszáritó szekrénybe helyeztük, az etanol nyomok eltávolítása céljából.

Mátrix polimerként *Tipelin FS 471* típusú (TVK NYRT.) adalékmentes etilén/1-hexén kopolimer port vizsgáltunk. A felületkezelt halloysit adalék mennyiségét úgy választottuk meg, hogy a kvercetin koncentrációja 50 ppm legyen a polietilén tömegére vonatkoztatva. Feldolgozási stabilizátorként 1000 ppm foszfonit típusú antioxidáns (*Hostanox P-EPQ*, CLARIANT) kevertünk a polimerhez. Összehasonlításként vizsgáltuk az adalékmentes polimert, valamint a kvercetin és a halloysit hatását külön-külön. Az egyes minták jelölését és összetételét az 1. táblázat foglalja magába. A polietilén port az adalékokkal HENSCHEL típusú porkeverőben homogenizáltuk (500 l/min, 10 min), majd hatszori degradatív extrúzióval dolgoztuk fel, zsinórszerszámmal felszerelt RHEOMEX laboratóriumi egycsigás extruderrel (50 l/min fordulatszám, 260°C szerszám hőmérséklet). Minden egyes

1. táblázat.

### A vizsgált minták összetételei

Minta jelölése	PEPQ tartalom ppm	Kvercetin tartalom ppm	Halloysit tartalom $m_{\text{HNT}}/m_{\text{minta}}\%$	Kvercetin beviteli forma
FS 471	0	0	0	–
Q-HNT	1000	50	0,33	halloysiten adszorbeálva
Q	1000	50	0	kvercetin por
HNT	1000	0	0,33	–

2. táblázat.

## A minták jellemzésére alkalmazott módszerek és körülmények

Mérés típusa	Berendezés	Körülmények
Szakító vizsgálatok	Zwick Zmart Pro	50 mm-es befogás, 50 mm/min keresztfej sebesség, 5 párhuzamos
Színzés (sárgasági index, YI)	Hunter Lab ColorQuest 45/0	granulátumon, 3 párhuzamos
Maradék termooxidatív stabilitás (OIT)	Perkin Elmer DSC-2	granulátumon, 180°C, oxigén áram, 3 párhuzamos
Folyási index (MFI)	Göttfert MPS-D	granulátumon, 190°C, 2,16 kg terhelés, 5 párhuzamos

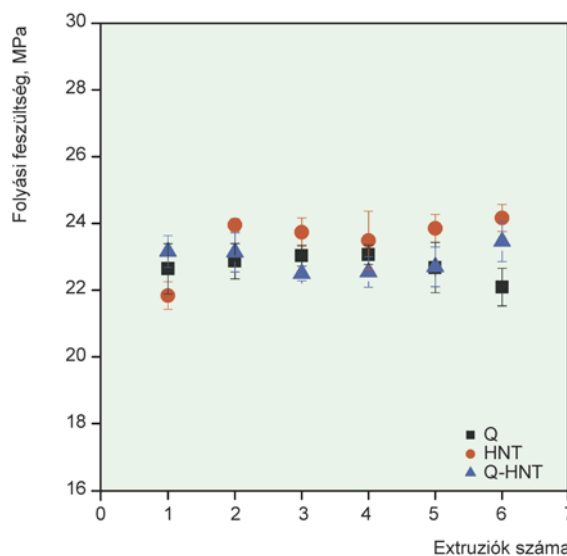
granulálási lépés után ~200 g mintát vettünk. A granulátumokból 1 mm vastag lapokat préseltünk FONTIJNE SR4 100 présen 190°C-on, majd szabványos próbatesteket vágunk ki szakítóvizsgálatokhoz.

A minták jellemzésére alkalmazott módszerek, a kísérleti berendezések típusa és a mérési körülmények a 2. táblázatban olvashatók.

## 3. Eredmények, értékelés

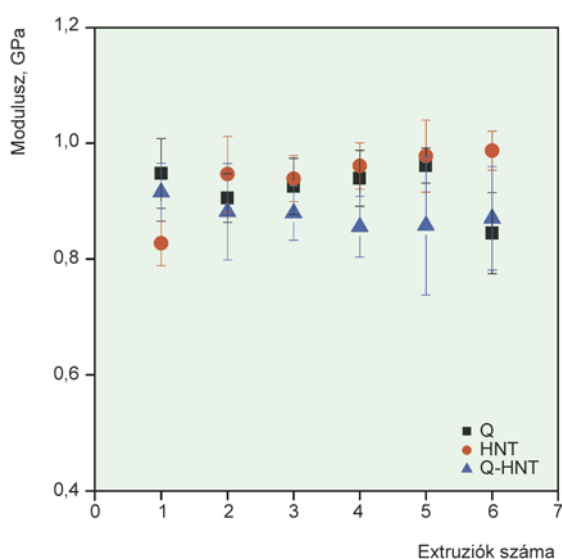
A szakítóvizsgálatok eredményeit a 3–5. ábrákon mutatjuk be. Megállapítható, hogy sem a stabilizálás módja sem az extrúziók számának növekedése nem befolyásolja jelentősen a mért paramétereket. Bár a csak kvercetint tartalmazó minta (Q) szakítószilárdságának átlaga csökken az 5. és 6. extrúzió után (5. ábra), de az értékek szórása igen nagy, ezért nem állapítható meg egyértelmű változás a többi mintához viszonyítva. Az alkalmazott kis mennyiségű (0,33 m/m%) HNT jelenléte nem eredményez merevség- vagy szilárdságnövekedést egyik minta esetében sem.

Folyásindex (MFI) méréssel a mátrix reológiai, molekulaszervezeti sajátosságainak változásai jól nyomon követhetők, és ezek szoros összefüggésben vannak a polimer degradációjának előrehaladásával. A vizsgált, PHILLIPS katalizátorral polimerizált polietilén jellemző degra-

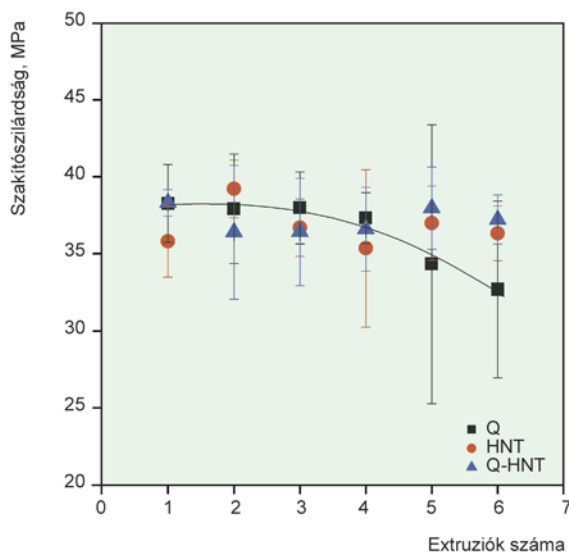


4. ábra. A folyási feszültség változása az extrúziók számának függvényében

dációs mechanizmusa a feldolgozás során: hosszúláncú elágazások és keresztkötések képződése, de bizonyos esetekben lánc-tördelődés is lejátszódhat. A keresztkötések megjelenésével a polimer viszkozitása nő, így folyóképessége, vagyis az MFI értéke csökken. A folyásindex

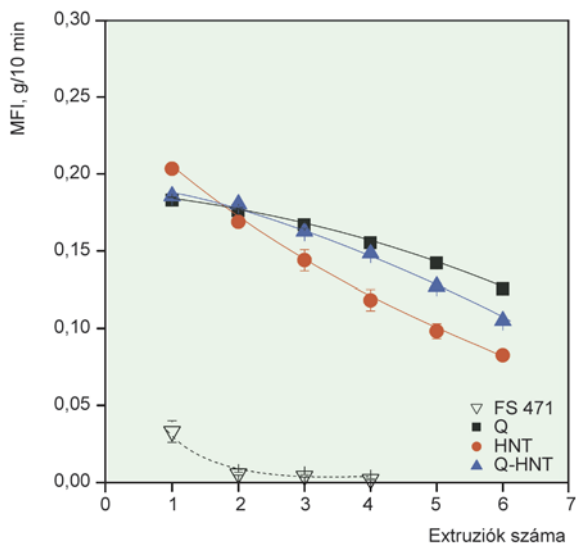


3. ábra. A modulusz változása az extrúziók számának függvényében



5. ábra. A szakítószilárdság változása az extrúziók számának függvényében

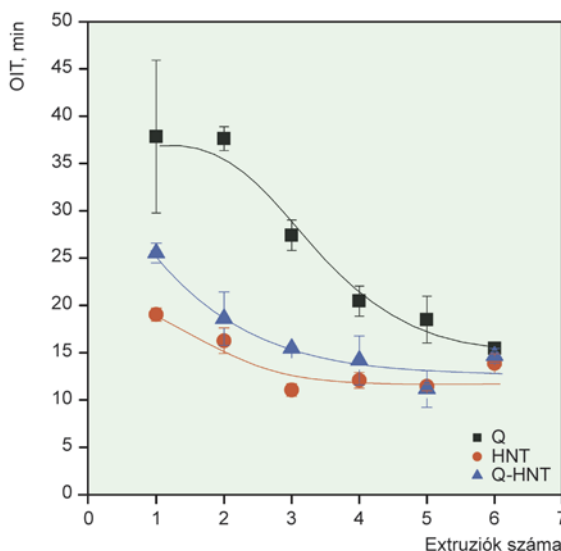
vizsgálat eredményei (6. ábra) azt mutatják, hogy a polimer por MFI értéke (0,3 g/10 min) drasztikusan lecsökken már az első extrúzió után, ha nem stabilizáljuk a polietilént, és az 5. extrúziót követően nem lehet megmérni a folyásindexet. Foszfónit feldolgozási stabilizátor jelenlétében lényegesen kisebb mértékben csökken a folyásindex mind az első, mind az ismételt extrúziókban. Az első extrúzió után nincs lényeges különbség a három adaléktartalmú minta folyásindexe között. A többszöri extrúzió során a HNT-t tartalmazó polimer folyásindexe csökken a legerősebben és a Q-t tartalmazó a legkevésbé. A kvercetin veszít egy keveset a feldolgozási stabilizálási hatékonyságából, ha adszorbeáljuk a halloysit felületén, de nincs különbség a Q és a Q-HNT adalékokat tartalmazó minták első három extrúzió után mért folyásindexe között.



6. ábra. A folyásindex változása az extrúziók számának függvényében

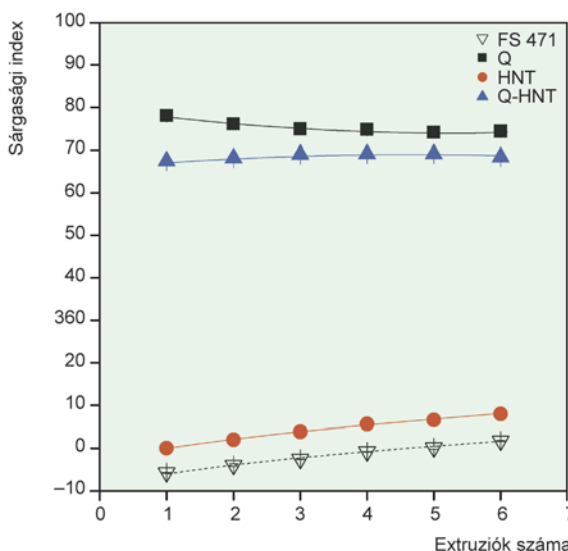
Az egyes minták maradék termooxidatív stabilitása között már jelentősebb eltérések figyelhetők meg (7. ábra). Az FS 471 stabilizálatlan minta értékei mérhetően kicsik voltak az alkalmazott mérési körülmények között. Korábbi kutatásaink szerint, a fenolos antioxidáns és a foszfortartalmú feldolgozási stabilizátor egyaránt hozzájárul a polietilén magas hőmérsékleten mért termooxidatív stabilitásához. Ezzel magyarázható, hogy a foszfónit és a halloysit tartalmazó mintáknak is értékelhető OIT értéke van. A kvercetin fenolos antioxidáns hatékonyan növeli a foszfónit termooxidatív stabilizáló hatását, amit a Q jelű adalékkal feldolgozott minta kezdeti nagy OIT értékei bizonyítanak. A nanocsövek felületén adszorbeálódott kvercetin csak korlátozott mértékben javítja a foszfónit hatását. A többszöri extrúzió során mindegyik minta OIT értéke csökken az extrúziók számának növekedésével, ami a stabilizátorok fokozatos el-

fogyásának következménye. Figyelemre méltó, hogy a kvercetinrel feldolgozott (Q) minta termooxidatív stabilitása nagyobb mértékben csökken, mint a másik kettőé. Ennek hatására a 6. extrúziót követően már mindhárom minta OIT értéke azonos.



7. ábra. A 180°C-on mért OIT értékek változása az extrúziók számának függvényében

A sárgasági index mérés célja kettős volt. Egyrészt meghatározni a kvercetin színező hatását a polimerben, másrészt annak tanulmányozása, hogy halloysit hordozóra történő felvitellel csökkenthető-e az antioxidáns színező hatása. A mért sárgasági index értékeket a 8. ábra szemlélteti. Míg a halloysit csak kismértékben színezi a polimert, a kvercetin már 50 ppm koncentrációban jelen-



8. ábra. A sárgasági index értékek változása az extrúziók számának függvényében

tősen megnöveli a sárgasági indexet. A halloysit hordozó alkalmazása segít ugyan a kvercetin erőteljes színező hatásának csökkentésében, de az általunk készített mintákban ez a csökkenés csak kismértékű, amint az a 9. ábrán is látható.



9. ábra. A minták granulátumainak képe

#### 4. Összefoglalás

50 ppm kvercetin természetes antioxidáns degradatív extrúzió során mutatott stabilizáló hatékonyságát vizsgáltuk polietilénben, 1000 ppm foszfonsav stabilizátor mellett. A minták mechanikai tulajdonságaiban és folyásindexében nincs jelentősebb különbség aközött, hogy a kvercetint közvetlenül (Q) vagy halloysit nanocsövekre adszorválva (Q-HNT) keverjük a polimerhez. Az adszorpció azonban valamelyest csökkenti a magas hőmérsékletű anitoxidáns aktivitást, ami a Q-HNT tartalmú minták csökkent maradék termooxidatív stabilitásában mutatkozik meg. Az általunk előállított 1,5 m<sub>Q</sub>/m<sub>HNT</sub>% kvercetin tartalmú Q-HNT alkalmazása csak kis mértékben csökkentette a polimer sárgaságát. Feltételezhető, hogy kisebb kvercetin tartalmú Q-HNT bekeverésével jobb eredmény érhető el a sárgasági index csökkentése terén, de ha a kvercetin nem deszorbeálódik a nanocsö-

vek belső felületéről és nem oldódik be a polimerbe, az alacsonyabb kvercetin tartalmú Q-HNT alkalmazása a maradék stabilitás további romlását eredményezheti. A bemutatott eredmények alapján további vizsgálatokra van szükség kisebb és nagyobb kvercetin koncentráció és más összetételű kvercetinrel kezelt halloysit esetén. A hosszú távú stabilitás meghatározására mesterséges öreget készítsük ki a mintákat.

*A szerzők köszönettel tartoznak Drotár Eszternek, az MTA TTK munkatársának az elektronmikroszkópos képek elkészítésében nyújtott segítségével, valamint Suba Péternek, a TVK NYRT. Petchem Innováció vezetőjének a szakmai támogatásáért. Köszönet az APPLIED MINERALS munkatársainak is a halloysit ásvány felajánlásáért, továbbá a TVK NYRT.-nek és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a pénzügyi támogatásáért (OTKA K 101124, 108934).*

#### Irodalomjegyzék

- [1] Brocca, D.; Arvin, E.; Mosbaek, H.: Water Res., 36, 3675–3680 (2002).
- [2] Al-Malaika, S.; Ashley, H.; Issenhuth, S.: J. Polym. Sci., A 32, 3099–3113 (1994).
- [3] Al-Malaika, S.; Goodwin, C.; Issenhuth, S.; Burdick, D.: Polym. Degrad. Stab., 64, 145–156 (1999).
- [4] Al-Malaika, S.; Issenhuth, S.: Polym. Degrad. Stab., 65, 143–151 (1999).
- [5] Al-Malaika, S.; Issenhuth, S.; Burdick, D.: Polym. Degrad. Stab., 73, 491–503 (2001).
- [6] Tátraaljai, D.; Kirschweng, B.; Kovács, J.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Eur. Polym. J., 49, 1196–1203 (2013).
- [7] Alexy, P.; Kosikova, B.; Podstranska, G.: Polymer, 41, 4901–4908 (2000).
- [8] Tátraaljai, D.; Földes, E.; Pukánszky, B.: Polym. Degrad. Stab., 102, 41–48 (2014).
- [9] Nemetz E.: Agyagásványok, Akadémiai kiadó, Budapest, 1973.
- [10] Joussein, E.; Petit, S.; Churchman, J.; Theng, B.; Righi, D.; Delvaux, D.: Clay Miner., 40, 383–426 (2005).
- [11] Du, M.; Guob, B.; Jiab, D.: Polym. Int., 59, 574–582 (2010).